

Skript zur Vorlesung

Gruppentheorie

7. Oktober 2019

Prof. Dr. habil. Wolf Gero Schmidt

Universität Paderborn
Lehrstuhl für Theoretische Materialphysik

Gesetzt in L^AT_EX von
Adriana Bocchini

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen	1
1.1 Gruppen	1
1.1.1 Transformationsgruppen	3
1.2 Konkretisierung von Gruppen	6
1.3 Direktes Produkt von Gruppen, Klassen	10
1.3.1 Klassenstruktur der Produktgruppe	16
1.4 Punktgruppen	17
1.4.1 Systematische Bestimmung der Punktgruppe	24
1.4.2 Kristallklassen	26
2 Darstellung von Gruppen	30
2.1 Worum geht es?	30
2.2 Vektorräume und Operatoren	33
2.2.1 Lineare Operatoren	33
2.3 Darstellung einer Gruppe	35
2.4 Beispiele von Darstellungen	38
2.5 Invariante Unterräume	44
2.6 Irreduzibilität	45
2.7 Äquivalente Darstellungen	48
2.7.1 Anwendungen der Schurschen Lemmata	53
2.8 Der Charakter von Darstellungen	57
2.9 Reduktion von Darstellungen	62
2.9.1 Anwendung: Molekülorbitale	63
2.9.2 Wie viele inäquivalente irreduzible Darstellungen gibt es?	67
2.9.3 Anwendung: Symmetrie von Molekülschwingungen	72
2.10 Das direkte Produkt zweier Darstellungen	76
2.10.1 Anwendung: Berechnung von Matrixelementen	79

Kapitel 1

Grundlagen

1.1 Gruppen

Betrachten Menge G von endlich vielen oder unendlich vielen Elementen G_a, G_b, G_c, \dots in der eine Zusammensetzungsregel definiert ist, die jedem geordneten Paar $G_i, G_j \in G$ eindeutig ein Element $G_k = G_i * G_j \in G$ zuordnet. Im Allgemeinen gilt $G_i * G_j \neq G_j * G_i$.

Bsp. 1.1. Menge der natürlichen Zahlen mit der Multiplikation.

Bsp. 1.2. Menge der reellen Zahlen > 0 mit der Multiplikation.

Bsp. 1.3. Menge der ganzen Zahlen $\dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$ mit der Subtraktion.

Bsp. 1.4. Menge aller Drehungen der Ebene, die ein reguläres Sechseck in sich selbst überführen. Zusammensetzungsregel: Hintereinanderausführung von z Drehungen.
6 Elemente: $a, a^2, a^3, a^4, a^5, a^6$.

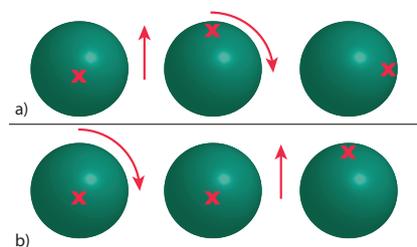
||

$e \dots$ Einheitselement oder Identität

Bsp. 1.5. Menge aller Drehungen des Raumes, die eine Kugel invariant lassen.

→ kontinuierliche Menge;

→ Reihenfolge wichtig:



Def. 1.1. Eine Menge G von Elementen mit einer Zusammensetzungsregel, die jedem geordneten Paar $a * b$ von Elementen dieser Menge eindeutig ein Element $c = a * b$ von G zuordnet, heißt Gruppe, wenn folgendes gilt:

- i) Es existiert ein Einselement $e \in G$ mit $s * e = e * s = s, \forall s \in G$;
- ii) Zu jedem $s \in G$ existiert ein Inverses $s^{-1} \in G$ mit $s * s^{-1} = s^{-1} * s = e, \forall s \in G$;
- iii) Die Zusammensetzungsregel ist assoziativ, d.h. $(a * b) * c = a * (b * c) \equiv a * b * c, \forall a, b, c \in G$ (Abarbeitung von rechts nach links).

Bem. 1.1.

- Die Gesamtzahl g von Elementen der Gruppe G (wenn endlich) heißt Ordnung der Gruppe;
- $(a * b)^{-1} = b^{-1} * a^{-1}$, da:
 $(a * b)^{-1} * (a * b) = e = b^{-1} * a^{-1} * a * b$;
- Betrachte die Mengen von oben:

Bsp. 1.1 $e = 1$
 kein Inverses $\frac{1}{a} \in G$
 assoziativ $\left. \vphantom{\frac{1}{a}} \right\} \Rightarrow$ keine Gruppe;

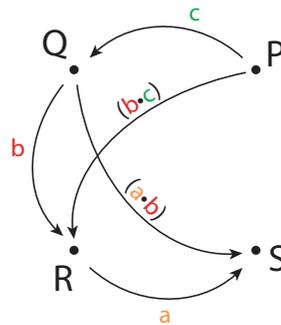
Bsp. 1.2 $e = 1$
 $s^{-1} = \frac{1}{s} \in G$
 assoziativ $\left. \vphantom{\frac{1}{s}} \right\} \Rightarrow$ Gruppe;

Bsp. 1.3 Es existiert kein Einselement, $e - s \neq s - e$
 Es existiert kein inverses Element
 Ist nicht assoziativ, $(a - b) - c \neq a - (b - c)$ $\left. \vphantom{(a - b)} \right\} \Rightarrow$ keine Gruppe;

Bsp. 1.4 $e =$ Drehung um 0°
 $s = a^k \Rightarrow s^{-1} = a^{6-k}$
 assoziativ $\left. \vphantom{a^k} \right\} \Rightarrow$ Gruppe;

Bsp. 1.5 $e = \text{Drehung um } 0^\circ$
 s^{-1} existiert
 Assoziativ?
 Betrachte Transformation auf Kugeloberfläche:
 Ablesen $a * b * c = (a * b) * c = a * (b * c)$

} \Rightarrow Gruppe;



Def. 1.2. Eine Teilmenge einer Gruppe G heißt Untergruppe H , falls ihre Elemente unter der Zusammensetzungsregel von G wieder eine Gruppe bilden.

Bsp. 1.6. In der additiven Gruppe der ganzen Zahlen $\dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$ bilden die geraden Zahlen eine Untergruppe, die ungeraden nicht:

$$G : e = 0, \quad 0 + s = s + 0 = s$$

$$s^{-1} = -s, \quad s * s^{-1} = s^{-1} * s = -s + s = 0 = e$$

$$\left. \begin{array}{l} G_1: \text{gerade Zahlen, } e = 0 \\ G_2: \text{ungerade Zahlen, } \nexists e \end{array} \right\} G = G_1 + G_2$$

1.1.1 Transformationsgruppen

Def. 1.3. Eine Transformation ist eine eindeutige Abbildung $f(x)$ einer Menge W auf sich.

Bem. 1.2.

- eindeutig heißt: $x \neq y \Rightarrow f(x) \neq f(y)$;
- Abbildung f heißt auf, falls gilt: $\forall b \in W \exists a$ mit $f(a) = b$.

Die Menge aller Transformationen mit der Vorschrift $f * g(x) = f(g(x)) \forall x \in W$ bildet eine Gruppe, die sogenannte volle Transformationsgruppe von W . Klar denn:

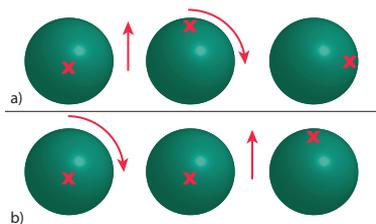
- (i) $\exists e$: identische Abbildung $x = x$;
- (ii) \exists Inverses Element: f^{-1} ;
- (iii) Assoziativ: $(f * g) * h(x) = f(g(h(x)))$.

Untergruppen der vollen Transformationsgruppe von W heißen Transformationsgruppen. Alle Symmetrietransformationen eines Körpers bilden eine Transformationsgruppe, d.h. speziell die Bsp. 1.4 und Bsp. 1.5 von oben; dabei umfaßt W alle Punkte der Ebene bzw. des Raumes.

Def. 1.4. Eine Gruppe heißt Abelsch oder kommutativ, wenn $\forall a, b \in G: a * b = b * a$

Bem. 1.3.

- Bsp. 1.2 und 1.4 sind Abelsch;
- Bsp. 5 nicht:



Def. 1.5. Eine Gruppe G heißt zyklisch, wenn sie ausschließlich aus Potenzen a^k eines Elements a besteht. a heißt erzeugendes Element, k ist die Periode der Gruppe falls $a^k = e$.

Bem. 1.4. Bsp. 1.4 ist eine zyklische Gruppe.

Def. 1.6. Ein Satz von Elementen einer Gruppe G , bei dem sich jedes Element von G als Produkt von endlich vielen Elementen dieses Satzes oder dessen Inversen geschrieben werden kann, heißt Erzeugendensystem.

Bem. 1.5.

- Im Allgemeinen nicht eindeutig bestimmt;
- Für das Bsp. 1.5 bilden Drehungen um 2 Koordinatenachsen ein Erzeugendensystem.

1.2 Konkretisierung von Gruppen

Betrachten N Objekte bezeichnet mit $1, 2, \dots, N$. Die Gruppe G aller Permutationen von den N Objekten heißt symmetrische Gruppe S_N ; deren Ordnung ist $N!$.

Bsp. 1.7. Symmetrische Gruppe S_3 von 3 Objekten $1, 2, 3$ ($g = 6$):

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} 1 \ 2 \ 3 \\ e = \downarrow \\ 1 \ 2 \ 3 \end{array} &
 \begin{array}{c} 1 \ 2 \ 3 \\ a = \downarrow \\ 2 \ 3 \ 1 \end{array} &
 \begin{array}{c} 1 \ 2 \ 3 \\ b = \downarrow \\ 3 \ 1 \ 2 \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c} 1 \ 2 \ 3 \\ c = \downarrow \\ 1 \ 3 \ 2 \end{array} &
 \begin{array}{c} 1 \ 2 \ 3 \\ d = \downarrow \\ 3 \ 2 \ 1 \end{array} &
 \begin{array}{c} 1 \ 2 \ 3 \\ f = \downarrow \\ 2 \ 1 \ 3 \end{array}
 \end{array}$$

Bem. 1.6. Anordnung unwichtig, permutieren Elemente und nicht Plätze!

$a: (1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 1)$

Offensichtlich gilt:

$$\begin{array}{c}
 1 \ 2 \ 3 \\
 a \downarrow \\
 b = a^2 : \ 2 \ 3 \ 1 \\
 a \downarrow \\
 3 \ 1 \ 2
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} 1 \ 2 \ 3 \\ a \downarrow \\ 2 \ 3 \ 1 \\ c \downarrow \\ 3 \ 2 \ 1 \end{array} &
 = c * a = d = b * c = &
 \begin{array}{c} 1 \ 2 \ 3 \\ c \downarrow \\ 1 \ 3 \ 2 \\ b \downarrow \\ 3 \ 2 \ 1 \end{array}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} 1 \ 2 \ 3 \\ b \downarrow \\ 3 \ 1 \ 2 \\ c \downarrow \\ 2 \ 1 \ 3 \end{array} &
 = c * b = f = a * c = &
 \begin{array}{c} 1 \ 2 \ 3 \\ c \downarrow \\ 1 \ 3 \ 2 \\ a \downarrow \\ 2 \ 1 \ 3 \end{array}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 & 1 & 2 & 3 \\
 & a \downarrow & & \\
 & 2 & 3 & 1 \\
 e = a^3 : a \downarrow & & & \\
 & 3 & 1 & 2 \\
 & a \downarrow & & \\
 & 1 & 2 & 3
 \end{array}$$

$c * a \neq a * c \Rightarrow G$ nicht Abelsch

Bem. 1.7.

- Untergruppen von S_N heißen Permutationsgruppen;
- $\{e, a, b\}$ bilden zyklische Untergruppe.

Gruppentafel:

Tabelle aller Produkte aus je zwei Elementen, beschreibt abstrakte Struktur der Gruppe.
 Hier für Bsp. 1.7: S_3

	e	a	b	c	d	f
e	e	a	b	c	d	f
a	a	b	e	f	c	d
b	b	e	a	d	f	c
c	c	d	f	e	a	b
d	d	f	c	b	e	a
f	f	c	d	a	b	e
Inverses	e	b	a	c	d	f

Satz 1.1. Multipliziert man alle Elemente s einer Gruppe G mit einem festen Element $u \in G$ von links, so ist $s \rightarrow u * s$ eine dem Element u zugeordnete Permutation $P(u)$ der Gruppenelemente.

Beweis:

Alle Elemente $u * s$ sind paarweise verschieden, denn wäre $u * s = u * t$ für $s \neq t$ dann

$$\begin{array}{ccc} u^{-1} * u * s = s & & \\ \parallel & & \not\parallel \\ u^{-1} * u * t = t & & \end{array}$$

\Rightarrow jedem $u \in G$ ist eine der Permutationen $P(u)$ zugeordnet.

□

Bsp. 1.8.

$$c \cdot | \Rightarrow \begin{array}{cccccc} & e & a & b & c & d & f \\ c & c & d & f & e & a & b \end{array}$$

Satz 1.2. $P(b) * P(a) = P(b * a)$.

Beweis:

$$\begin{array}{ccc} & s & \\ P(a) = \downarrow & & \\ & a * s & \\ & s & a * s \\ P(b) = \downarrow & \cong \downarrow & \\ & b * s & b * (a * s) \\ & s & s \\ P(b) * P(a) = \downarrow & = \downarrow & = P(b * a) \\ & b * (a * s) & (b * a) * s \end{array}$$

□

Verallgemeinerung:

Wird jedem Element a einer beliebigen Gruppe G eine Transformation $T(a)$ so zugeordnet, daß $\forall a, b \in G$ gilt $T(b) * T(a) = T(b * a)$, so nennt man dies eine Konkretisierung von G .

Erweiterung auf zwei Gruppen G und G' :

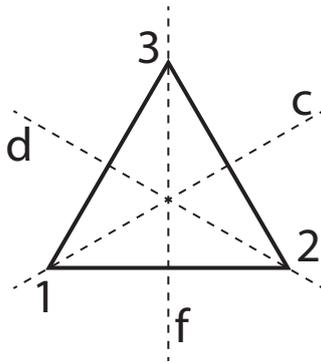
Sei jedem Element a einer Gruppe G ein Element a' einer Gruppe G' so zugeordnet, daß gilt

$$(b * a)' = b' * a'$$

heißt diese Abbildung Homomorphismus.

Ist die Abbildung eineindeutig, heißt sie Isomorphismus. Beide Gruppen haben dieselbe abstrakte Struktur.

Bsp. 1.9. Symmetrische Gruppe S_3 ist isomorph zu der Diedergruppe D_3 , der Gruppe der Kongruenzabbildungen eines gleichseitigen Dreiecks.



$a \rightarrow$ Drehung um 120° im Uhrzeigersinn;

$b = a^2 \rightarrow$ Drehung um 240° ;

$\left. \begin{array}{l} c \\ d \\ f \end{array} \right\} \rightarrow$ Spiegelungen an den jeweiligen Mittelsenkrechten.

1.3 Direktes Produkt von Gruppen, Klassen

Def. 1.7. H und K seien Untergruppen von G , deren Elemente vertauschen:

$$H_a * K_b = K_b * H_a \quad \forall H_a \in H, K_b \in K.$$

Ferner lasse sich jedes Element von G eindeutig als Produkt $K_a * H_b$ schreiben. Dann nennt man G das direkte Produkt von H und K und schreibt $G = K \times H$.

Bem. 1.8. Kann man G als direktes Produkt von H und K schreiben, kann man die Eigenschaften von G aus den Eigenschaften von H und K ableiten!

Z.B. Die Multiplikationstafel von G folgt aus denen von H und K :

$$(H_a * K_b) * (H_c * K_d) = (H_a * H_c) * (K_b * K_d)$$

Wird die Gruppenordnung g groß, werden die Gruppentafeln unhandlich \rightarrow Vereinfachung durch Betrachtung von „Klassen“ von Elementen mit ähnlichen Eigenschaften.

Def. 1.8. Ein Element a einer Gruppe G ist konjugiert zu $b \in G$, wenn es mindestens ein $s \in G$ gibt, sodaß

$$a = s * b * s^{-1}.$$

Satz 1.3. Sind b und c konjugiert zu a , dann sind b und c auch konjugiert zueinander.

Beweis:

$$1) \quad a = s * b * s^{-1}$$

$$2) \quad a = s' * c * s'^{-1}$$

$$\Rightarrow b = s^{-1} * a * s \stackrel{(2)}{=} s^{-1} * s' * c * s'^{-1} * s = \overbrace{(s^{-1} * s')}^{\tilde{s}} * c * \overbrace{(s'^{-1} * s)}^{\tilde{s}^{-1}}$$

□

Def. 1.9. Elemente einer Gruppe, die zueinander konjugiert sind, bilden eine Klasse.

Bem. 1.9.

(i) Kein Element einer Gruppe kann zu mehr als einer Klasse gehören.

Annahme: a sei in Klassen gebildet von b_i und c_i , d.h.

$$1) a = s * b_i * s^{-1}$$

$$2) a = s' * c_i * s'^{-1}$$

$$b_i = s^{-1} * a * s$$

$$\stackrel{(2)}{=} s^{-1} * s' * c_i * s'^{-1} * s$$

$$= (s^{-1} * s') * c_i * (s^{-1} * s')^{-1}$$

D.h. b_i und c_i gehören zur selben Klasse im Widerspruch zur Annahme!

(ii) e bildet eine Klasse für sich: $s * e * s^{-1} = e$;

(iii) Bei Abelschen Gruppen bildet jedes Element eine Klasse für sich:

$$s * b * s^{-1} = s * s^{-1} * b = b;$$

(iv) Bei endlichen Gruppen muß $a^n = e$ für ein endliches n gelten. Dann haben alle Elemente einer Klasse die gleiche Ordnung n :

Sei $a^n = e$ dann:

$$b = s * a * s^{-1}$$

$$b^n = (s * a * s^{-1})^n = s * a \underbrace{s^{-1} * s}_{e} * a * s^{-1} \dots s * a * s^{-1} = s * \underbrace{a^n}_e * s^{-1} = e.$$

□

(v) Sei H eine Untergruppe von G und $G_b \in G, \notin H$, dann bilden $G_b H_a G_b^{-1} \forall H_a \in H$ eine Untergruppe von G .

H und $G_b H_a G_b^{-1}$ sind konjugierte Untergruppen, jedes Element von $G_b H_a G_b^{-1}$ ist konjugiert zu einem Element von H .

Fallen bei einer Änderung von G_b alle konjugierten Untergruppen zusammen mit H , so heißt H ein Normalteiler von G oder eine normale Untergruppe von G .

⇒ Können Gruppen in separate Klassen C_p aufbrechen.

