

Wir betrachten direkt ein physikalisches Beispiel, um die Entwicklung mathematischer Resultate zu motivieren.

Kleine Schwingungen von Molekülen

(oder: von Massepunkten, die mit Federn verbunden sind)

Molekül mit N Atomen mit Koordinaten $y = (\vec{y}_1, \dots, \vec{y}_N) \in \mathbb{R}^{3N}$.

Gleichgewichtslage: $y^* \in \mathbb{R}^{3N}$.

- Symmetriegruppe $G \subset O(3)$: $g \in G$ bildet Atome desselben Elements aufeinander ab. D.h.: für alle $g \in G$ gibt es eine (eindeutige) Permutation $\sigma \in S_N$, die gleichartige Atome auf sich selbst abbildet ($\sigma(i) = j$ kann nur gelten, wenn Atome i und j gleich sind), sodass $g \vec{y}_i^* = \vec{y}_{\sigma(i)}^*$, $j = 1, \dots, N$.

\Rightarrow Haben eine Darstellung $\rho: G \rightarrow GL(3N, \mathbb{R})$,

$$\rho(g)(\vec{y}_1, \dots, \vec{y}_N) = (g \vec{y}_{\sigma^{-1}(1)}, \dots, g \vec{y}_{\sigma^{-1}(N)}),$$

und $\rho(g) y^* = y^* \forall g \in G$.

Bemerkung $\rho(g) \in O(3N)$. Also ist ρ eine orthogonale Darstellung; aufgefasst als komplexe Darstellung ist ρ unitär.

Beispiele. $\text{CH}_4 \Rightarrow y^* = (\vec{y}_1, \vec{y}_2, \vec{y}_3, \vec{y}_4, \vec{0})$, $G = S_4$.

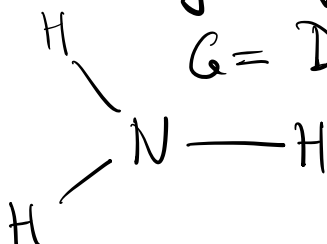


• $g = 120^\circ$ -Rotation R um die $C-H_4$ -Achse

$$\Rightarrow \sigma = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 2 & 3 & 1 & 4 & 5 \end{pmatrix}, \quad \rho(g) = \begin{pmatrix} 0 & R & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & R & 0 & 0 \\ R & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & R \end{pmatrix}.$$

$$\cdot \text{NH}_3 \Rightarrow y^* = \left(\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{0} \right),$$

$G = D_3$.



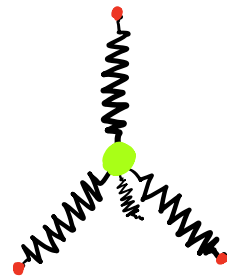
H-Atome

N-Atom

Ziel: Verwendung von Darstellungstheorie, um **qualitative Aussagen** über **Schwingungsfrequenzen** zu treffen (und um quantitative Aussagen systematischer zu erhalten).

Stellen uns das Molekül hier klassisch vor:

Atome \rightarrow Massepunkte
Bindungen \rightarrow Federn



Potential: $V(y) = V(\vec{y}_1, \dots, \vec{y}_N)$, d.h. $V: \mathbb{R}^{3N} \rightarrow \mathbb{R}$.

Annahme: V hängt nur von relativen Positionen der Atome ab,

$$V(R\vec{y}_1, \dots, R\vec{y}_N) = V(\vec{y}_1, \dots, \vec{y}_N) \quad \forall R \in O(3).$$

• Symmetrie: für $\sigma \in S_N$ wie oben gilt $V(\vec{y}_{\sigma(1)}, \dots, \vec{y}_{\sigma(N)}) = V(\vec{y}_1, \dots, \vec{y}_N)$.

$$\Rightarrow V(g(y)) = V(y) \quad \forall g \in G, y \in \mathbb{R}^{3N}.$$

Bewegungsgleichungen für Atom $i=1, \dots, N$ mit Masse m_i und Position $\vec{y}_i = (y_i^1, y_i^2, y_i^3)$.

$$\otimes \quad m_i \frac{d^2 y_i^\alpha(t)}{dt^2} = - \frac{\partial V}{\partial y_i^\alpha}(y(t)). \quad \rightsquigarrow \text{Gekoppeltes System von } N \times 3 \text{ Gleichungen.}$$

Im Gleichgewichtszustand y^* : $\frac{\partial V}{\partial y_i^\alpha}(y^*) = 0 \quad \forall i=1, \dots, N$.