Bsp. 1.10. Rotationsgruppe R_3

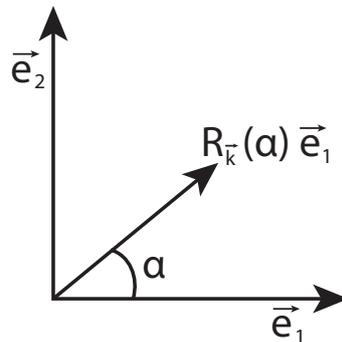
Elemente sind alle Drehungen im \mathbb{R}^3 . Betrachten Rotation um Winkel α um Drehachse $\mathbf{k} : R_{\mathbf{k}}(\alpha)$. Welche Elemente sind in der gleichen Klasse?

$$RR_{\mathbf{k}}(\alpha)R^{-1} = R_{\mathbf{k}'}(\alpha) \quad , \text{ mit } \mathbf{k}' = R\mathbf{k}$$

Beweis:

$$\begin{aligned} [RR_{\mathbf{k}}(\alpha)R^{-1}]\mathbf{k}' &= RR_{\mathbf{k}}(\alpha)\underbrace{R^{-1}R}_{\mathbb{I}}\mathbf{k} \\ &= RR_{\mathbf{k}}(\alpha)\mathbf{k} \\ &= R\mathbf{k} && \leftarrow \text{Rotation um } \mathbf{k} \text{ ändert } \mathbf{k} \text{ nicht} \\ &= \mathbf{k}' && \leftarrow [RR_{\mathbf{k}}(\alpha)R^{-1}] \text{ ändert } \mathbf{k}' \text{ nicht, d.h. ist Drehung um } \mathbf{k}' \end{aligned}$$

Noch zu zeigen: α ändert sich nicht. Betrachten $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2 \perp \mathbf{k}$:



$$R_{\mathbf{k}}(\alpha)\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_1 \cos \alpha + \mathbf{e}_2 \sin \alpha.$$

Beliebige Rotation R überführt Einheitsvektoren und Drehachsen \mathbf{k} :

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1 &\rightarrow \mathbf{e}'_1 = R\mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 &\rightarrow \mathbf{e}'_2 = R\mathbf{e}_2 \\ \mathbf{k} &\rightarrow \mathbf{k}' \end{aligned}$$

R ist orthogonale Transformation, d.h. $\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2 \perp \mathbf{k}'$

$$R_{\mathbf{k}'}(\alpha)\mathbf{e}'_1 = \mathbf{e}'_1 \cos \alpha + \mathbf{e}'_2 \sin \alpha \quad (*)$$

Andererseits:

$$\begin{aligned}
 [RR_{\mathbf{k}}(\alpha)R^{-1}]e'_1 &= RR_{\mathbf{k}}(\alpha)\underbrace{R^{-1}R}_{\mathbb{I}}e_1 \\
 &= RR_{\mathbf{k}}(\alpha)e_1 \\
 &= R(e_1 \cos \alpha + e_2 \sin \alpha) \\
 &= e'_1 \cos \alpha + e'_2 \sin \alpha \\
 &\stackrel{(*)}{=} R_{\mathbf{k}'}(\alpha)e'_1
 \end{aligned}$$

D.h. $RR_{\mathbf{k}}(\alpha)R^{-1}$ und $R_{\mathbf{k}'}(\alpha)$ drehen tatsächlich um den gleichen Winkel α .
 Es gibt immer eine Rotation R die \mathbf{k} in \mathbf{k}' überführt.
 \Rightarrow 2 Rotationen um denselben Winkel gehören in dieselbe Klasse, Rotationen um verschiedene Winkel gehören in verschiedene Klassen.

Bsp. 1.11. Symmetrische Gruppe S_3

Lässt sich in 3 Klassen aufbrechen:

(a) $C_1 = e;$

(b) $C_2 = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} = a, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} = b \right\}$

Permutation aller 3 Elemente, entsprechen Drehungen in der Ebene in der isomorphen Diedergruppe D_3 ;

(c) $C_3 = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} = f, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} = d, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = c \right\}$

Ein Element bleibt unverändert, entspricht Spiegelung in der isomorphen Diedergruppe D_3 .

Beweis:

(a) $ses^{-1} = e, e$ ist immer zu sich selbst konjugiert;

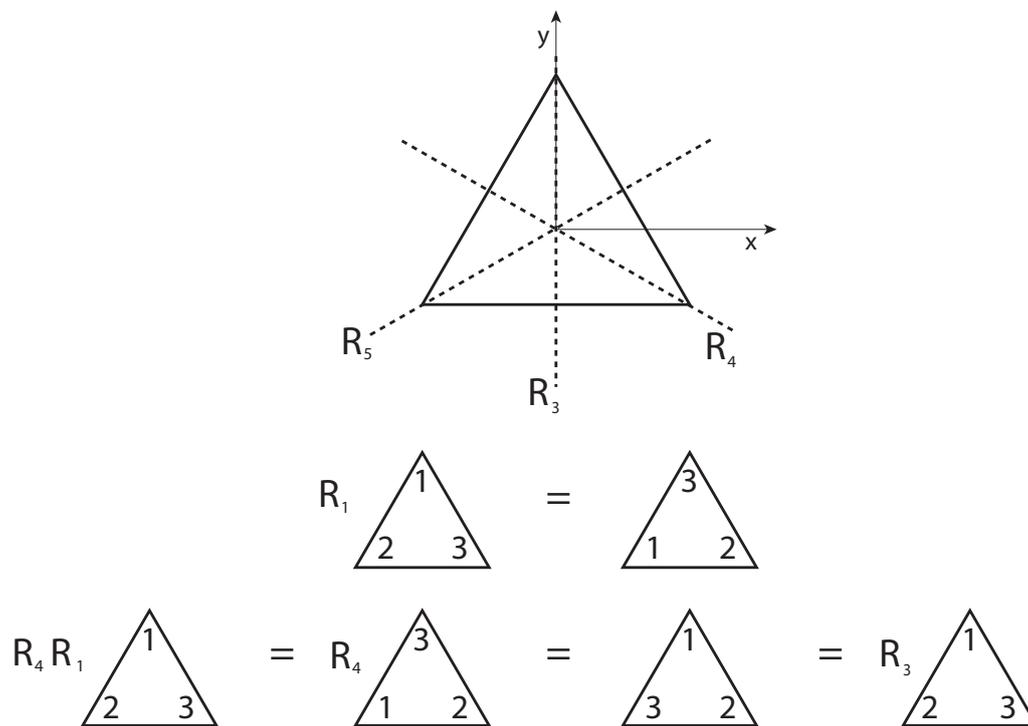
$$(b) \begin{array}{c} 1\ 2\ 3 \\ b^{-1} \downarrow \\ 2\ 3\ 1 \\ a \downarrow \\ 3\ 2\ 1 \\ b \downarrow \\ 2\ 3\ 1 \end{array} = a$$

$$\text{analog: } \left\{ \begin{array}{l} b^{-1} a b = a \\ c a c^{-1} = b \\ c^{-1} a c = b \\ d a d^{-1} = b \\ d^{-1} a d = b \\ f a f^{-1} = b \\ f^{-1} a f = b \end{array} \right.$$

D.h. b zu a konjugiert, d.h. a, b in einer Klasse;

$$(c) \left. \begin{array}{l} a c a^{-1} = d \\ b c b^{-1} = f \\ d c d^{-1} = f \\ f c f^{-1} = d \end{array} \right\} c, d, f \text{ in einer Klasse.}$$

Früher: Symmetrische Gruppe S_3 isomorph zur Diedergruppe D_3 :



$$D_3 = \{e, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5\};$$

$R_1 \dots$ Drehungen um $\frac{2}{3}\pi$ um die z -Achse;

$R_2 \dots$ Drehungen um $\frac{4}{3}\pi$ um die z -Achse;

$R_3, R_4, R_5 \dots$ Drehungen um π um jeweilige Achse.

Damit Gruppentafel:

	e	R₁	R₂	R₃	R₄	R₅
e	e	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
R₁	R ₁	R ₂	e	R ₄	R ₅	R ₃
R₂	R ₂	e	R ₁	R ₅	R ₃	R ₄
R₃	R ₃	R ₅	R ₄	e	R ₂	R ₁
R₄	R ₄	R ₃	R ₅	R ₁	e	R ₂
R₅	R ₅	R ₄	R ₃	R ₂	R ₁	e
Inverses	e	R ₂	R ₁	R ₃	R ₄	R ₅

$$\text{Klassen: } \begin{cases} C_1 = e \\ C_2 = \{R_3, R_4, R_5\} \\ C_3 = \{R_1, R_2\} \end{cases} \quad , \begin{cases} R_2 R_5 R_2^{-1} = R_3 = R_1 R_4 R_1^{-1} \\ R_2 = R_3 R_1 R_3^{-1} \end{cases}$$

Bsp. 1.12. $G = \{1, -1, i, -i\}$ mit Multiplikation

Gruppentafel:

	1	-1	i	-i
1	1	-1	i	-i
-1	-1	1	-i	i
i	i	-i	-1	1
-i	-i	i	1	-1

Zyklisch: $i, i^2 = -1, i^3 = -i, i^4 = 1, i^5 = i$

Abelsch: jedes Element bildet eine Klasse für sich.

Bsp. 1.13. $C_2 = \{e, C_2\}$ ($C_2 \dots$ Drehung um z -Achse um π)

	e	C_2
e	e	C_2
C_2	C_2	e

Bsp. 1.14. $S_2 = \{e, I\}$ ($I \dots$ Inversion jedes Vektors)

	e	I
e	e	I
I	I	e

C_2 und S_2 sind isomorph.

1.3.1 Klassenstruktur der Produktgruppe

Suchen Klasse für die direkte Produktgruppe $G = K \times H$.

Eine Klasse von $H \times K$ enthält alle Produkte $H_a K_b$, wobei H_a die Elemente einer Klasse von H sind und K_b die Elemente einer Klasse von K sind.

Beweis:

Seien $K_a H_b$ und $K_c H_d$ in der gleichen Klasse.

$\Rightarrow \exists K_e H_f$ mit:

$$(K_e H_f) (K_a H_b) (K_e H_f)^{-1} = K_c H_d$$

Elemente der Untergruppe einer Produktgruppe kommutieren:

$$\underbrace{K_e K_a K_e^{-1}}_{K_c} \underbrace{H_f H_b H_f^{-1}}_{H_d} = K_c H_d$$

$\Rightarrow K_a$ und K_c sind Elemente einer Klasse von K ;

H_b und H_d sind in einer Klasse von H .

□

1.4 Punktgruppen

Symmetrische Moleküle enthalten Symmetrieelemente wie z.B.:

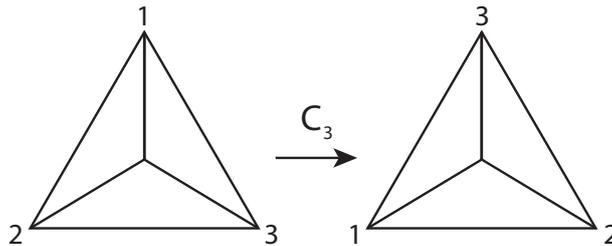
- Drehachsen
- Spiegelachsen
- Drehspiegelungen
- Inversionszentrum

die durch die entsprechenden Symmetrieeoperationen das Molekül mit sich selbst zur Deckung bringen.

Drehungen C_n :

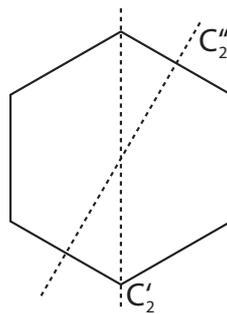
Gekennzeichnet durch Drehachse und Drehwinkel, C_n ist Drehung um Winkel $\frac{2\pi}{n}$, $n \dots$ Zähligkeit der Drehachse.

Bsp. 1.15. Pyramide



$C_3^2 = C_3 C_3 \dots$ Drehung um $\frac{4\pi}{3}$, $C_3^3 = e \dots$ identische Symmetrieeoperation

Bsp. 1.16. Sechseck



Hat sechszählige Drehachse,

Drehoperationen: $C_6, C_6^2 = C_3, C_6^3 = C_2, C_6^4, C_6^5, e.$

Darüber hinaus 6 zweizählige Drehachsen in der Ebene: C'_2 und C''_2 .

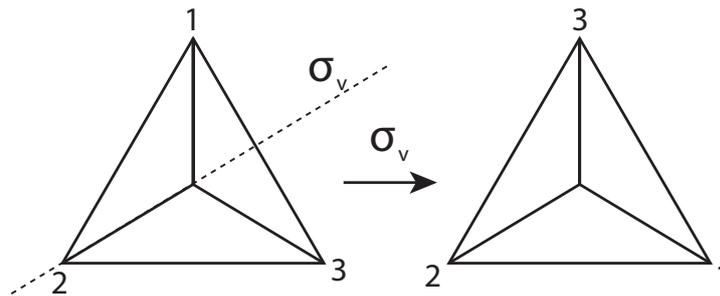
Infinitesimale Drehwinkel für $n \rightarrow \infty$, d.h. für lineare oder rotationssymmetrische Moleküle gilt C_∞ .

Die Drehachse mit der höchsten Zähligkeit heißt Referenzachse oder Hauptachse.

Spiegelung σ :

Körper kann Spiegelebene σ_v haben, diese enthält die Referenzachse, sowie Spiegelebene $\sigma_h \perp$ zur Referenzachse.

Bsp. 1.17. Pyramide hat 3 Spiegelebenen σ_v :

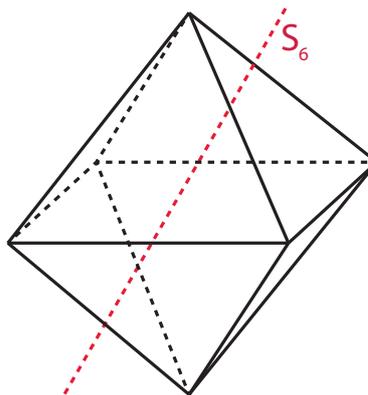


Drehungen und Spiegelungen werden auch als eigentliche Symmetrieeoperationen bezeichnet. Aus ihnen lassen sich weitere uneigentliche Symmetrieeoperationen zusammensetzen.

Drehspiegelungen S_n :

Uneigentliche Symmetrieeoperation bestehend aus einer Drehung um $\frac{2\pi}{n}$ und einer Spiegelung um einer Ebene \perp zur Drehachse. Die Teiloperationen C_n und σ einer Drehspiegelung können als Einzeloperationen existieren, müssen aber nicht.

Bsp. 1.18. Oktaeder



Es gibt keine zu S_6 kollineare Drehachse C_6 und auch keine Spiegelebene \perp dazu.

Inversion i :

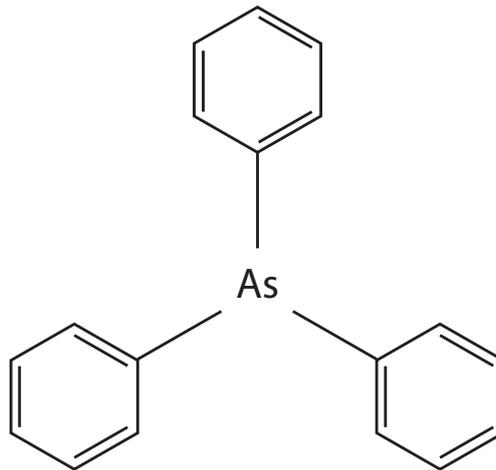
Inversion an einem Punkt entspricht der Drehspiegelung S_2 ; 2 Operationen $i, i^2 = e$.
 Die Menge der Symmetrieelemente für ein Molekül ist vollständig in dem Sinne, daß das Produkt zweier Symmetrieelemente wieder eine Symmetrieelemente ist.
 Die Menge enthält die identische Symmetrieelemente, zu jeder Symmetrieelemente existiert das Inverse und die Produktbildung ist assoziativ

⇒ Menge entspricht einer Gruppe.

Da bei allen Symmetrieelemente mindestens ein Punkt des Moleküls festbleibt, spricht man von der Punktgruppe des Moleküls. Die Vielfalt der Punktgruppen ist begrenzt. Es gibt folgende Punktgruppen:

C_n : Moleküle, die als einziges Symmetrieelement eine n -zählige Drehachse C_n haben. Solche Moleküle sind selten.

Bsp. 1.19. Triphenylarsin $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$



Nichtaxiale Gruppe C_1 ist in C_n enthalten, C_1 enthält nur die Einheitsoperation e .

S_{2n} : Hier fällt die n -zählige Drehachse mit einer $2n$ -zähligen Drehspiegelachse zusammen und es gibt kein weiteres Symmetrieelement. Besteht aus den Elementen:

$$\begin{array}{c}
 e, S_{2n}, S_{2n}^2, S_{2n}^3, \dots, S_{2n}^{2n-1} \\
 \parallel \\
 C_{2n}^2 \sigma^2 \\
 \parallel \\
 C_n
 \end{array}$$

Für ungerades n ist wegen

$$S_{2n}^n = C_{2n}^n \sigma^n = C_2 \sigma = i$$

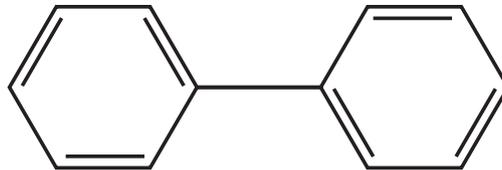
die Inversion enthalten.

Für $n = 1$ besteht die Gruppe nur aus e und i , sie wird dann C_i genannt.

D_n : Diedergruppe D_n , n -zählige Referenzachse C_n und n zweizählige Drehachsen $C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \dots, C_2^{(n)} \perp$ zur Referenzachse. D_n besteht aus $2n$ Elementen:

$$e, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, \dots, C_2^{(n)}$$

Bsp. 1.20. Diphenyl

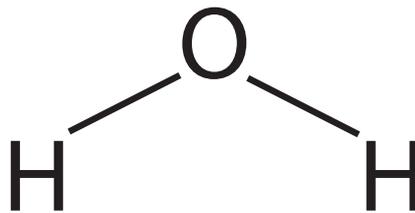


C_{nv} : n -zählige Drehachse und n Spiegelebenen, deren Schnittgerade diese Drehachse ist. Besteht aus $2n$ Elementen:

$$e, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, \sigma_v^{(1)}, \dots, \sigma_v^{(n)}$$

Punktgruppe der regulären n -seitigen Pyramide.

Bsp. 1.21. H_2O hat C_{2v}



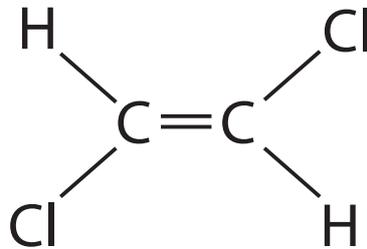
C_{nh} : n -zählige Drehachse und Spiegelebene $\sigma_h \perp$ dazu. Enthält die $2n$ Elemente:

$$e, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, \underbrace{e\sigma_h}_{=\sigma_h}, \underbrace{C_n\sigma_h}_{=S_n}, \dots$$

Spezialfall C_{1h} besteht nur aus e und σ_h , wird auch als C_s bezeichnet, enthält alle Moleküle, die lediglich eine Spiegelebene haben.

C_{nh} ist das direkte Produkt von C_n und C_s : $C_{nh} = C_n \times C_s$.

Bsp. 1.22. trans-1,2-Dichlorethan hat C_{2h} ($C_2 \perp$ Blatt)



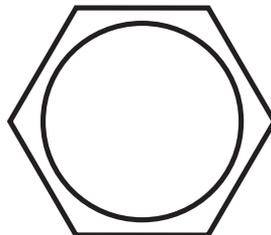
D_{nh} : Symmetrieelemente von D_n und Spiegelebene \perp zur Referenzachse, d.h. σ_h .

Gruppe D_{nh} enthält die $2n$ Elemente von D_n und alle Produkte dieser Elemente mit σ_h , d.h. $4n$ Elemente.

D_{nh} ist die Punktgruppe des regulären n -seitigen Prismas.

D_{nh} ist das direkte Produkt von D_n und C_s : $D_{nh} = D_n \times C_s$.

Bsp. 1.23. Benzen hat D_{6h}

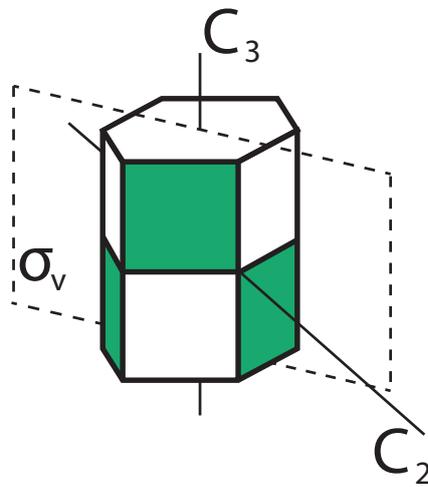


D_{nd} : Symmetrieelemente von D_n und n Spiegelebenen die die Referenzachse enthalten und die Winkel der n zweizähligen Drehachsen halbieren.

Für n ungerade:

D_{nd} ist das direkte Produkt von D_n und C_i : $D_{nd} = D_n \times C_i$.

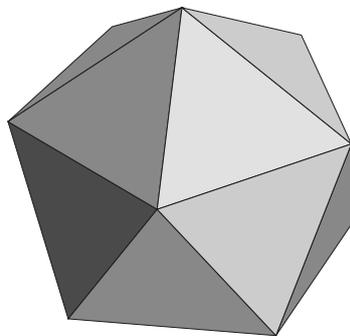
Geometrische Veranschaulichung für D_{3d} :



T_d : Tetraedergruppe enthält alle 24 Symmetrieoperationen, die ein reguläres Tetraeder¹ in sich überführen.

O_h : Oktaedergruppe² enthält alle 48 Symmetrieoperationen, die einen Würfel in sich überführen.

I_h : Ikosaedergruppe enthält alle 120 Symmetrieoperationen, die ein reguläres Ikosaeder³ in sich selbst überführen.



Tetraeder-, Oktaeder- und Ikosaedergruppe werden zusammenfassend als kubische Gruppen bezeichnet.

¹Tetraeder bestehen aus 4 gleichseitigen Dreiecken.

²Oktaeder bestehen aus 8 gleichseitigen Dreiecken.

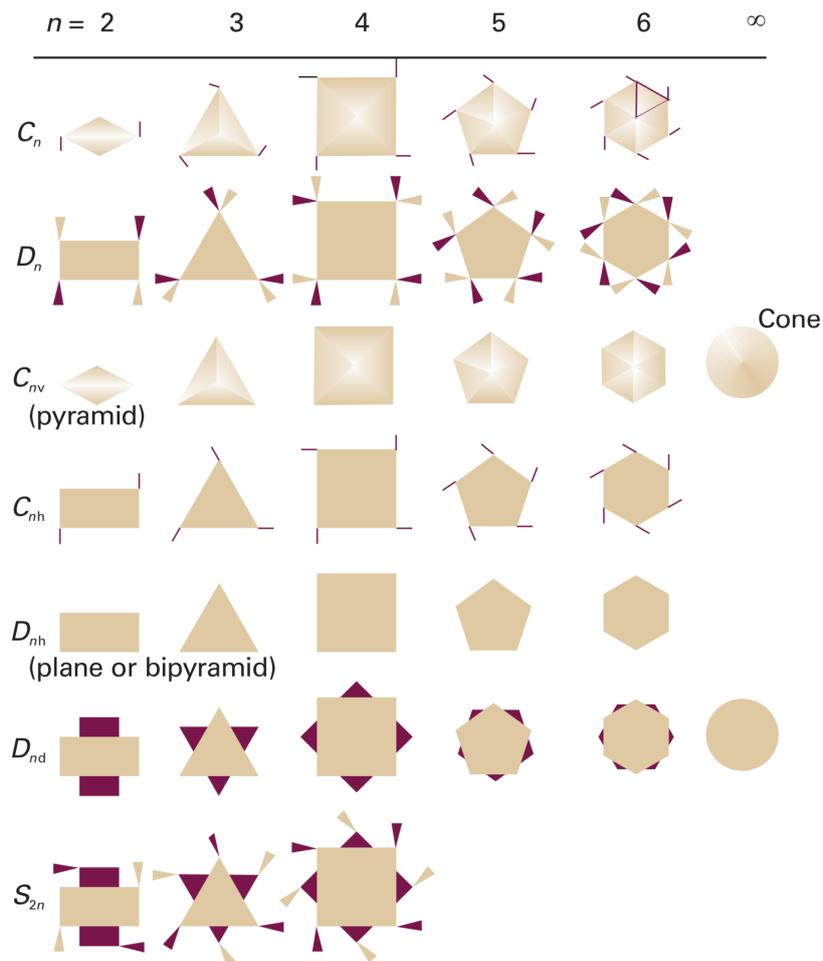
³Ikosaeder bestehen aus 20 gleichseitigen Dreiecken.

$C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$: Wenn bei C_{nv} und D_{nh} $n \rightarrow \infty$

\Rightarrow infinitesimale Drehwinkel möglich, d.h. können lineare Moleküle beschreiben.

Beispiele: $C_{\infty v}$: CO, NO;

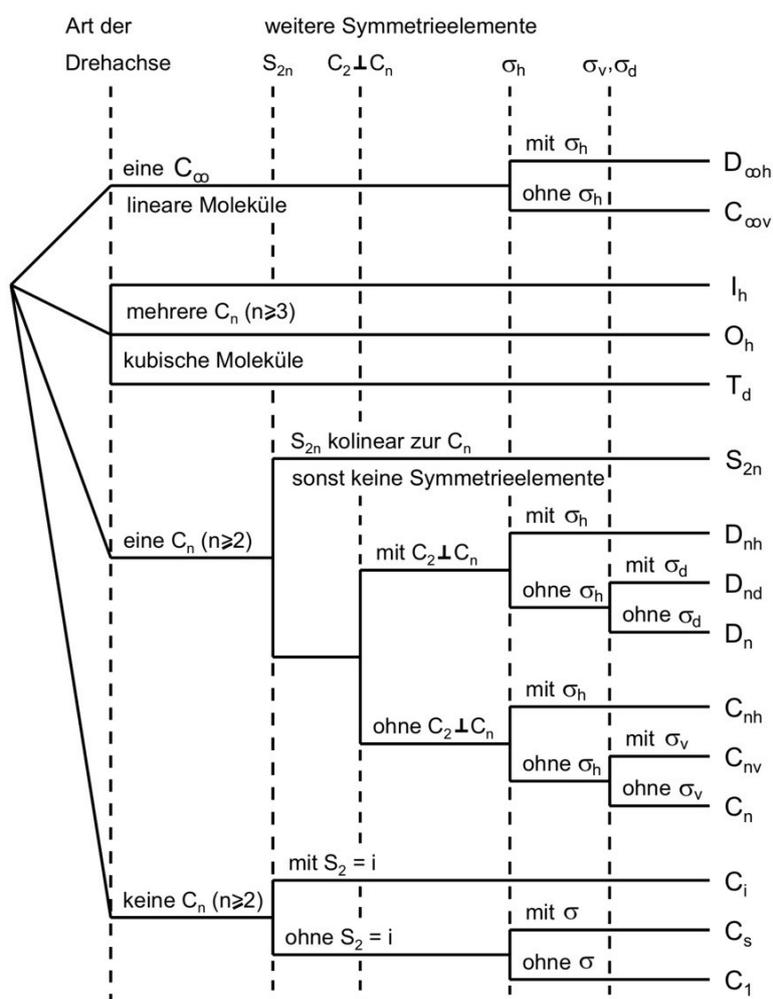
$D_{\infty h}$: CO₂, N₂.



[Aus: *Atkins' Physical Chemistry*, P. Atkins and J. de Paula, Oxford University Press, Auflage: 9, (2009)]

1.4.1 Systematische Bestimmung der Punktgruppe

Um die Punktgruppe eines Moleküls zu bestimmen, ist es nicht nötig, alle Symmetrieelemente bzw. Symmetrieeoperationen aufzusuchen, da sich die Symmetrieelemente zum Teil untereinander bedingen. Das folgt daraus, daß die Menge der Symmetrieelemente eine Gruppe bildet und demzufolge zu je zwei Symmetrieelementen auch deren Produkt eine Symmetrieelemente sein muß. Effektiv läßt sich das mithilfe eines Bestimmungsalgorithmus (Bild unten) durchführen.

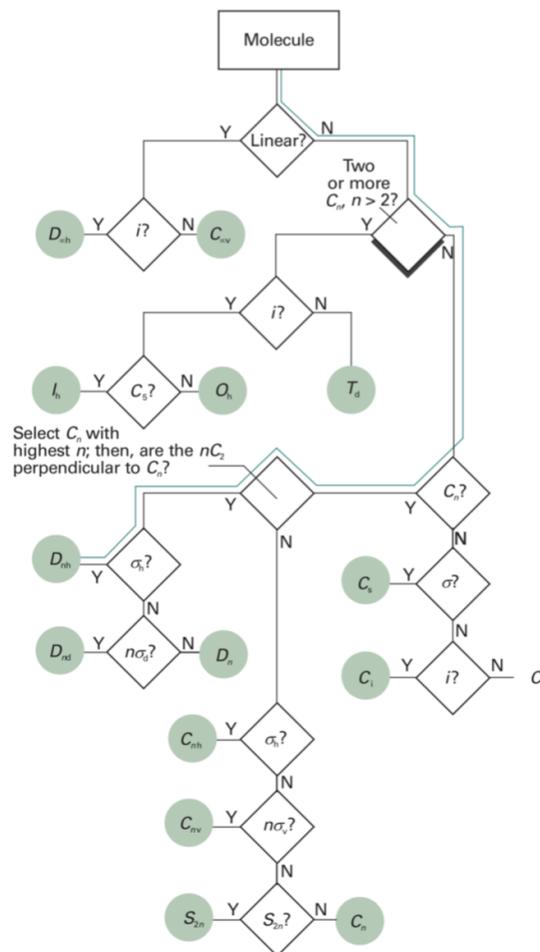


[Aus: *Quantentheorie der Moleküle*, J. Reinhold, Teubner Verlag, Auflage: 1994, (1994)]

Bei Anwendung des Algorithmus geht man in zwei Schritten vor. Im ersten Schritt bestimmt man Art und Anzahl der vorhandenen Drehachsen. Zunächst sucht man die Drehachse höchster Zähligkeit, die Referenzachse, auf; gibt es mehrere Achsen höchster

Zähligkeit, wird eine von ihnen willkürlich als Referenzachse festgelegt. Folgende Fälle können auftreten:

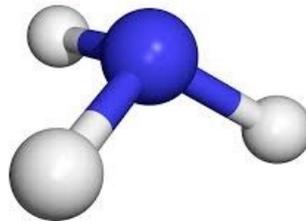
- Eine C_∞ ; das Molekül ist linear, die Punktgruppe ist $D_{\infty h}$ oder $C_{\infty v}$;
- Mehrere C_n mit $n \geq 3$; es liegt eine der kubischen Gruppen I_h , O_h oder T_d vor;
- Eine C_n mit $n \geq 3$ bzw. eine oder mehrere C_2 ; die Punktgruppe ist S_{2n} , D_{nh} , D_n , C_{nh} , oder C_n ;
- Keine C_n ($n \geq 2$); das Molekül gehört zu einer der nichtaxialen Gruppen C_i , C_s oder C_1 .



[Aus: *Atkins' Physical Chemistry*, P. Atkins and J. de Paula, Oxford University Press, Auflage: 9, (2009)]

Im zweiten Schritt werden - entsprechend den Verzweigungen des Algorithmus - eventuell vorhandene weitere Symmetrieelemente aufgesucht. Dadurch wird dann die Punktgruppe festgelegt.

Bsp. 1.24. NH_3 -Molekül



Es ist eine dreizählige Drehachse C_3 vorhanden.

Wir haben also zwischen den Gruppen S_{2n} , D_{nh} , D_{nd} , D_n , C_{nh} , C_{nv} und C_n zu unterscheiden. Dazu müssen weitere Symmetrieelemente aufgesucht werden.

Es gibt keine S_6 kollinear mit der Referenzachse C_3 und keine zweizähligen Drehachsen senkrecht zu dieser Achse.

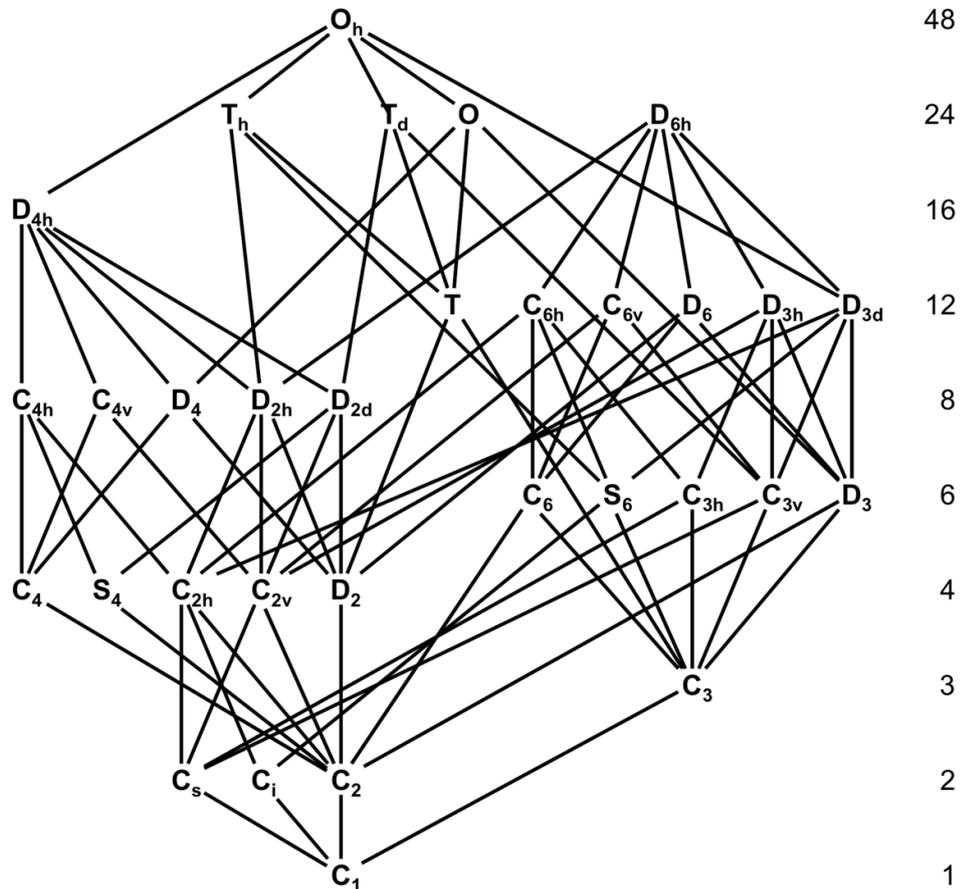
Die Punktgruppe ist also eine der C -Gruppen. Da keine σ_h , jedoch (drei) σ_v vorhanden sind, liegt die Punktgruppe C_{3v} vor.

Bem. 1.10. Äußerlich sehr verschiedene Moleküle können zur gleichen Punktgruppe gehören und damit gleiche Symmetrieeigenschaften haben. Die Bestimmung der Punktgruppe eines vorgegebenen Moleküls ist daher eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis vieler Moleküleigenschaften. Allein schon mit der Festlegung der Punktgruppe gewinnt man wichtige Informationen über manche Eigenschaften. Als Beispiel wählen wir die Frage nach der Existenz eines permanenten Dipolmoments. Das Dipolmoment ist eine vektorielle Größe; der Dipolvektor muß invariant gegenüber allen Symmetrieeoperationen sein, d.h. er muß in allen Symmetrieelementen des Moleküls liegen. Moleküle mit einem Inversionszentrum, einer Drehspiegelachse oder mehreren nichtkoaxialen Drehachsen scheiden deshalb aus; ein permanentes Dipolmoment haben nur Moleküle, die zu den Punktgruppen C_s , C_n oder C_{nv} gehören.

1.4.2 Kristallklassen

Bei Punktgruppen, die in Kristallen auftreten, können nur Symmetrieachsen der Zähligkeit 2, 3, 4 und 6 vorkommen. Die Untergruppenhierarchie der Punktgruppen O_h und D_{6h} (siehe Abb. unten) bilden damit die 32 als Kristallklassen auftretenden Punktgruppen in Kristallen. T und O sind diejenigen Untergruppen von T_d bzw. O_h , die nur die Drehungen enthalten. T_h ist das direkte Produkt aus T und C_i .

Gruppenordnung:



[Aus: *Quantentheorie der Moleküle*, J. Reinhold, Teubner Verlag, Auflage: 1994, (1994)]
 Beim Vergleich der Gruppenordnungen fällt auf, daß die Ordnungen der jeweiligen Untergruppe Teiler der Gruppenordnung sind. Das ist kein Zufall, sondern entspricht dem:

Satz 1.4. Satz von Lagrange:

Die Ordnung einer Untergruppe ist Teiler der Gruppenordnung.

Bem. 1.11. Eine Gruppe von Primzahlordnung kann keine nichttrivialen Untergruppen haben.

Die 32 Kristallklassen werden in 7 Kristallsysteme eingeteilt:

O_h - kubisches System mit 5 Kristallklassen, unten wird die Zahl der jeweiligen Drehachsen und Spiegelebenen angegeben

G	\mathcal{T}	\mathcal{T}_h	\mathcal{O}	\mathcal{T}_d	\mathcal{O}_h
c_2	3	4	6	0	6
c_3	4	4	4	4	4
c_4	0	0	3	3	3
Spiegelebenen	0	3	0	6	9
Inversionszentrum	0	1	0	0	1

D_{6h} - hexagonales System mit 7 Kristallklassen

G	\mathcal{C}_6	\mathcal{C}_{6h}	\mathcal{D}_6	\mathcal{D}_{6h}	\mathcal{C}_{6v}	\mathcal{D}_{3h}	\mathcal{C}_{3h}
c_2	0	0	6	6	0	3	0
c_3	0	0	0	0	0	0	1
c_6	1	1	1	1	1	1	0
Spiegelebenen	0	1	0	7	6	3	1
Inversionszentrum	0	1	0	1	0	0	0

D_{3h} - trigonales System mit 5 Kristallklassen

G	\mathcal{C}_3	\mathcal{C}_{3h}	\mathcal{D}_3	\mathcal{C}_{3v}	\mathcal{D}_{3d}
c_2	0	0	3	0	3
c_3	1	1	1	1	1
Spiegelebenen	0	1	0	3	3
Inversionszentrum	0	0	0	0	1

D_{4h} - tetragonales System mit 7 Kristallklassen

G	\mathcal{C}_4	\mathcal{S}_4	\mathcal{C}_{4h}	\mathcal{D}_4	\mathcal{C}_{4v}	\mathcal{D}_{2d}	\mathcal{D}_{4h}
c_2	0	0	0	4	0	2	4
c_4	1	0	1	1	1	1	1
s_4	0	1	0	0	0	0	0
Spiegelebenen	0	0	1	0	4	2	5
Inversionszentrum	0	0	0	0	0	0	1

D_{2h} - orthorhombisches System mit 3 Kristallklassen

G	D_2	C_{2v}	D_{2h}
c_2	3	1	3
Spiegelebenen	0	2	3
Inversionszentrum	0	1	1

C_{2h} - monoklines System mit 3 Kristallklassen

G	C_2	C_s	C_{2h}
c_2	1	0	1
Spiegelebenen	0	1	1
Inversionszentrum	0	0	1

S_2 - triklines System mit 2 Kristallklassen

G	C_1	C_i
Inversionszentrum	0	1

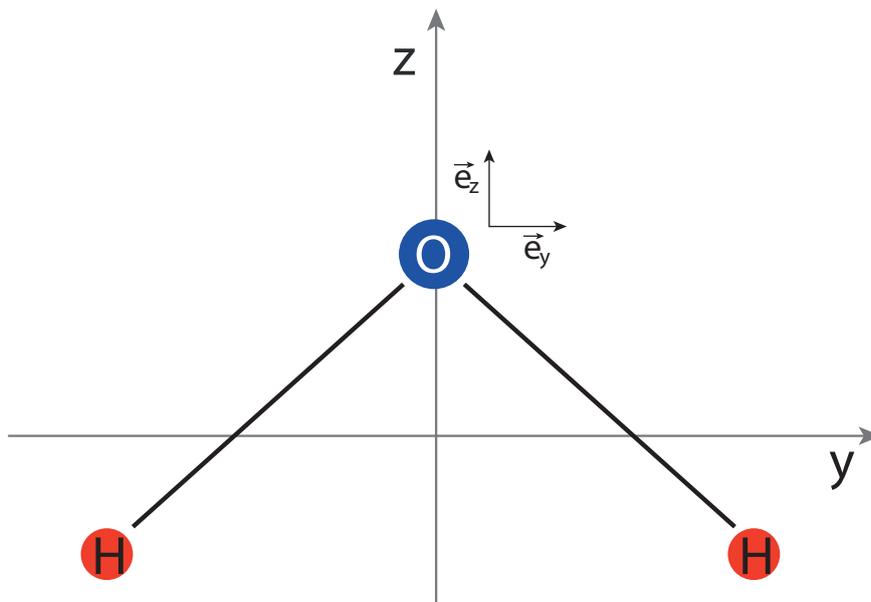
Bem. 1.12. Zur vollständigen Charakterisierung der Kristallsymmetrie muß nicht nur die Punktgruppe, sondern die Raumgruppe betrachtet werden.

Kapitel 2

Darstellung von Gruppen

2.1 Worum geht es?

Betrachten H_2O -Molekül mit C_{2v} -Symmetrie:



Wie wirken die 4 Symmetrieeoperationen $\underbrace{e, C_2, \sigma_v(xz), \sigma'_v(yz)}_R$ auf ein Basisobjekt?

Untersuchen zunächst e_y am Sauerstoff:

$$e'_y = R e_y$$

$$\begin{aligned}
 e: \mathbf{e}_y &\rightarrow \mathbf{e}'_y = \mathbf{e}_y \\
 C_2: \mathbf{e}_y &\rightarrow \mathbf{e}'_y = -\mathbf{e}_y \\
 \sigma_v(xz): \mathbf{e}_y &\rightarrow \mathbf{e}'_y = -\mathbf{e}_y \\
 \sigma'_v(yz): \mathbf{e}_y &\rightarrow \mathbf{e}'_y = \mathbf{e}_y
 \end{aligned}$$

D.h. die Wirkung besteht in der Multiplikation mit ± 1 ; schreiben:

$$\Gamma(e) = 1, \quad \Gamma(C_2) = -1, \quad \Gamma(\sigma_v(xz)) = -1, \quad \Gamma(\sigma'_v(yz)) = 1$$

Im Falle von \mathbf{e}_z werden die 4 Symmetrieoperatonen durch

$$\Gamma(e) = 1, \quad \Gamma(C_2) = 1, \quad \Gamma(\sigma_v(xz)) = 1, \quad \Gamma(\sigma'_v(yz)) = 1$$

dargestellt. Für \mathbf{e}_x gilt entsprechend:

$$\Gamma(e) = 1, \quad \Gamma(C_2) = -1, \quad \Gamma(\sigma_v(xz)) = 1, \quad \Gamma(\sigma'_v(yz)) = -1$$

Für das komplette Dreibein gilt entsprechend:

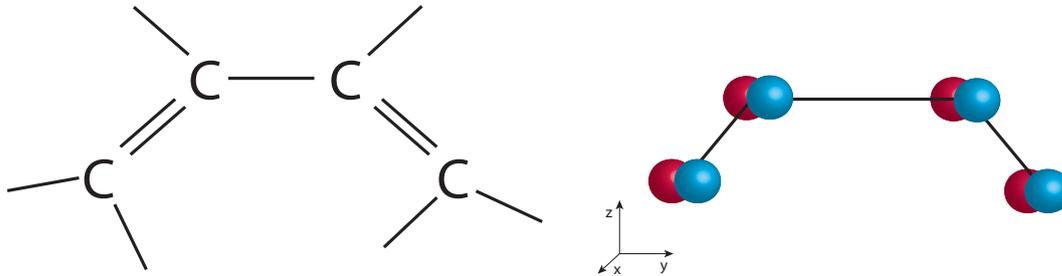
$$\begin{pmatrix} \mathbf{e}'_x \\ \mathbf{e}'_y \\ \mathbf{e}'_z \end{pmatrix} = \Gamma(R) \begin{pmatrix} \mathbf{e}_x \\ \mathbf{e}_y \\ \mathbf{e}_z \end{pmatrix}$$

mit:

$$\begin{aligned}
 \Gamma(e) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, & \Gamma(C_2) &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 \Gamma(\sigma_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, & \Gamma(\sigma'_v) &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Die Vielfalt der Objekte, deren Transformationsverhalten bzgl. einer Punktgruppe untersucht werden kann, ist unbegrenzt.

Betrachten z.B. das Transformationsverhalten der p_x -Orbitale der Kohlenstoffe des cis-Butadien:



$$\Gamma(e) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \Gamma(C_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \Gamma(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Basisobjekte können also nicht nur Vektoren sondern auch Funktionen, hier Orbitale, sein. Der Satz Γ von Matrizen $\Gamma(R)$, der die Symmetrieeoperationen R einer Punktgruppe bezüglich der Basisobjekten darstellt, bildet selbst eine Gruppe. Die jeweiligen Sätze von Matrizen werden als Darstellungen der Gruppe bezeichnet. Im Folgenden geben wir eine etwas formale Definition.

2.2 Vektorräume und Operatoren

- 1) $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_s, \dots$ bilden einen linearen Vektorraum, wenn mit $\mathbf{u}_1 \in L, \mathbf{u}_2 \in L$ auch $\mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2 \in L$ und $c\mathbf{u}_1 \in L$ ($c \in \mathbb{R}$ oder $c \in \mathbb{C}$) gilt;
- 2) $\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_p$ linear unabhängig, wenn $\sum_{k=1}^p c_k \mathbf{u}_k = 0 \Rightarrow c_k = 0 \quad \forall k$ gilt;
- 3) Dimension: Maximale Anzahl der linear unabhängigen Vektoren;
- 4) Basis $\{\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_s\}$ des Vektorraums: jeder Vektor \mathbf{u} läßt sich in der Form $\mathbf{u} = \sum_{i=1}^s u_i \mathbf{e}_i$ schreiben;
- 5) Definieren Skalarprodukt zwischen \mathbf{u}_1 und \mathbf{u}_2 indem wir jedem geordneten Paar $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2$ einer komplexen Zahl $(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ zuordnen mit:

$$\begin{aligned}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) &= (\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1)^* \\(\mathbf{u}_1, c\mathbf{u}_2) &= c(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \\(\mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3) &= (\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_3) + (\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3) \\(\mathbf{u}, \mathbf{u}) &\geq 0 \quad (= 0 \text{ nur für } \mathbf{u} = 0) \\(\mathbf{u}, \mathbf{u})^{\frac{1}{2}} &= \text{„Norm“}\end{aligned}$$

Wenn $(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = 0$, dann sind \mathbf{u}_1 und \mathbf{u}_2 orthogonal.

Basis mit $(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = \delta_{ij}$ heißt orthonormale Basis.

Bsp. 2.1.

- i) $\mathbf{u} \in \mathbb{R}^3, \mathbf{u} = \mathbf{r}$
 $(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2$
- ii) $\mathbf{u} = \Psi(x)$
 $(\Psi_1, \Psi_2) = \int_a^b \Psi_1^*(x) \Psi_2(x) dx$

2.2.1 Lineare Operatoren

- 1) Ein Operator \hat{T} ist eine Abbildung eines Vektors $\mathbf{u} \in L \rightarrow \mathbf{u}' = \hat{T}\mathbf{u}$ mit $\mathbf{u}' \in L$;
- 2) \hat{T} ist linear, falls

$$\begin{aligned}\hat{T}(\mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2) &= \hat{T}(\mathbf{u}_1) + \hat{T}(\mathbf{u}_2) && \forall \mathbf{u}_i \in L \\ \hat{T}(c\mathbf{u}) &= c\hat{T}\mathbf{u} && \forall c \in \mathbb{C}\end{aligned}$$

- 3) L_1 ist invarianter Unterraum, falls $\mathbf{u}_1 \in L_1 \Rightarrow \mathbf{u}' = \hat{T}\mathbf{u}_1 \in L_1$;

4) Adjungierter Operator zu \widehat{T} : \widehat{T}^\dagger definiert durch:

$$\left(\mathbf{u}, \widehat{T}^\dagger \mathbf{v}\right) = \left(\widehat{T} \mathbf{u}, \mathbf{v}\right) \quad \forall \mathbf{u}, \mathbf{v} \in L$$

Hermiteisch oder selbstadjungiert: $\widehat{T} = \widehat{T}^\dagger$

Unitärer Operator: $\widehat{T}^\dagger \widehat{T} = \widehat{\mathbb{I}}$ oder $\widehat{T}^\dagger = \widehat{T}^{-1}$

$$\left(\mathbf{u}', \mathbf{v}'\right) = \left(\widehat{T} \mathbf{u}, \widehat{T} \mathbf{v}\right) = \left(\mathbf{u}, \widehat{T}^\dagger \widehat{T} \mathbf{v}\right) = \left(\mathbf{u}, \mathbf{v}\right)$$

\Rightarrow formen die $\{\mathbf{e}_i\}$ eine orthonormale Basis, dann gilt das auch für die $\{\mathbf{e}'_i = \widehat{T} \mathbf{e}_i\}$

Müssen \mathbf{e}'_i in der Basis der \mathbf{e}_i darstellen können:

$$\mathbf{e}'_i = \widehat{T} \mathbf{e}_i = \sum_{j=1}^s \widehat{T}_{ji} \mathbf{e}_j \quad \leftarrow \text{Summation über linken Index}$$

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^s r_i \mathbf{e}_i$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}' = \widehat{T} \mathbf{r} &= \sum_{i=1}^s r_i \widehat{T} \mathbf{e}_i \\ &= \sum_{i=1}^s r_i \sum_{j=1}^s \widehat{T}_{ji} \mathbf{e}_j && \leftarrow \text{Summation über linken Index} \\ &= \sum_{j=1}^s \underbrace{\left(\sum_{i=1}^s \widehat{T}_{ji} r_i \right)}_{r'_j} \mathbf{e}_j && \leftarrow \text{Summation über rechten Index} \\ &= \sum_j r'_j \mathbf{e}_j \end{aligned}$$

2.3 Darstellung einer Gruppe

Def. 2.1. Es existiert ein Satz $\{\widehat{T}\}$ von linearen Operatoren $\widehat{T}(G_a)$ in einem Vektorraum L , der den Elementen $G_a \in G$ so entspricht, daß

$$\begin{aligned}\widehat{T}(G_a)\widehat{T}(G_b) &= \widehat{T}(G_aG_b) \\ \widehat{T}(e) &= \widehat{\mathbb{I}},\end{aligned}$$

dann wird dieser Satz von Operatoren eine Darstellung der Gruppe G im Vektorraum L genannt.

Bem. 2.1.

- Die Darstellung einer Gruppe G ist eine Abbildung der Elemente G_a auf die Operatoren $\widehat{T}(G_a)$ in L ;
- Wenn s die Dimension von L ist, dann heißt die Darstellung s -dimensional;
- Eine Darstellung heißt treu, wenn es eine eindeutige Beziehung zwischen den Operatoren $\widehat{T}(G_a)$ und den Gruppenelementen G_a gibt (Isomorphismus);
- Im Allgemeinen werden verschiedene Gruppenelemente durch denselben Operator dargestellt, extremes Beispiel ist die 1-Darstellung in der alle Gruppenelemente durch den $\widehat{\mathbb{I}}$ -Operator dargestellt werden;
- Häufig definiert man einen Operator durch die Wirkung einer Matrix auf eine Basis $\{e_1, e_2, \dots\}$ in L

$$\begin{aligned}e'_i &= \widehat{T}(G_a) e_i \\ &= \sum_j T_{ji}(G_a) e_j\end{aligned}$$

d.h. neuer Basisvektor wird nach alter Basis entwickelt;

- Der Satz von Matrizen $\widehat{T}(G_a)$ mit den Matrixelement $T_{ij}(G_a)$ bildet eine Matrixdarstellung der Gruppe mit der Eigenschaft

$$\begin{aligned}\widehat{T}(G_a)\widehat{T}(G_b) &= \widehat{T}(G_a G_b) \\ \widehat{T}(G_a)\widehat{T}(G_b)\mathbf{e}_i &= \sum_j T(G_a)T_{ji}(G_b)\mathbf{e}_j \\ &= \sum_j \sum_k T_{ji}(G_b)T_{kj}(G_a)\mathbf{e}_k\end{aligned}$$

weil:

$$\begin{aligned}T\mathbf{e}_i &= \begin{pmatrix} T_{11} & \dots & T_{1s} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ T_{s1} & \dots & T_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{1i} \\ T_{2i} \\ \vdots \\ T_{si} \end{pmatrix} \\ &= T_{1i} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} + T_{2i} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} + \dots\end{aligned}$$

Andererseits gilt analog:

$$T(G_a G_b)\mathbf{e}_i = \sum_k T_{ki}(G_a G_b)\mathbf{e}_k$$

$$\Rightarrow T_{ki}(G_a G_b) = \sum_j T_{kj}(G_a)T_{ji}(G_b)$$

Wie finden wir die Matrixelemente?

$$\begin{aligned}T_{ki}(G_a) &= (\mathbf{e}_k, \widehat{T}(G_a)\mathbf{e}_i) \\ &= \left(\mathbf{e}_k, \sum_j T_{ji}(G_a)\mathbf{e}_j \right) \\ &= \sum_j T_{ji}(G_a) \underbrace{(\mathbf{e}_k, \mathbf{e}_j)}_{\delta_{kj}} \\ &= T_{ki}\end{aligned}$$

Basis transformiert sich nach $\mathbf{e}'_i = \sum_j T_{ji} \mathbf{e}_j$.

Wie transformiert der Vektor?

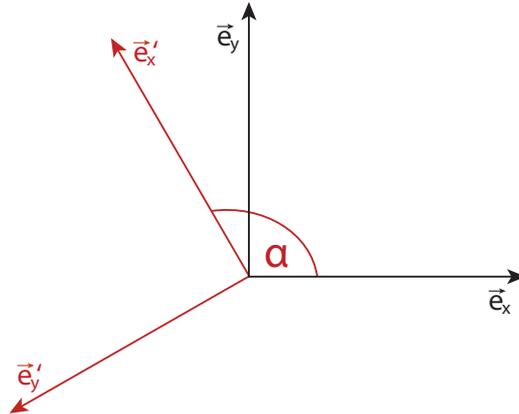
$$\begin{aligned} \mathbf{u}' &= \widehat{T} \mathbf{u} = \sum_i u_i \widehat{T} \mathbf{e}_i \\ &= \sum_i u_i \sum_j T_{ji} \mathbf{e}_j \\ &= \sum_j \left(\sum_i T_{ji} u_i \right) \mathbf{e}_j \\ &= \sum_j u'_j \mathbf{e}_j \end{aligned}$$

$$\text{mit } u'_j = \sum_i T_{ji} u_i$$

2.4 Beispiele von Darstellungen

A) Diedergruppe D_3

$R_1 \dots$ Rotation in xy -Ebene um $\alpha = \frac{2\pi}{3}$



$e_z \perp$ Blatt

$$\begin{aligned}\widehat{T}(R_1) e_x &= e'_x = e_x \cos \alpha + e_y \sin \alpha \\ &= -\frac{1}{2} e_x + \sqrt{\frac{3}{4}} e_y\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\widehat{T}(R_1) e_y &= e'_y = -e_x \sin \alpha + e_y \cos \alpha \\ &= -\sqrt{\frac{3}{4}} e_x - \frac{1}{2} e_y\end{aligned}$$

$$\widehat{T}(R_1) e_z = e'_z = e_z$$

Damit:

$$\widehat{T}(R_1) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Achtung: T_{ij} -Anordnung, aber $e'_i = \sum_j T_{ji} e_j$.

Fassen die Matrix in $\widehat{T}(R_1)$ in Blöcken zusammen:

$$\widehat{T}(R_1) = \begin{pmatrix} T^{(3)} & 0 \\ 0 & T^{(2)} \end{pmatrix} \text{ mit } T^{(3)} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, T^{(2)} = 1$$

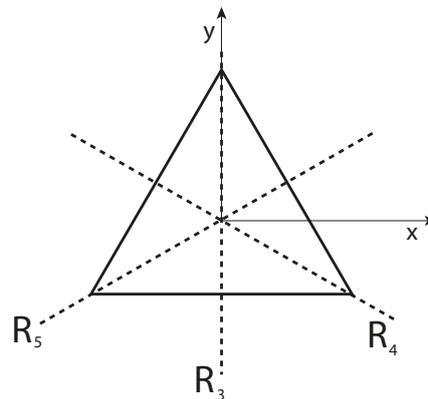
analog erhalten wir die anderen Gruppenelemente.

$R_2 \dots$ Rotation in xy -Ebene um $\alpha = \frac{4\pi}{3}$

$$\widehat{T}(R_2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$R_3 \dots$ Rotation um y -Achse um π

$$\widehat{T}(R_3) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



$$\widehat{T}(R_4) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \widehat{T}(R_5) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \widehat{T}(e) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Die treue Darstellung ist nicht die einzige Darstellung der Gruppe. Wenn wir nur den 1d-Vektorraum des e_z - Vektors benutzen, erzeugen wir eine 1d-Darstellung $T^{(2)}$ der Gruppe D_3 :

$$T^{(2)}(R_1) = 1, \quad T^{(2)}(R_2) = 1, \quad T^{(2)}(R_3) = -1$$

$$T^{(2)}(R_4) = -1, \quad T^{(2)}(R_5) = -1, \quad T^{(2)}(e) = 1$$

$T^{(2)}$ ist verschieden von der trivialen 1d-Darstellung $T^{(1)}(R_i) = T^{(1)}(e) = 1 \forall i$.

B) Gruppe R_2

Alle Rotationen um z -Achse mit $\alpha \in [0, 2\pi]$

$$\widehat{T}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Es gilt $\widehat{T}(\alpha)\widehat{T}(\beta) = \widehat{T}(\alpha + \beta)$

[Wegen $\cos(\alpha + \beta) = \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta$]

C) Darstellung im Funktionsraum

Bis jetzt Vektorraum L 3d, können aber auch Darstellung von Gruppen haben, die mehr als 3 Dimensionen haben

⇒ Müssen zwischen Operatoren im Ortsraum \widehat{T}_r und Operatoren im Funktionsraum L unterscheiden
 → \widehat{T}_ψ

Definieren Darstellung \widehat{T}_ψ in L

$$\widehat{T}_\psi(G_a)\psi(\mathbf{r}) = \psi\left(\widehat{T}_r(G_a^{-1})\mathbf{r}\right) =: \psi\left(\widehat{G}_a^{-1}\mathbf{r}\right)$$

Wobei wir \widehat{G}_a^{-1} als $\widehat{T}_r(G_a^{-1})$ definiert haben.

Ist $\widehat{T}(G_a)$ eine Darstellung?

Definieren

$$(*) \psi'(\mathbf{r}) = \psi(G_b^{-1}\mathbf{r})$$

Es gilt:

$$\begin{aligned}
 \widehat{T}(G_a) \widehat{T}(G_b) \psi(\mathbf{r}) &= \widehat{T}(G_a) \psi(G_b^{-1} \mathbf{r}) \\
 &\stackrel{(*)}{=} T(G_a) \psi'(\mathbf{r}) \\
 &= \psi(G_b^{-1} G_a^{-1} \mathbf{r}) \\
 &= \psi((G_a G_b)^{-1} \mathbf{r}) \\
 &= T(G_a G_b) \psi(\mathbf{r})
 \end{aligned}$$

D.h. $\widehat{T}(G_a)$ ist Darstellung!

Matrixdarstellung im Funktionsraum:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{e}_i &:= \psi_i(\mathbf{r}) \\
 \widehat{T}(G_a) \psi_i(\mathbf{r}) &= \psi_i(G_a^{-1} \mathbf{r}) \\
 &= \psi'_i(\mathbf{r}) \\
 &= \underbrace{\sum_j T_{ji}(G_a) \psi_j(\mathbf{r})}_{\downarrow}
 \end{aligned}$$

(Entwicklungskoeffizienten vgl. Kap. 2.3)

Bsp. 2.2. Darstellung von D_3 im Funktionsraum aufgespannt aus $x^2, y^2, z^2, yz, zx, xy$ d.h.

$$\begin{array}{ll}
 \psi_1 = x^2 = (\mathbf{e}_x, \mathbf{r})^2 & \psi_4 = yz = (\mathbf{e}_y, \mathbf{r})(\mathbf{e}_z, \mathbf{r}) \\
 \psi_2 = y^2 = (\mathbf{e}_y, \mathbf{r})^2 & \psi_5 = zx = (\mathbf{e}_z, \mathbf{r})(\mathbf{e}_x, \mathbf{r}) \\
 \psi_3 = z^2 = (\mathbf{e}_z, \mathbf{r})^2 & \psi_6 = xy = (\mathbf{e}_x, \mathbf{r})(\mathbf{e}_y, \mathbf{r})
 \end{array}$$

untersuchen $T(R_1) \psi_1$

$R_1 \dots$ Rotation in xy -Ebene um $\alpha = \frac{2\pi}{3}$

$$\begin{aligned}
 T(R_1) \psi_1 &= \psi_1(R_1^{-1} \mathbf{r}) \\
 &= (\mathbf{e}_x, R_1^{-1} \mathbf{r})^2
 \end{aligned}$$

Drehung ist orthogonale Funktion $\rightarrow = (R_1 \mathbf{e}_x, \mathbf{r})^2$

(vorhin: $R_1 \mathbf{e}_x = -\frac{1}{2} \mathbf{e}_x + \sqrt{\frac{3}{4}} \mathbf{e}_y$)

$$\begin{aligned}
 T(R_1)\psi_1 &= \left(-\frac{1}{2}\mathbf{e}_x + \sqrt{\frac{3}{4}}\mathbf{e}_y, \mathbf{r}\right)^2 \\
 &= \left[-\frac{1}{2}\underbrace{(\mathbf{e}_x, \mathbf{r})}_x + \sqrt{\frac{3}{4}}\underbrace{(\mathbf{e}_y, \mathbf{r})}_y\right]^2 \\
 &= \frac{1}{4}x^2 - \sqrt{\frac{3}{4}}xy + \frac{3}{4}y^2 \\
 &= \frac{1}{4}\psi_1 - \sqrt{\frac{3}{4}}\psi_6 + \frac{3}{4}\psi_2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T(R_1)\psi_4 &= \psi_4(R_1^{-1}\mathbf{r}) \\
 &= (\mathbf{e}_y, R_1^{-1}\mathbf{r})(\mathbf{e}_z, R_1^{-1}\mathbf{r}) \\
 &= (\underbrace{R_1\mathbf{e}_y}, \mathbf{r})(\underbrace{R_1\mathbf{e}_z}, \mathbf{r}) \\
 &\quad -\sqrt{\frac{3}{4}}\mathbf{e}_x - \frac{1}{2}\mathbf{e}_y \quad z \\
 &= \left[-\sqrt{\frac{3}{4}}\underbrace{(\mathbf{e}_x, \mathbf{r})}_x - \frac{1}{2}\underbrace{(\mathbf{e}_y, \mathbf{r})}_y\right] \cdot z \\
 &= -\sqrt{\frac{3}{4}}xz - \frac{1}{2}yz \\
 &= -\sqrt{\frac{3}{4}}\psi_5 - \frac{1}{2}\psi_4
 \end{aligned}$$

Offensichtlich sind die ψ_i linear unabhängig und invariant unter der Gruppe D_3 .

Translationsmatrix:

$$T(R_1) = \begin{pmatrix} x^2 & y^2 & z^2 & yz & zx & xy \\ \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Bem. 2.2.

- (i) Multipliziert man $\psi(\mathbf{r})$ mit einem Skalar $f(\mathbf{r}^2)$ ändert das nicht die Darstellung im Raum der $\psi(\mathbf{r})$:

$$T(G_a) [\psi(\mathbf{r}) \cdot f(\mathbf{r}^2)] = \psi(G_a^{-1}\mathbf{r}) \cdot f\left[(G_a^{-1}\mathbf{r})^2\right]$$

orthogonale Trafo $G_a \rightarrow = \psi(G_a^{-1}\mathbf{r}) \cdot f(\mathbf{r}^2)$

ψf könnte für schnell abfallendes $f(\mathbf{r})$ z.B. eine Wellenfunktion sein;

- (ii) Können durch Umsortieren die Transformationsmatrix blockdiagonal machen:

	x^2	y^2	xy	z^2	yz	zx
x^2	$\frac{1}{4}$	$\frac{\sqrt{3}}{4}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0
y^2	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0
xy	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0
z^2	0	0	0	1	0	0
yz	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
zx	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$

2.5 Invariante Unterräume

Falls $\mathbf{u}_1 \in L_1 \Rightarrow \widehat{T}\mathbf{u}_1 \in L_1 \forall \mathbf{u}_1$, dann ist L_1 ein invarianter Unterraum bezüglich \widehat{T} .
Dabei ist $\widehat{T} = \widehat{T}(G_a)$, $G_a \in G$.

Bsp. 2.3.

i) D_3 in treuer 3d-Darstellung

$$L_1 : \quad \mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$$

$$L_2 : \quad \mathbf{e}_z$$

ii) D_3 im Raum der Funktionen ψ_1, \dots, ψ_6 von vorhin. Dieser Funktionsraum ist invarianter Unterraum des Raums aller stetigen Funktionen.

Wie konstruiert man einen invarianten Unterraum?

Starten mit beliebigem Vektor $\mathbf{u} \in L$.

Wenden $\widehat{T}(G_a)$ an:

$$\mathbf{u}_a = \widehat{T}(G_a) \mathbf{u} \quad \forall G_a \in G$$

Vektoren \mathbf{u}_a spannen invarianten Unterraum auf.

Beweis:

$$\begin{aligned} G_b \text{ beliebig} \rightarrow \widehat{T}(G_b) \mathbf{u}_a &= \widehat{T}(G_b) \widehat{T}(G_a) \mathbf{u} \\ &= \widehat{T}(G_b G_a) \mathbf{u} \\ &= \widehat{T}(G_c) \mathbf{u} \\ &= \mathbf{u}_c \end{aligned}$$

□

Sind alle Vektoren \mathbf{u}_a linear unabhängig, so bilden sie eine g -dimensionale Darstellung der Gruppe, für die Matricelemente gilt dann:

$$T_{ji}(G_b) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } G_b G_i = G_j \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

2.6 Irreduzibilität

Bei hinreichend großem Funktionsraum lassen sich immer größere Matrixdarstellungen von G erzeugen.

Bei einer endlichen Gruppe lassen sich aber alle Darstellungen aus einer endlichen Anzahl verschiedener irreduziblen Darstellungen aufbauen.

Def. 2.2. Sei L ein Vektorraum, der invariant unter den Transformationen $\widehat{T}(G_a) \forall G_a \in G$ ist. Ferner sei L_1 ein invarianter Unterraum und L_2 dessen orthogonale Ergänzung (jeder Vektor aus L läßt sich aus Basisfunktionen von L_1 und L_2 darstellen). Sind dann L_1 und L_2 jeweils invariant bezüglich $\widehat{T}(G_a) \forall G_a \in G$, dann nennt man die Darstellung \widehat{T} reduzibel. Läßt sich keine solche Darstellung finden, nennt man die Darstellung irreduzibel.

Bsp. 2.4. D_3 hat

- | | | |
|---|-------------------|--------------------------------|
| 2 | 1d-Darstellungen: | – 1-Darstellung |
| | | – \mathbf{e}_z |
| 1 | 2d-Darstellung: | – $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ |

D.h. die 3d-Darstellung reduziert in eine 2d- und zwei 1d-Darstellung.

Die 2d-Darstellung läßt sich nicht weiter reduzieren, d.h. es existiert kein

$$\begin{aligned} \mathbf{e}'_x &= \alpha \mathbf{e}_x + \beta \mathbf{e}_y \\ \mathbf{e}'_y &= \beta \mathbf{e}_x - \alpha \mathbf{e}_y \end{aligned}$$

sodaß

$$\left. \begin{aligned} T'_{xy} &= \left(\mathbf{e}'_x, \widehat{T}(R_a) \mathbf{e}'_y \right) = 0 \\ T'_{yx} &= \left(\mathbf{e}'_y, \widehat{T}(R_a) \mathbf{e}'_x \right) = 0 \end{aligned} \right\} \forall R_a \in D_3$$

zeigen hier für R_1 , d.h. Drehung um 120°

$$\widehat{T}(R_1) \mathbf{e}_x = -\frac{1}{2} \mathbf{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{e}_y$$

$$\widehat{T}(R_1) \mathbf{e}_y = -\frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{e}_x - \frac{1}{2} \mathbf{e}_y$$

$$\begin{aligned} T'_{xy} &= (\alpha \mathbf{e}_x + \beta \mathbf{e}_y) \cdot (\beta \widehat{T}(R_1) \mathbf{e}_x - \alpha \widehat{T}(R_1) \mathbf{e}_y) \\ &= (\alpha \mathbf{e}_x + \beta \mathbf{e}_y) \cdot \left(-\frac{\beta}{2} \mathbf{e}_x + \frac{\beta\sqrt{3}}{2} \mathbf{e}_y + \frac{\alpha\sqrt{3}}{2} \mathbf{e}_x + \frac{\alpha}{2} \mathbf{e}_y \right) \\ &= \alpha^2 \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{\alpha\beta}{2} + \beta^2 \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{\alpha\beta}{2} \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2} (\alpha^2 + \beta^2) \geq 0 \end{aligned}$$

Bem. 2.3. Anwendung in der Quantenmechanik:

Wellenfunktionen stationärer Zustände mit gleicher Energie bilden Basisfunktionen für die irreduzible Darstellung der Gruppe der Symmetrieoperationen.

Satz 2.1. Sind die Operatoren $\widehat{T}(G_a)$ unitär, dann impliziert die Invarianz von L_1 die Invarianz von L_2 .

Beweis:

$\{\mathbf{e}_i\}$ und $\{\mathbf{e}'_j\}$ seien Basisvektoren von L_1 und L_2 , d.h. $(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}'_j) = 0 \forall i, j$

Invarianz von L_1

$$\Rightarrow (\widehat{T}(G_a) \mathbf{e}_i, \mathbf{e}'_j) = 0 \forall i, j$$

Unitarität von \widehat{T}

$$\Rightarrow (\mathbf{e}_i, \widehat{T}^{-1}(G_a) \mathbf{e}'_j) = 0$$

d.h. $(\widehat{T}^{-1}(G_a) \mathbf{e}'_j) \perp \mathbf{e}_i$ und damit in L_2 .

Wegen $\widehat{T}^{-1}(G_a) = \widehat{T}(G_a^{-1})$ liegen alle $\widehat{T} \mathbf{e}'_j$ in L_2 . Damit L_2 invariant.

□

Im Allgemeinen läßt sich L in invariante Unterräume aufspalten:

$$L = L_1 + L_2 + L_3 + \dots$$

wobei jeder L_q irreduzibel und invariant ist bzgl. der Transformation $\widehat{T}(G_a)$ ist.

Man schreibt für die Darstellung

$$\begin{aligned} \widehat{T}(G_a) &= \widehat{T}^{(1)}(G_a) \oplus \widehat{T}^{(2)}(G_a) \oplus \widehat{T}^{(3)}(G_a) \oplus \dots \\ &= \sum_{\alpha}^{\oplus} m_{\alpha} \widehat{T}^{(\alpha)}(G_a) \end{aligned}$$

Dabei ist $\widehat{T}^{(\alpha)}(G_a)$ die irreduzible Darstellung von G in L_{α} .

Ordnet man in der Matrixdarstellung von \widehat{T} die Basisvektoren $\{\mathbf{e}_i\} = \{\mathbf{e}_i^{(1)}, \mathbf{e}_i^{(2)}, \dots\}$, dann nimmt die T -Matrix eine blockdiagonale Struktur an

$$\widehat{T} = \begin{pmatrix} \widehat{T}^{(1)} & 0 & \dots \\ 0 & \widehat{T}^{(2)} & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix}$$

Dabei ist jede Blockmatrix $\widehat{T}^{(\alpha)}(G_a)$ eine irreduzible Darstellung von G .

Beginnt man mit einer beliebigen Matrixdarstellung von G und will zu dieser blockdiagonalen Struktur, dann muß man eine neue Basis suchen. Startend von beliebigen Vektor \mathbf{u} könnten wir einen invarianten Raum L durch $\widehat{T}(G_a)\mathbf{u} = \mathbf{u}_{\alpha}$ konstruieren.

Wenn dieser Raum L in irreduzible Unterräume reduziert wird, entspricht das der Zerlegung

$$\mathbf{u} = \sum_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}$$

wobei \mathbf{u}_{α} in L_{α} liegt. \mathbf{u} ist damit in irreduzible Komponenten \mathbf{u}_{α} zerlegt.

2.7 Äquivalente Darstellungen

Satz 2.2. Sei $\widehat{T}(G_a)$ eine Darstellung von G in L , \widehat{A} eine Abbildung von L auf L' mit der gleichen Dimension. Dann bilden die Operatoren

$$\widehat{T}'(G_a) = \widehat{A}\widehat{T}(G_a)\widehat{A}^{-1}$$

eine Darstellung von G in L' .

Beweis:

$$\begin{aligned}\widehat{T}'(G_a)\widehat{T}'(G_b) &= \widehat{A}\widehat{T}(G_a)\widehat{A}^{-1}\widehat{A}\widehat{T}(G_b)\widehat{A}^{-1} \\ &= \widehat{A}\widehat{T}(G_a)\widehat{T}(G_b)\widehat{A}^{-1} \\ &= \widehat{A}\widehat{T}(G_aG_b)\widehat{A}^{-1} \\ &= \widehat{T}'(G_aG_b)\end{aligned}$$

□

Bem. 2.4.

- Man nennt \widehat{T} und \widehat{T}' äquivalent (gleiches \widehat{A} für alle G_a !);
- Sind \widehat{T} und \widehat{T}' sowie \widehat{T}'' und \widehat{T}' äquivalent, dann sind auch \widehat{T}'' und \widehat{T} äquivalent;
- In der Matrixdarstellung entspricht das dem Übergang zu einer neuen Basis:

$$\text{Sei } \widehat{T}\mathbf{e}_i = \sum_j T_{ji}\mathbf{e}_j$$

$$\text{Neue Basis } \{\mathbf{e}'_i\} \text{ mit } \mathbf{e}'_i = \widehat{A}\mathbf{e}_i = \sum_j A_{ji}\mathbf{e}_j$$

$$\begin{aligned}\widehat{T}\mathbf{e}'_i &= \widehat{T}\widehat{A}\mathbf{e}_i \\ &= \sum_j (TA)_{ji}\mathbf{e}_j \\ &= \sum_{jk} (TA)_{ji}(A^{-1})_{kj}\mathbf{e}'_k \\ &= \sum_k (A^{-1}TA)_{ki}\mathbf{e}'_k\end{aligned}$$

D.h. $(A^{-1}TA)_{ki}$ ist die neue Darstellungsmatrix;

- 2 Darstellungen $\widehat{T}, \widehat{T}'$ sind inäquivalent, wenn kein Operator \widehat{A} existiert, sodaß

$$\widehat{T}'(G_a) = \widehat{A}\widehat{T}(G_a)\widehat{A}^{-1} \quad \forall G_a$$

Maschkes Theorem: Bei endlichen Gruppen enthält jede Klasse von äquivalenten Darstellungen unitäre Darstellungen.

Beweis:

Müssen zeigen, daß jede Darstellung zu einer unitären Darstellung äquivalent ist.
D.h. müssen einen Operator \widehat{S} finden, sodaß

$$\widehat{T}'(G_a) = \widehat{S}\widehat{T}(G_a)\widehat{S}^{-1}$$

unitär ist.

Wählen

$$\widehat{S} = \left\{ \sum_b \widehat{T}^\dagger(G_b)\widehat{T}(G_b) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

gilt

$$\begin{aligned} \widehat{T}^\dagger(G_a)\widehat{S}^2\widehat{T}(G_b) &= \sum_b \widehat{T}^\dagger(G_a)\widehat{T}^\dagger(G_b)\widehat{T}(G_b)\widehat{T}(G_a) \\ &= \sum_b \widehat{T}^\dagger(G_bG_a)\widehat{T}(G_bG_a) \\ &= \sum_c \widehat{T}^\dagger(G_c)\widehat{T}(G_c) = \widehat{S}^2 \end{aligned}$$

D.h.

$$\begin{array}{rcc}
 \widehat{T}^\dagger \widehat{S}^2 \widehat{T} = \widehat{S}^2 & & \left| \cdot \widehat{T}^{-1} \widehat{S}^{-1} \right. \\
 \widehat{T}^\dagger \widehat{S} = \widehat{S}^2 \widehat{T}^{-1} \widehat{S}^{-1} & & \left| \widehat{S}^{-1}. \right. \\
 \widehat{S}^{-1} \widehat{T}^\dagger \widehat{S} = \widehat{S} \widehat{T}^{-1} \widehat{S}^{-1} & & \\
 \widehat{S} \text{ hermitesch} \rightarrow & \parallel & \parallel \\
 (\widehat{S} \widehat{T} \widehat{S}^{-1})^\dagger & & (\widehat{S} \widehat{T} \widehat{S}^{-1})^{-1} \\
 & \parallel & \parallel \\
 & \widehat{T}^\dagger & \widehat{T}^{-1}
 \end{array}$$

□

Schursches Lemma I: Sei $\widehat{T}(G_a)$ eine irreduzible Darstellung von G und \widehat{A} ein fester Operator in L . Gilt dann $\widehat{T}(G_a) \widehat{A} = \widehat{A} \widehat{T}(G_a) \forall G_a \in G$, dann ist $\widehat{A} = \lambda \mathbb{I}$ mit $\mathbb{I} = \text{Einsoperator}$.

Beweis:

Sei \mathbf{u} ein Eigenvektor von \widehat{A} in L : $\widehat{A} \mathbf{u} = \lambda \mathbf{u}$

Außerdem sei $\mathbf{u}_a = \widehat{T}(G_a) \mathbf{u}$

$$\begin{aligned}
 \widehat{A} \mathbf{u}_a &= \widehat{A} \widehat{T}(G_a) \mathbf{u} = \widehat{T} \widehat{A} \mathbf{u} \quad \leftarrow \text{Nach Schurschen Lemma} \\
 &= \lambda \widehat{T}(G_a) \mathbf{u} \\
 &= \lambda \mathbf{u}_a
 \end{aligned}$$

$\Rightarrow \mathbf{u}_a$ ist auch Eigenvektor von \widehat{A} zum selben Eigenwert λ .

Lassen jetzt $\widehat{T}(G_a)$ durch alle Elemente der Gruppe laufen.

Der Satz der so erhaltenen $\{\mathbf{u}_a\}$ ($G_a \in G$) bildet einen invarianten Unterraum wegen:

$$\begin{aligned}
 \widehat{T}(G_b) \mathbf{u}_a &= \widehat{T}(G_b) \widehat{T}(G_a) \mathbf{u} \\
 &= \widehat{T}(G_a G_b) \mathbf{u} \\
 &= \widehat{T}(G_c) \mathbf{u} \\
 &= \mathbf{u}_c
 \end{aligned}$$

L ist nach Definition irreduzibel, d.h. der invariante Unterraum aufgespannt durch die $\{\mathbf{u}_a\}$ muß dem gesamten Raum L entsprechen.

Dann können wir jeden Vektor \mathbf{R} in L darstellen als

$$\mathbf{R} = \sum_a c_a \mathbf{u}_a$$

Es gilt:

$$\widehat{A}\mathbf{R} = \widehat{A} \sum_a c_a \mathbf{u}_a = \sum_a c_a \lambda \mathbf{u}_a = \lambda \mathbf{R}$$

↑
selber EW $\forall a$, siehe oben

\mathbf{R} beliebig $\Rightarrow \widehat{A} = \lambda \mathbb{I}$.

□

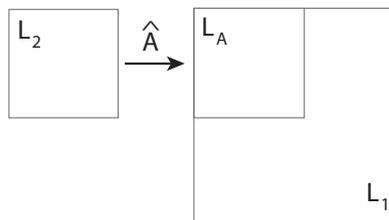
Schursches Lemma II: Seien $\widehat{T}^{(1)}(G_a)$ und $\widehat{T}^{(2)}(G_a)$ zwei inäquivalente irreduzible Darstellungen von G in zwei Räumen L_1 bzw. L_2 mit den Dimensionen s_1 bzw. s_2 . Sei \widehat{A} ein Operator der Vektoren von L_2 in L_1 transformiert. Gilt ferner

$$\widehat{T}^{(1)}(G_a) \widehat{A} = \widehat{A} \widehat{T}^{(2)}(G_a) \quad \forall G_a \in G$$

dann ist \widehat{A} der Nulloperator $\widehat{A} = \widehat{0}$.

Beweis:

Sei zunächst $s_2 \leq s_1$, dann generiert \widehat{A} aus L_2 einen Unterraum L_A in L_1 mit der Dimension $s_A \leq s_2 \leq s_1$.



L_A wird von den Vektoren $\widehat{A}\mathbf{u}$ aufgespannt, wobei \mathbf{u} ein beliebiger Vektor in L_2 ist. L_A ist invariant unter G , da

$$\begin{aligned} \widehat{T}^{(1)}(G_a)\widehat{A}\mathbf{u} &= \widehat{A}\underbrace{\widehat{T}^{(2)}(G_a)\widehat{A}\mathbf{u}}_{=\mathbf{u}_a} \\ &= \widehat{A}\mathbf{u}_a \end{aligned}$$

Dabei liegt \mathbf{u}_a in L_2 und $\widehat{A}\mathbf{u}_a$ in L_A .

Ein invarianter Unterraum L_A ist aber im Widerspruch zur Voraussetzung, daß $\widehat{T}^{(1)}$ irreduzibel ist, es sei denn, dass entweder:

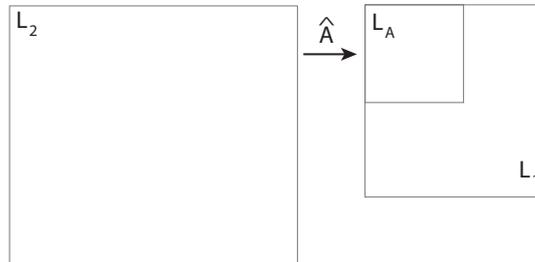
- (i) $L_A = 0$, d.h. $\widehat{A}\mathbf{u} = 0 \forall \mathbf{u} \in L_2$, d.h. $\widehat{A} = \widehat{0}$ oder
- (ii) $L_A = L_1$, d.h. $s_A = s_1$, d.h. $s_A = s_1 = s_2$ (wegen $s_2 \leq s_1$)

Variante (ii) ist ausgeschlossen, weil $\widehat{T}^{(1)}$ und $\widehat{T}^{(2)}$ inäquivalente Darstellungen sind, d.h.

$\widehat{T}^{(1)}(G_a) = \widehat{A}\widehat{T}^{(2)}(G_a)\widehat{A}^{-1}$ ist nach Voraussetzung nicht möglich.

$$\Rightarrow \widehat{A} = \widehat{0}$$

Jetzt $s_1 < s_2 \Rightarrow s_A < s_2$



\Rightarrow bilden notwendigerweise einen Unterraum der Dimension $(s_2 - s_A)$ auf Null ab, d.h.

$$\begin{aligned} \widehat{A}\mathbf{u} &= 0 \\ \widehat{T}^{(1)}(G_a)\widehat{A} &= \widehat{A}\underbrace{\widehat{T}^{(2)}(G_a)}_{\mathbf{u}_a} \quad \forall G_a \in G \end{aligned}$$

kann dann nur für $\widehat{A} = \widehat{0}$ erfüllt sein.

□

2.7.1 Anwendungen der Schurschen Lemmata

Orthogonalisierungsbeziehung für Darstellungsmatrizen irreduzibler unitärer Darstellungen

$$\sum_{a=1}^g T_{ip}^{(\alpha)}(G_a) \left(T_{jq}^{(\beta)}(G_a) \right)^* = \frac{g}{s_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{qp}$$

mit $g \dots$ Ordnung der Gruppe G .

Daraus folgt für die Diagonalelemente sofort

$$\sum_{\alpha=1}^g \left| T_{ip}^{(\alpha)}(G_a) \right|^2 = \frac{g}{s_\alpha}$$

Beweis der Orthogonalitätsbeziehung:

$$\left. \begin{array}{l} \widehat{T}^{(\alpha)}(G_a) \text{ wirkt in } L_\alpha \\ \widehat{T}^{(\beta)}(G_a) \text{ wirkt in } L_\beta \end{array} \right\} \text{ 2 inäquivalente irreduzible Darstellungen}$$

Definieren Operator

$$\widehat{A} = \sum_b \widehat{T}^{(\alpha)}(G_b) \widehat{X} \widehat{T}^{(\beta)}(G_b^{-1})$$

wobei \widehat{X} Vektoren aus L_β nach L_α transformiere. Untersuchen

$$\begin{aligned} \widehat{T}^{(\alpha)}(G_a) \widehat{A} &= \sum_b \widehat{T}^{(\alpha)}(G_a) \widehat{T}^{(\alpha)}(G_b) \widehat{X} \widehat{T}^{(\beta)}(G_b^{-1}) \\ &= \sum_b \widehat{T}^{(\alpha)}(G_a G_b) \widehat{X} \widehat{T}^{(\beta)}((G_a G_b)^{-1}) \widehat{T}^{(\beta)}(G_a) \\ &= \underbrace{\sum_c \widehat{T}^{(\alpha)}(G_c) \widehat{X} \widehat{T}^{(\beta)}(G_c^{-1})}_{\widehat{A}} \widehat{T}^{(\beta)}(G_a) \\ &= \widehat{A} \widehat{T}^{(\beta)}(G_a) \end{aligned}$$

\Rightarrow Voraussetzungen für zweite Schursches Lemma erfüllt

\Rightarrow falls $\widehat{T}^{(\alpha)}$ und $\widehat{T}^{(\beta)}$ inäquivalent

$$\rightarrow \widehat{A} = \widehat{0}$$

Falls $\widehat{T}^{(\alpha)} = \widehat{T}^{(\beta)}$ sind die Voraussetzungen für das erste Schursche Lemma erfüllt

$$\rightarrow \widehat{A} = \lambda \widehat{\mathbb{I}}$$

Können Ergebnisse zusammenfassen zu

$$\widehat{A} = \lambda \delta_{\alpha\beta} \widehat{\mathbb{I}}$$

Jetzt in Matrixform

$$A_{ij} = \sum_{a=1}^g \sum_{m=1}^{s_\beta} \sum_{k=1}^{s_\alpha} T_{ik}^{(\alpha)}(G_a) X_{km} T_{mj}^{(\beta)}(G_a^{-1}) = \lambda \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}$$

X_{km} beliebig, wählen speziell $X_{km} = \delta_{kp} \delta_{mq}$. Damit

$$A_{ij} = \sum_{a=1}^g T_{ip}^{(\alpha)}(G_a) T_{qj}^{(\beta)}(G_a^{-1}) = \lambda \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}$$

müssen noch λ bestimmen, setzen $\alpha = \beta$, $i = j$

$$\begin{aligned} \sum_{a=1}^g T_{ip}^{(\alpha)}(G_a) T_{qi}^{(\alpha)}(G_a^{-1}) &= \lambda \quad \left| \sum_{i=1}^{s_\alpha} \right. \\ & \sum_{a=1}^g T_{qp}^{(\alpha)}(e) = \lambda s_\alpha \\ & \parallel \\ & g \delta_{qp} \\ & \Rightarrow \quad \lambda = \frac{g}{s_\alpha} \delta_{qp} \end{aligned}$$

Damit gezeigt:

$$\sum_{a=1}^g T_{ip}^{(\alpha)}(G_a) T_{qj}^{(\beta)}(G_a^{-1}) = \frac{g}{s_\alpha} \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}$$

gilt:

$$\widehat{T}^{(\beta)}(G_a^{-1}) \widehat{T}^{(\beta)}(G_a) = \widehat{T}^{(\beta)}(e) = \mathbb{I}$$

$$\Rightarrow \widehat{T}^{(\beta)}(G_a^{-1}) = (\widehat{T}^{(\beta)}(G_a))^{-1}$$

falls \widehat{T} unitär, d.h. $\widehat{T}^\dagger = \widehat{T}^{-1}$.

Damit $T_{qi}^{(\beta)}(G_a^{-1}) = T_{iq}^{(\beta)}(G_a)^*$

$$\Rightarrow \sum_{a=1}^g T_{ip}^{(\alpha)}(G_a) T_{jq}^{(\beta)}(G_a)^* = \frac{g}{s_\alpha} \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}$$

□

Gilt für irreduzible Darstellungen, d.h. kann als Test für Reduzibilität benutzt werden.

Bsp. 2.5. Orthogonalitätseigenschaften von Darstellungen von D_3 (vgl. Abschnitt 2.4)

$$\begin{aligned} T^{(1)}(R_i) &= 1 \quad \forall i \\ T^{(2)}(R_1) &= T^{(2)}(R_2) = T^{(2)}(e) = 1 \\ T^{(2)}(R_3) &= T^{(2)}(R_4) = T^{(2)}(R_5) = -1 \\ \Rightarrow \sum_{a=1}^6 T^{(1)}(G_a) T^{(2)}(G_a) &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T^{(3)}(e) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad T^{(3)}(R_1) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ T^{(3)}(R_2) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad T^{(3)}(R_3) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ T^{(3)}(R_4) &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad T^{(3)}(R_5) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\sum_{a=1}^6 [T_{ip}^{(3)}(G_a)]^3 = \frac{g}{s_3} = \frac{6}{2} = 3 \quad \forall i, p$$

Verifizieren für

$i, p = 1$:

$$\sum = 1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + 1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = 3$$

$i = 1, p = 2$:

$$\sum = 0 + \frac{3}{4} + \frac{3}{4} + 0 + \frac{3}{4} + \frac{3}{4} = 3$$

$$\sum_{a=1}^6 T_{ip}^{(3)}(G_a) T^{(1)}(G_a) = 0 \quad \forall i, p$$

Verifizieren für

$i, p = 1$:

$$\sum = 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$$

$$\sum_{a=1}^6 T_{ip}^{(3)}(G_a) T^{(2)}(G_a) = 0 \quad \forall i, p$$

Verifizieren für

$i, p = 1$:

$$\sum = 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

Bem. 2.5. Die irreduziblen Darstellungen einer Abelschen Gruppe sind 1-dimensional.

Beweis:

$\widehat{T}^{(\alpha)}(G_a)$ sei irreduzible Darstellung der Abelschen Gruppe G .

Gilt:

$$\widehat{T}^{(\alpha)}(G_a) \widehat{T}^{(\alpha)}(G_b) = \widehat{T}^{(\alpha)}(G_b) \widehat{T}^{(\alpha)}(G_a) \quad \forall G_b \in G$$

d.h. $\widehat{T}^{(\alpha)}(G_b)$ erfüllt die Voraussetzungen an Operator \widehat{A} aus dem ersten Schurschen Lemma

$$\Rightarrow \widehat{T}^{(\alpha)}(G_b) = \widehat{A} = \lambda_b^{(\alpha)} \mathbb{I}$$

\Rightarrow Vektorraum zerfällt in invariante Unterräume unter Anwendung von $\widehat{T}^{(\alpha)}(G_b)$

$\Rightarrow \widehat{T}^{(\alpha)}$ reduzibel

Widerspruch zur Annahme, es sei denn, $\widehat{T}^{(\alpha)}$ ist 1-dimensional.

□

2.8 Der Charakter von Darstellungen

Wechsel der Basis führt zu beliebig vielen äquivalenten Darstellungen.

Gibt es Eigenschaften, die durch den einen Basiswechsel nicht berührt werden?

Def. 2.3. Der Charakter $\chi^{(\alpha)}(G_a)$ der endlichdimensionalen Darstellung $\widehat{T}^{(\alpha)}(G_a)$ ist durch die Spur der Matrix definiert:

$$\chi^{(\alpha)}(G_a) = \sum_{i=1}^{s_\alpha} T_{ii}^{(\alpha)}(G_a) \quad \forall G_a \in G$$

Bem. 2.6.

· $\chi(G_a)$ ist invariant unter Ähnlichkeitstransformationen $\widehat{T}'(G_a) = \widehat{A}\widehat{T}(G_a)\widehat{A}^{-1}$

Beweis

$$\begin{aligned} \chi'(G_a) &= \sum_{j,k,i} A_{ij} T_{jk}(G_a) A_{ki}^{-1} \\ &= \sum_{j,k,i} \underbrace{A_{ki}^{-1} A_{ij}}_{\delta_{jk}} T_{jk}(G_a) \\ &= \sum_j T_{jj}(G_a) \\ &= \chi(G_a) \end{aligned}$$

□

- Alle Elemente einer Klasse haben den gleichen Charakter χ_p

Beweis

$$\begin{aligned}
 \chi(G_a) &= \sum_i T_{ii}(G_a) \\
 &= \sum_i T_{ii}(G_m G_b G_m^{-1}) \\
 &= \sum_{i,j,k} T_{ij}(G_m) T_{jk}(G_b) T_{ki}(G_m^{-1}) \\
 &= \sum_{i,j,k} T_{ki}(G_m^{-1}) T_{ij}(G_m) T_{jk}(G_b) \\
 &= \sum_{j,k} T_{kj}(e) T_{jk}(G_b) \\
 &= \sum_j T_{jj}(G_b) = \chi(G_b)
 \end{aligned}$$

□

- Gilt eine Art Orthogonalitätsrelation für die „Vektoren“ $\sqrt{c_p} \chi_p^{(\alpha)}$ wobei $c_p \dots$ Anzahl der Elemente in der Klasse c_p

$$\sum_{a=1}^g \chi^{(\alpha)}(G_a) [\chi^{(\beta)}(G_a)]^* = \sum_{p=1}^n c_p \chi_p^{(\alpha)} [\chi_p^{(\beta)}]^* = g \delta_{\alpha\beta}$$

hier $n \dots$ Anzahl der Klassen in G .

Sei $\alpha = \beta$, dann gilt

$$\sum_{a=1}^g |\chi^{(\alpha)}(G_a)|^2 = \sum_{p=1}^n c_p |\chi_p^{(\alpha)}|^2 = g$$

Beweis

Starten von Orthogonalitätsrelation der Darstellungen (in Abschnitt 2.7)

$$\sum_{a=1}^g T_{ip}^{(\alpha)}(G_a) \left[T_{jq}^{(\beta)}(G_a) \right]^* = \frac{g}{s_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{pq}$$

mit $p = i$ und $q = j$ folgt

$$\sum_{a=1}^g T_{ii}^{(\alpha)}(G_a) \left[T_{jj}^{(\beta)}(G_a) \right]^* = \frac{g}{s_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{ij}$$

$$\sum_{i,j} \Rightarrow \sum_{a=1}^g \chi^{(\alpha)}(G_a) \left[\chi^{(\beta)}(G_a) \right]^* = g \delta_{\alpha\beta}$$

□

Bsp. 2.6. Charaktertafel von D_3 (vgl. Abschnitt 2.7)

	$C_1(e)$	$C_2(R_3, R_4, R_5)$	$C_3(R_1, R_2)$
$A_1 = T^{(1)}$	1	1	1
$A_2 = T^{(2)}$	1	-1	1
$E = T^{(3)}$	2	0	-1

Bem. 2.7. Bisher Darstellungen immer einfach durchnummeriert $T^{(1)}, T^{(2)}, \dots$ gebräuchlich ist auch die folgende Nomenklatur:

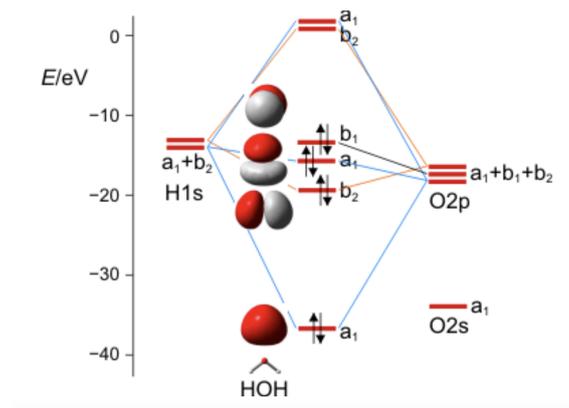
- A eindimensionale Darstellung symmetrisch unter Drehung um $\frac{2\pi}{n}$ um die Referenzachse C_n , d.h. $\chi(C_n) > 0$;
- B eindimensionale Darstellung, antisymmetrisch unter n -facher Drehung, d.h. $\chi(C_n) < 0$;
- E zweidimensionale Darstellung;
- T dreidimensionale Darstellung.

Index	Lage	Eigenschaft
1	unten	symmetrisch unter σ_v
2	unten	antisymmetrisch unter σ_v
g	unten	symmetrisch unter i
u	unten	antisymmetrisch unter i
'	oben	symmetrisch unter σ_h
"	oben	antisymmetrisch unter σ_h
+	oben	symmetrisch unter σ_v in $D_{\infty h}$
-	oben	antisymmetrisch unter σ_v in $D_{\infty h}$

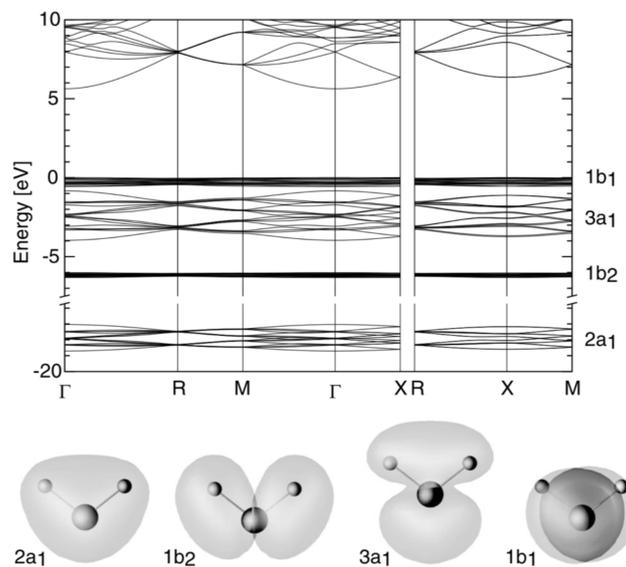
Einschub

Die Bezeichnung der Molekülorbitale wird oft anhand der irreduziblen Darstellung gewählt nach denen die entsprechenden Orbitale sich transformieren, wobei in der Regel Kleinbuchstaben verwendet werden. D.h. ein Orbital, welches nach A_1 transformiert, wird a_1 genannt. Vorangestellte Zahlen geben die energetische Ordnung an.

Bsp. 2.7. MO-Schema von Wasser



Aus den molekularen Orbitalen einzelner Wassermoleküle ist die elektronische Bandstruktur des Eis-Kristalls abgeleitet, siehe unten:



[Aus: W. G. Schmidt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 037404 (2005)]

Es gibt weitere Orthogonalitätsrelation für Charaktere:

$$\sum_{\alpha=1}^{\tilde{n}} [\chi_p^{(\alpha)}]^* \chi_q^{(\alpha)} = \delta_{pq} \frac{g}{c_p}$$

hier:

\tilde{n} ... Zahl der irreduziblen Darstellungen α ;

n ... Zahl der Klassen, Klasse p enthält c_p Elemente, d.h.

$$\sum_{p=1}^n c_p = g$$

Beweis

Definieren Matrixelemente:

$$B_{\alpha p} = \sqrt{\frac{c_p}{g}} \chi_p^{(\alpha)}$$

für $n = \tilde{n}$ (Beweis folgt später) bilden die B eine quadratische Matrix, es gilt

$$\sum_{p=1}^n B_{\beta p} B_{\alpha p}^* = \sum_p \frac{1}{g} c_p [\chi_p^{(\beta)}]^* \chi_p^{(\alpha)} \stackrel{\text{vorhin}}{=} \delta_{\alpha\beta}$$

D.h.

$$\begin{aligned} \widehat{B} \cdot \widehat{B}^{*T} &= \widehat{\mathbb{I}} \\ \Rightarrow \widehat{B} \cdot \widehat{B}^\dagger &= \widehat{\mathbb{I}} \\ \Rightarrow \widehat{B}^\dagger &= \widehat{B}^{-1} \\ \Rightarrow \widehat{B}^\dagger \cdot \widehat{B} &= \widehat{\mathbb{I}} \end{aligned}$$

d.h.

$$\sum_{\alpha=1}^n \frac{c_p}{g} [\chi_p^{(\alpha)}]^* \chi_q^{(\alpha)} = \delta_{pq}$$

□

2.9 Reduktion von Darstellungen

Betrachte reduzible Darstellung \widehat{T} mit

$$\widehat{T} = \sum_{\alpha}^{\oplus} m_{\alpha} \widehat{T}^{(\alpha)}$$

mit $m_{\alpha} \dots$ Häufigkeit der irreduziblen Darstellung $\widehat{T}^{(\alpha)}$ in \widehat{T} .

Klar: $\chi_p = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \chi_p^{(\alpha)}$

mit $\chi_p^{(\alpha)}$... Charakter der Darstellung α der Klasse p .

Vorhin gezeigt (in Abschnitt 2.8)

$$\sum_{a=1}^g \chi^{(\alpha)}(G_a) [\chi^{(\beta)}(G_a)]^* = g \delta_{\alpha\beta}$$

jetzt $\chi^{(\alpha)} \rightarrow \chi_p = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \chi_p^{(\alpha)}$, damit

$$\begin{aligned} \frac{1}{g} \sum_p c_p [\chi_p^{(\beta)}]^* \chi_p &= \frac{1}{g} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \sum_p c_p [\chi_p^{(\beta)}]^* \chi_p^{(\alpha)} \\ &= \frac{1}{g} \sum_{\alpha} m_{\alpha} g \delta_{\alpha\beta} = m_{\beta} \end{aligned}$$

D.h. die Koeffizienten m_{α} können bei Kenntnis der $\chi_p^{(\beta)}$ leicht bestimmt werden.

Bsp. 2.8. Treue Darstellung der D_3 -Gruppe in \mathbb{R}^3 (vgl. Abschnitt 2.4 (A))

$$\widehat{T}(R_1) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \widehat{T}(R_2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \widehat{T}(R_3) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\widehat{T}(R_4) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \widehat{T}(R_5) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \widehat{T}(e) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi^T(e) = 3$$

$$\chi^T(R_1) = \chi^T(R_2) = 0$$

$$\chi^T(R_3) = \chi^T(R_4) = \chi^T(R_5) = -1$$

Ansatz zur Zerlegung:

$$\widehat{T} = m_1 T^{(1)} + m_2 T^{(2)} + m_3 T^{(3)}$$

gilt (vgl. Abschnitt 2.7)

$$\begin{aligned} \chi_p^{(1)} &= 1 \quad \forall p \\ \chi_e^{(2)} &= 1, & \chi_{R_1, R_2}^{(2)} &= 1, & \chi_{R_3, R_4, R_5}^{(2)} &= -1 \\ \chi_e^{(3)} &= 2, & \chi_{R_1, R_2}^{(3)} &= -1, & \chi_{R_3, R_4, R_5}^{(3)} &= 0 \end{aligned}$$

Vorhin gezeigt: $m_\alpha = \frac{1}{g} \sum_p c_p \chi_p^{(\alpha)} \chi_p$

$$m_1 = \frac{1}{6} \{1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-1)\} = 0$$

$$m_2 = \frac{1}{6} \{1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-1)\} = 1$$

$$m_3 = \frac{1}{6} \{1 \cdot 2 \cdot 3 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot (-1)\} = 1$$

damit

$$\widehat{T} = T^{(2)} + T^{(3)}$$

2.9.1 Anwendung: Molekülorbitale

Die n Atomorbitale, die in eine Molekülrechnung einbezogen werden, bilden die Basis für eine n -dimensionale Darstellung der Punktgruppe des Moleküls.

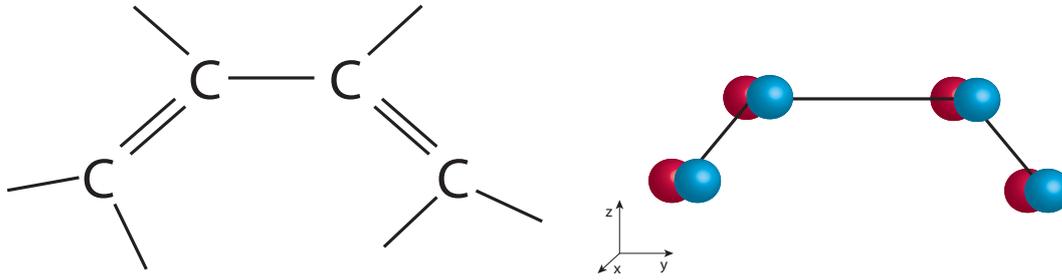
Deren Ausreduktion liefert das Symmetrieverhalten (und die Bezeichnungen) der Molekülorbitale.

Betrachten p_x -Orbitale der Kohlenstoffe am cis-Butadien (vgl. Abschnitt 2.1).

Punktgruppe C_{2v}

Die 4 AOs χ_k bilden eine Basis für eine vierdimensionale Darstellung T der Gruppe C_{2v}

$$\Gamma(e) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi = 4, \quad \Gamma(C_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi = 0$$



$$\Gamma(\sigma_{v_{xz}}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi = 0, \quad \Gamma(\sigma_{v_{zy}}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi = -4$$

Die Gruppe C_{2v} hat 4 eindimensionale Darstellungen, vgl. Charaktertafel

C_{2v}	e	C_2	σ_{zx}	σ_{zy}
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
Γ	4	0	0	-4

$A_1 \dots$ symmetrisch bzgl. Drehung um C_2 (\mathbf{e}_z)

$B_1 \dots$ antisymmetrisch bzgl. Drehung um C_2 (\mathbf{e}_x)

$A_1 \dots$ symmetrisch bzgl. Spiegelung σ_{zx} (\mathbf{e}_x)

$A_2 \dots$ antisymmetrisch bzgl. Spiegelung σ_{zx} (\mathbf{e}_x)

$B_1 \dots$ symmetrisch bzgl. Spiegelung σ_{zx} (\mathbf{e}_x)

$B_2 \dots$ antisymmetrisch bzgl. Spiegelung σ_{zx} ($\mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$)

Ansatz: $\Gamma = m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 B_1 + m_4 B_2$

$$m_i = \frac{1}{g} \sum_p c_p \chi_p^{(i)} \chi_p$$

hier $c_p = 1 \forall p$, damit

$$m_1 = \frac{1}{4} \{1 \cdot 4 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot (-4)\} = 0$$

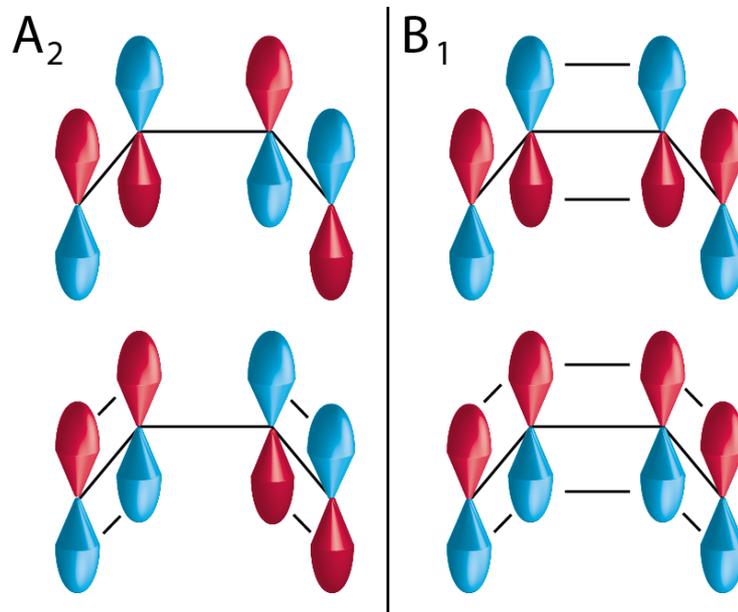
$$m_2 = \frac{1}{4} \{1 \cdot 4 + 1 \cdot 0 + (-1) \cdot 0 + (-1) \cdot (-4)\} = 2$$

$$m_3 = \frac{1}{4} \{1 \cdot 4 + (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 0 + (-1) \cdot (-4)\} = 2$$

$$m_4 = \frac{1}{4} \{1 \cdot 4 + (-1) \cdot 0 + (-1) \cdot 0 + 1 \cdot (-4)\} = 0$$

$$\Rightarrow \Gamma = 2A_2 + 2B_1$$

Das Molekül hat also 4 MOs, von denen zwei A_2 und zwei nach B_1 transformieren:



Aus den Charakteren einer Darstellung läßt sich sofort ablesen, ob eine Darstellung irreduzibel ist:

$$\text{Darstellung irreduzibel} \Leftrightarrow \sum_p c_p |\chi_p|^2 = g$$

Beweis

Betrachten (eventuell reduzierbare) Darstellung mit

$$\begin{aligned} \chi_p &= \sum_{\alpha} m_{\alpha} \chi_p^{(\alpha)} \\ \sum_p c_p |\chi_p|^2 &= \sum_p \sum_{\alpha, \beta} c_p m_{\alpha} m_{\beta} \chi_p^{(\alpha)} \chi_p^{(\beta)*} \\ \sum_p c_p \chi_p^{(\alpha)} \chi_p^{(\beta)*} &= g \delta_{\alpha\beta} \rightarrow \sum_{\alpha, \beta} m_{\alpha} m_{\beta} \delta_{\alpha\beta} g = g \sum_{\alpha} m_{\alpha}^2 \end{aligned}$$

Sei

$$\begin{aligned} \sum_p c_p |\chi_p|^2 &= g \\ \Leftrightarrow \sum_{\alpha} m_{\alpha}^2 &= 1 \\ m_{\alpha} &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

D.h.

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} m_{\alpha}^2 &= 1 \\ \Leftrightarrow \text{genau ein } m_{\alpha} &= 1, \text{ sonst } 0 \\ \Leftrightarrow \text{Darstellung ist irreduzibel} \end{aligned}$$

□

Bsp. 2.9. Charaktertafel von C_{2v} (eben)

	e	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	$\sum_p c_p \chi_p ^2$
A_1	1	1	1	1	4
A_2	1	1	-1	-1	4
B_1	1	-1	1	-1	4
B_2	1	-1	-1	1	4
Γ	4	0	0	-4	32

$g = 4 \Rightarrow 4$ irreduzible und 1 reduzible Darstellung

2.9.2 Wie viele inäquivalente irreduzible Darstellungen gibt es?

Betrachte zunächst eine spezielle Darstellung, die „reguläre Darstellung“ $\widehat{T}^{(R)}$ mit der Dimension g .

Die Darstellungsmatrizen $\widehat{T}^{(R)}(G_a)$ sind definiert durch die Gleichung:

$$G_a G_b = \sum_c \widehat{T}_{cb}^{(R)}(G_a) G_c$$

Sind die so definierten Matrizen eine Darstellung? Betrachten:

$$\begin{aligned} \sum_e T_{cb}^{(R)}(G_d G_a) G_e &= G_d G_a G_b = \sum_c \widehat{T}_{cb}^{(R)}(G_a) G_d G_c \\ &= \sum_c T_{cb}^{(R)}(G_a) \sum_e T_{ec}^{(R)}(G_d) G_e \\ &= \sum_e \left[\sum_c T_{ec}^{(R)}(G_d) T_{cb}^{(R)}(G_a) \right] G_e \\ &\Rightarrow \widehat{T}^{(R)}(G_d G_a) = \widehat{T}^{(R)}(G_d) \widehat{T}^{(R)}(G_a) \end{aligned}$$

Nach Definition

$$G_a G_b = \sum_c \widehat{T}_{cb}^{(R)}(G_a) G_c$$

$G_a G_b$ ist selbst Gruppenelement

\Rightarrow nur ein Matrixelement pro Zeile der T_{cb} kann von Null verschieden sein.

Sei $G_a G_b = G_f$

$$\Rightarrow T_{cb}^{(R)}(G_a) = \delta_{cf}$$

Sei $G_a = e$, nach Definition

$$e G_b = G_b = \sum_c T_{cb}^{(R)}(e) G_c$$

$$\Rightarrow T_{cb}^{(R)}(e) = \delta_{cb}$$

$$\Rightarrow \chi^{(R)}(e) = g \text{ (Eins steht in der Diagonale)}$$

Sonst $\chi^{(R)}(G_a) = 0$ für $G_a \neq e$ (weil $G_a G_b = G_f \neq G_b$)

Bauen die reguläre Darstellungen aus irreduziblen Darstellungen auf

$$\begin{aligned} \widehat{T}^{(R)}(G_a) &= \sum_{\alpha} m_{\alpha} \widehat{T}^{(\alpha)}(G_a) \\ \text{vorhin} \quad m_{\alpha} &= \frac{1}{g} \sum_a \chi^{(\alpha)}(G_a)^* \chi^{(R)}(G_a) \\ &= \frac{1}{g} \chi^{(\alpha)}(e) g = s_{\alpha} \end{aligned}$$

\Rightarrow Die irreduzible Darstellung $\widehat{T}^{(\alpha)}$ ist s_{α} mal in der regulären Darstellung enthalten.

$$\text{D.h. } g = \dim(\widehat{T}^{(R)}) = \sum_{\alpha} m_{\alpha} s_{\alpha} = \sum_{\alpha} s_{\alpha}^2$$

$$\Rightarrow g = \sum_{\alpha} s_{\alpha}^2$$

Bsp. 2.10. C_{2v} hat 4 Gruppenelemente und 4 eindimensionale irreduzible Darstellungen.

Erinnerung 2.7, großes Orthogonalitätstheorem.

$$\sum_{a=1}^g T_{ip}^{(\alpha)}(G_a) T_{jq}^{(\beta)}(G_a)^* = \frac{g}{s_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{pq}$$

Die $T_{ip}^{(\alpha)}(G_a)$ sind Vektoren in einem g -dimensionalen Raum $\{T_{ij}^{(\alpha)}(G_1), T_{ij}^{(\alpha)}(G_2), \dots, T_{ij}^{(\alpha)}(G_g)\}$.

Wie viele Vektoren gibt es?

$$i, j = 1, \dots, s_{\alpha}$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\tilde{n}} s_{\alpha}^2 = g$$

$\tilde{n} \dots$ Zahl der irreduziblen Darstellungen.

\Rightarrow g -Vektoren $\{T_{ij}^{(\alpha)}(G_1), \dots, T_{ij}^{(\alpha)}(G_g)\}$ spannen den g -dimensionalen Raum auf.

Können jeden beliebigen Vektor in diesem Raum darstellen als

$$\mathbf{v} = \sum_a \sum_{\alpha, i, j} c(\alpha, i, j) T_{ij}^{(\alpha)}(G_a)$$

Betrachten jetzt einen Vektor $\tilde{\mathbf{v}}$ im Unterraum der Dimension der Zahl der Klassen.

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{v}} &= \sum_b \sum_{\alpha, i, j} c(\alpha, i, j) T_{ij}^{(\alpha)} (G_b^{-1} G_a G_b) \\ &= \sum_b \sum_{\alpha, i, j} \sum_{k, l} c(\alpha, i, j) T_{ik}^{(\alpha)} (G_b^{-1}) T_{kl}^{(\alpha)} (G_a) T_{lj}^{(\alpha)} (G_b) \\ &= \sum_b \sum_{\alpha, i, j} \sum_{k, l} c(\alpha, i, j) T_{ik}^{(\alpha)} (G_b)^* T_{lj}^{(\alpha)} (G_b) T_{kl}^{(\alpha)} (G_a) \\ &= \sum_{\alpha, i, j} \sum_{k, l} c(\alpha, i, j) \frac{g}{s_\alpha} \delta_{kl} \delta_{ij} T_{kl}^{(\alpha)} (G_a) \\ &= \frac{g}{s_\alpha} \sum_{\alpha, i} c(\alpha, i, j) \chi^{(\alpha)} (G_a) \end{aligned}$$

Dieser Unterraum wird offensichtlich durch die Charaktere $\chi^{(\alpha)}$ aufgespannt.

\Rightarrow Die Zahl der Klassen einer Gruppe entspricht der Zahl der inäquivalenten irreduziblen Darstellungen!

Bem. 2.8. Welche Informationen stecken in einer Charaktertafel?

- 1) Zahl der inäquivalenten irreduziblen Darstellungen \cong Zahl der Klassen;
- 2) Dimension s_α der irreduziblen Darstellungen erfüllen $\sum_\alpha s_\alpha^2 = g$;
- 3) \exists immer die triviale 1-Darstellung $s_1 = 1, T(G_a) = 1 \forall a, \chi(G_a) = 1 \forall a$;
- 4) Reihen sind orthogonal

$$\sum_p c_p \chi_p^{(\alpha)} \chi_p^{(\beta)*} = g \delta_{\alpha\beta}$$

Sei speziell β die 1-Darstellung, $\alpha \neq \beta \Rightarrow \sum_p c_p \chi_p^{(\alpha)} = 0$;

- 5) Spalten sind orthogonal

$$\sum_\alpha \chi_p^{(\alpha)} \chi_q^{(\alpha)*} = \frac{g}{c_p} \delta_{pq}$$

Sei speziell $q = e \Rightarrow \sum_\alpha \chi_p^{(\alpha)} s_\alpha = 0$ für $p \neq e$

	$C_1(e)$	C_2	C_3	\dots	C_n
$T^{(1)}$	1	1	1	\dots	1
$T^{(2)}$	s_2				
\dots	\vdots				
$T^{(n)}$	s_n				

6) Oft werden in den Charaktertafeln auch die den Darstellungen zugehörigen Basisfunktionen angegeben

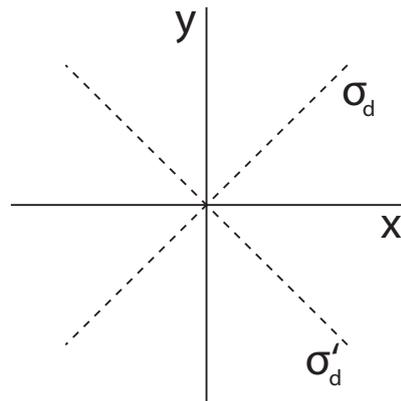
Bsp. 2.11. C_{4v}

	e	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	Basisfkt.
A_1	1	1	1	1	1	$z, x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y), (xz, yz)$

Betrachten die Wirkung der Operationen der C_{4v} -Gruppe auf den Punkt (x, y, z)

$$\sigma_{xz} = \left(\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) , \quad \sigma_{yz} = \left(\begin{array}{cc|c} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right)$$

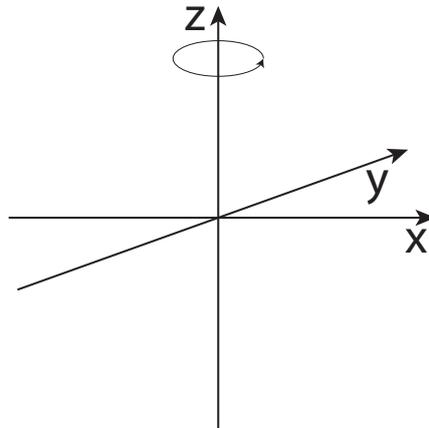
σ_d sind Spiegelungen an Mittelsenkrechten:



$$\sigma_d = \left(\begin{array}{cc|c} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) , \quad \sigma_{d'} = \left(\begin{array}{cc|c} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right)$$

$$C_2 = \left(\begin{array}{cc|c} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) , \quad C_4 = \left(\begin{array}{cc|c} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right)$$

$\Rightarrow (x, y)$ und z erzeugen die irreduziblen Darstellungen E und A_1 .



Betrachten Wirkung auf R_z , d.h. Rotation um z -Achse:

$$R_z \xrightarrow{e} R_z$$

$$R_z \xrightarrow{C_4} R_z$$

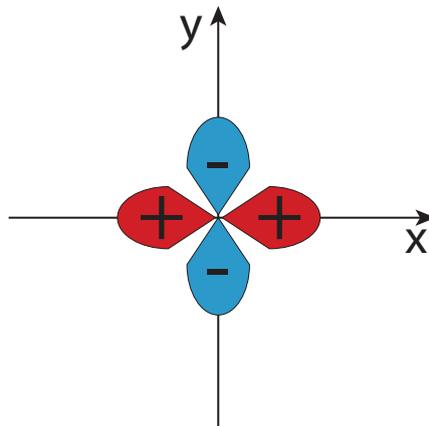
$$R_z \xrightarrow{C_2} R_z$$

$$R_z \xrightarrow{\sigma_v} -R_z$$

$$R_z \xrightarrow{\sigma_d} -R_z$$

D.h. R_z erzeugt Darstellung A_2 .

Betrachten jetzt Wirkung auf Basisfkt. $x^2 - y^2$



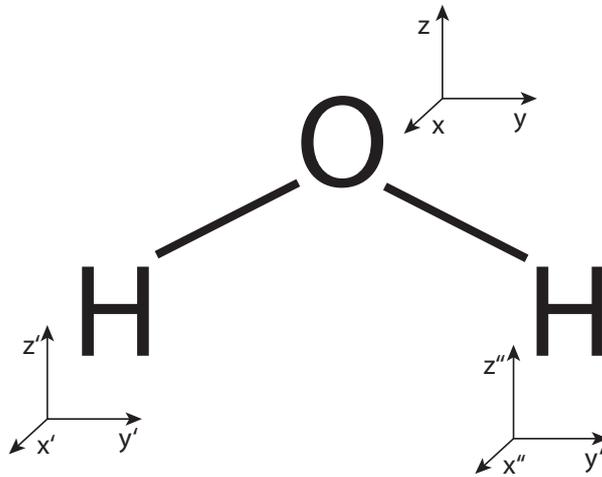
$$\begin{aligned}
 (x^2 - y^2) &\xrightarrow{e} (x^2 - y^2) \\
 (x^2 - y^2) &\xrightarrow{C_4} -(x^2 - y^2) \\
 (x^2 - y^2) &\xrightarrow{C_2} (x^2 - y^2) \\
 (x^2 - y^2) &\xrightarrow{\sigma_v} (x^2 - y^2) \\
 (x^2 - y^2) &\xrightarrow{\sigma_d} -(x^2 - y^2)
 \end{aligned}$$

D.h. $(x^2 - y^2)$ erzeugt Darstellung B_2 .

2.9.3 Anwendung: Symmetrie von Molekülschwingungen

- Jedes der N Atome eines Moleküls hat 3 Freiheitsgrade;
- $3N$ Einheitsvektoren sind Basis einer $3N$ -dimensionaler reduzibler Darstellung der Punktgruppe des Moleküls;
- Ausreduktion führt (neben Translation und Rotation) auf die $3N-6$ Normalschwingungen, die durch die irreduzible Darstellung charakterisiert werden, nach denen sie transformieren.

Bsp. 2.12. H_2O -Molekül mit C_{2v} -Symmetrie



9 Einträge auf der Diagonalen, $\chi(\sigma_{yz}) = 3$

Vergleich mit der Charaktertafel

	e	C_2	σ_{xy}	σ_{yz}	Basisfkt.
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz
Γ	9	-1	1	3	

$$\text{Ansatz: } \Gamma = m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 B_1 + m_4 B_2$$

$$m_1 = \frac{1}{4} \{1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3\} = 3$$

$$m_2 = \frac{1}{4} \{1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) + (-1) \cdot 1 + (-1) \cdot 3\} = 1$$

$$m_3 = \frac{1}{4} \{1 \cdot 9 + (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 3\} = 2$$

$$m_4 = \frac{1}{4} \{1 \cdot 9 + (-1) \cdot (-1) + (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 3\} = 3$$

$$\Rightarrow \Gamma = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

Allgemein gilt $\Gamma = \Gamma_{trans} + \Gamma_{rot} + \Gamma_{vib}$.

Ablesen aus Charaktertafel

$$\begin{aligned} R_z &\longrightarrow A_2, & R_y &\longrightarrow B_1, & R_x &\longrightarrow B_2 \\ T_z &\longrightarrow A_1, & T_x &\longrightarrow B_1, & T_y &\longrightarrow B_2 \end{aligned}$$

Damit verbleiben für Vibrationen

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 + B_2$$

D.h. das H₂O-Molekül hat 3 Schwingungen, eine mit B₂-Symmetrie und zwei mit A₁-Symmetrie.

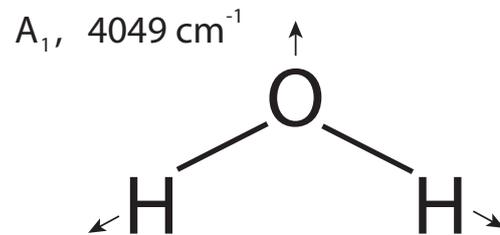
Erinnerung

A₁: totalsymmetrisch

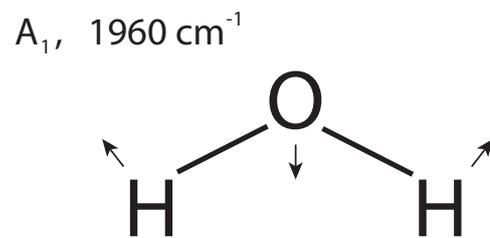
B_2 : antisymmetrisch bzgl. C_2

antisymmetrisch bzgl. σ_{xz}

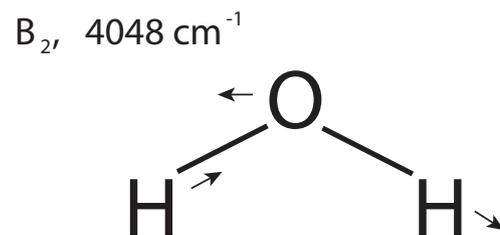
⇒ Symmetrische Streckschwingung



⇒ Symmetrische Knickschwingung



⇒ Asymmetrische Streckschwingung



2.10 Das direkte Produkt zweier Darstellungen

$n \times n$ - Matrix A , $m \times m$ -Matrix B können mittels „direkten Produkts“ zu einer $n \cdot m \times n \cdot m$ -Matrix verknüpft werden:

$$(A \times B)_{ij,kl} = A_{ik}B_{jl}$$

Bsp. 2.13.

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}$$

$$A \times B = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{12}b_{11} & a_{13}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{12}b_{12} & a_{13}b_{12} \\ a_{21}b_{11} & a_{22}b_{11} & a_{23}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{22}b_{12} & a_{23}b_{12} \\ a_{31}b_{11} & a_{32}b_{11} & a_{33}b_{11} & a_{31}b_{12} & a_{32}b_{12} & a_{33}b_{12} \\ a_{11}b_{21} & & & & & \vdots \\ a_{21}b_{21} & & & & & \vdots \\ a_{31}b_{21} & \dots & \dots & \dots & \dots & a_{33}b_{22} \end{pmatrix}$$

Auf diese Weise lassen sich auch Produkte von Darstellungen konstruieren

$$\begin{aligned} \widehat{T}^{(\alpha)} \times \widehat{T}^{(\beta)} &= \widehat{T}^{(\alpha \times \beta)} \\ \widehat{T}_{ij}^{(\alpha \times \beta)} &= \widehat{T}_{ik}^{(\alpha)}(G_a) \widehat{T}_{jl}^{(\beta)}(G_a) \end{aligned}$$

Ist $\widehat{T}^{(\alpha \times \beta)}$ eine Darstellung?

Untersuchen:

$$\begin{aligned} [T^{(\alpha \times \beta)}(G_a) T^{(\alpha \times \beta)}(G_b)]_{ij,kl} &= \sum_{m,n} T_{ij,mn}^{(\alpha \times \beta)}(G_a) T_{mn,kl}^{(\alpha \times \beta)}(G_b) \\ &= \sum_{m,n} T_{im}^{(\alpha)}(G_a) T_{jn}^{(\beta)}(G_a) T_{mk}^{(\alpha)}(G_b) T_{nl}^{(\beta)}(G_b) \\ &= T_{ik}^{(\alpha)}(G_a G_b) T_{jl}^{(\beta)}(G_a G_b) \\ &= T_{ij,kl}^{(\alpha \times \beta)}(G_a G_b) \end{aligned}$$

Darstellungseigenschaft erfüllt!

Charakter:

$$\begin{aligned}\chi^{(\alpha \times \beta)}(G_a) &= \sum_{ij} T_{ij,ij}^{(\alpha \times \beta)}(G_a) \\ &= \sum_{ij} T_{ii}^{(\alpha)}(G_a) T_{jj}^{(\beta)}(G_a) \\ &= \chi^{(\alpha)}(G_a) \chi^{(\beta)}(G_a)\end{aligned}$$

Im Bsp. 2.13

$$\text{Sp}(A \times B) = (a_{11} + a_{22} + a_{33})(b_{11} + b_{22}) = \text{Sp}(A) \cdot \text{Sp}(B)$$

Auch wenn $\widehat{T}^{(\alpha)}$ und $\widehat{T}^{(\beta)}$ irreduzibel sind, ist das direkte Produkt i.a. reduzibel

$$\begin{aligned}\widehat{T}^{(\alpha \times \beta)} &= \sum_{\gamma} m_{\gamma} \widehat{T}^{(\gamma)} \\ \text{mit: } m_{\gamma} &= \frac{1}{g} \sum_p c_p \chi_p^{(\gamma)*} \chi_p^{(\alpha)} \chi_p^{(\beta)}\end{aligned}$$

Bsp. 2.14. Diedergruppe D_3

	e	$2C_3$	$3C_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$E \times E$	4	1	0

$E \times E$: Direktes Produkt der 2-dimensionalen Darstellung E mit sich.

$$\begin{aligned}E \times E &= \sum_{\gamma} m_{\gamma} T^{(\gamma)} \\ \text{mit } m_{\gamma} &= \frac{1}{6} \sum_p c_p \chi_p^{(\gamma)} \chi^{(E \times E)}\end{aligned}$$

ablesen

$$\begin{aligned}m_1 &= \frac{1}{6} \{1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 0\} = 1 \\ m_2 &= \frac{1}{6} \{1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot (-1) \cdot 0\} = 1 \\ m_3 &= \frac{1}{6} \{1 \cdot 2 \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot 0\} = 1\end{aligned}$$

Damit $E \times E = A_1 + A_2 + E$

$A_2 \times E?$ $\chi(e) = 2, \chi(C_3) = -1, \chi(C_2) = 0$

$\Rightarrow m_1 = 0, m_2 = 0, m_3 = 1$

$\Rightarrow A_2 \times E = E$

analog

$$A_1 \times A_1 = A_1$$

$$A_1 \times A_2 = A_2$$

$$A_1 \times E = E$$

$$A_2 \times A_2 = A_1$$

Enthält das Produkt zweier Darstellungen $\widehat{T}^{(\alpha)}$ und $\widehat{T}^{(\beta)}$ die totalsymmetrische Darstellung A_1 ?

$$\begin{aligned} m_{1_{\alpha\beta}} &= \frac{1}{g} \sum c_p \chi_p^{(A_1)*} \chi_p^{(\alpha)} \chi_p^{(\beta)} \\ &= \frac{1}{g} \sum c_p \chi_p^{(\alpha)} \chi_p^{(\beta)} \end{aligned}$$

Orthogonalitätsrelation aus 2.8 $\rightarrow = \delta_{\alpha\beta}$

\Rightarrow Das direkte Produkt zweier irreduzibler Darstellungen enthält dann und nur dann die totalsymmetrische Darstellung, wenn die beiden Darstellungen gleich sind. Sie ist dann genau einmal enthalten.

Direkte Produktdarstellungen treten dort auf, wo man Produkte von Funktionen betrachtet.

Transformiert sich ein Satz von Funktionen $\phi_k^{(\alpha)}(\mathbf{r})$ ($k = 1, \dots, s_\alpha$) nach $\widehat{T}^{(\alpha)}$ und ein weiterer Satz $\psi_l^{(\beta)}(\mathbf{r})$ ($l = 1, \dots, s_\beta$) nach $\widehat{T}^{(\beta)}$, dann transformieren sich die $s_\alpha s_\beta$ Funktionen $\phi_k^{(\alpha)}(\mathbf{r})\psi_l^{(\beta)}(\mathbf{r})$ nach $\widehat{T}^{(\alpha \times \beta)}$:

$$\begin{aligned} \widehat{T}(G_a) \left\{ \phi_k^{(\alpha)} \psi_l^{(\beta)} \right\} &= \sum_{i,j} \widehat{T}_{ik}^{(\alpha)}(G_a) \widehat{T}_{jl}^{(\beta)}(G_a) \cdot \dots \cdot \left\{ \phi_i^{(\alpha)} \psi_j^{(\beta)} \right\} \\ &= \sum_{i,j} T_{ij,kl}^{(\alpha \times \beta)}(G_a) \left\{ \phi_i^{(\alpha)} \psi_j^{(\beta)} \right\} \end{aligned}$$

2.10.1 Anwendung: Berechnung von Matrixelementen

Betrachten Integral über Ortsfunktion $\int f(\mathbf{r})d^3r$. Integral darf nicht von Orientierung des Moleküls abhängen, d.h. bei Anwendung einer Symmetrieoperation G muß der Wert erhalten bleiben:

$$\int f(\mathbf{r})d^3r = \int f(\mathbf{r}')d^3r'$$

$$f(G_a^{-1}\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}'), d^3r' = d^3r \rightarrow = \int f(G_a^{-1}\mathbf{r})d^3r$$

$$G_a f(\mathbf{r}) = f(G_a^{-1}\mathbf{r}) \rightarrow = \int G_a f(\mathbf{r})d^3r$$

Da das für alle Symmetrieoperationen G_a gelten muß, muß sich die Funktion $f(\mathbf{r})$ nach der totalsymmetrischen Darstellung transformieren, wenn das Integral $\neq 0$ sein soll.

1D-Beispiel:

$$\int_{-a}^a \sin(x)dx = 0 \quad , \quad \int_{-a}^a \cos(x)dx \neq 0$$

weil $\cos(x)$ inversionssymmetrisch ist: $\cos(-x) = \cos(x)$.

Falls $f(\mathbf{r}) = f_1(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r})$, dann muß das direkte Produkt der beiden Darstellungen von f_1 und f_2 die totalsymmetrische Darstellung enthalten!

Das erfordert, daß die beiden Darstellungen gleich sind (siehe oben).

Bsp. 2.15. Überlappungsintegrale

$$S_{kl} = \int \psi_k \psi_l dV$$

$\neq 0$ nur, falls die Atomorbitale ψ_k, ψ_l gleiches Symmetrieverhalten haben.

Falls $f(\mathbf{r}) = f_1(\mathbf{r})f_2(\mathbf{r})f_3(\mathbf{r})$, dann muß das direkte Produkt zweier beliebig gewählten Darstellungen die dritte Darstellung enthalten, damit das Integral nicht verschwindet.

Bsp. 2.16. Matrixelemente mit \hat{H}

$$H_{kl} = \langle \psi_k | \hat{H} | \psi_l \rangle$$

\hat{H} transformiert sich stets nach der totalsymmetrischen Darstellung (Energie darf sich nicht ändern, wenn Symmetrieoperationen angewandt werden).

Damit das Matrixelement nicht verschwindet, müssen ψ_k und ψ_l sich nach der gleichen Darstellung transformieren.

⇒ Es mischen sich nur Zustände gleicher Symmetrie!

Bsp. 2.17. Symmetrierauswahlregel opt. Übergänge, betrachten

$$\int \phi_a(\mathbf{r}) \mathbf{r} \phi_l(\mathbf{r}) d^3r$$

z.B. Molekül mit C_{4v} -Symmetrie. Charaktertafel:

	e	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	Basis
A_1	1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y)

Komponenten des Ortsvektors transformieren sich nach E, A_1 .

Sind Übergänge $a_1 \rightarrow b_1$ erlaubt?

Gilt $A_1 \times B_1 = B_1$

$B_1 \neq A_1, B_1 \neq E$

⇒ D.h. Übergänge $a_1 \rightarrow b_1$ finden nicht statt!