Für kleine Schwingungen: $y(t) = y^* + \underbrace{x(t)}_{\text{klein}}$, Taylor-Entwicklung von $\frac{\partial V}{\partial y_i^\alpha}$

$$\otimes \Leftrightarrow m_i \frac{d^2 x_i^\alpha(t)}{dt^2} = - \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 V}{\partial y_i^\alpha \partial y_j^\beta}(y^*) x_j^\beta(t) + \underbrace{(\text{Terme quadratisch in } x_k^\gamma)}_{\text{vernachlässigen}}$$

$$\rightsquigarrow \textcircled{\#} \quad \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -A x(t), \quad A = 3N \times 3N \text{ - Matrix mit Matrix-} \\ \text{elementen } A_{(i,\alpha),(j,\beta)} = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 V}{\partial y_i^\alpha \partial y_j^\beta}(y^*).$$

(Übung: A ist diagonalisierbar. Hinweis: A ist ähnlich zur symmetrischen Matrix mit Matrixelementen $m_i^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial^2 V}{\partial y_i^\alpha \partial y_j^\beta}(y^*) m_j^{-\frac{1}{2}}.$)

Zentrale Beobachtung: $\rho(g)A = A\rho(g) \quad \forall g \in G$, d.h. A ist G -äquivalent.

Beweis Differenzieren $V(\rho(g)y) = V(y)$ an $y = y^*$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 V}{\partial y_i^\alpha \partial y_j^\beta}(y^*) = \sum_{\substack{k, l=1, \dots, N \\ \gamma, \delta=1, \dots, 3}} \underbrace{\rho(g)_{(k, \gamma), (i, \alpha)} \rho(g)_{(l, \delta), (j, \beta)}}_{\parallel} \frac{\partial^2 V}{\partial y_k^\gamma \partial y_l^\delta}(y^*).$$

$\rho(g^{-1})_{(j, \beta), (l, \delta)}$, da $\rho(g)$ orthogonal ist,
also $\rho(g)^{-1} = \rho(g^{-1}) = \rho(g)^T$.

□

- Um die Frequenzen von kleinen Schwingungen zu berechnen, setzen wir $x(t) = e^{i\omega t} x_0$ ($\omega \in \mathbb{C}$, $x_0 \in \mathbb{R}^{3N}$) in die Bewegungsgleichung $(\#)$ ein $\rightsquigarrow Ax_0 = \omega^2 x_0$.
- Ist $\lambda > 0$ ein Eigenwert von A , so ist $\omega = \sqrt{\lambda}$ eine Eigenfrequenz des Moleküls.

Fragen: (1) Was impliziert die Symmetrie G über die Anzahl der verschiedenen Eigenfrequenzen?

(2) Kann man die Eigenfrequenzen in konkreten Beispielen "einfach" ausrechnen?

Abstraktes Setup • V = endlich-dimensionaler komplexer Vektorraum
• $\rho: G \rightarrow GL(V)$ Darstellung einer endlichen Gruppe G
• $A: V \rightarrow V$ diagonalisierbare lineare Abbildung,

\mathbb{C} -äquivalent ($A \circ g(g) = g(g) \circ A \quad \forall g \in G$),

Satz Sei $V = V_1 \oplus \dots \oplus V_N$ eine Zerlegung in irreduzible Unterräume.

Dann hat A höchstens N verschiedene Eigenwerte.

Bezüglich einer passenden Basis von V hat A die Form

$$A = \text{diag} \left(\underbrace{\lambda_1, \dots, \lambda_1}_{\dim V_1 \text{-mal}}, \dots, \underbrace{\lambda_N, \dots, \lambda_N}_{\dim V_N \text{-mal}} \right).$$

Beweis • Sei $E_i \subset V$ ein Eigenraum von A zum Eigenwert $\lambda_i \in \mathbb{C}$.

Für $v \in E_i$ gilt dann $A(g(g)v) = g(g)(Av) = g(g)(\lambda_i v) = \lambda_i g(g)v$.

$\Rightarrow g(g)v \in E_i$, d.h. E_i ist ein invarianter Unterraum.

• Zerlegen $E_i = W_i^{(1)} \oplus \dots \oplus W_{k_i}^{(i)}$ in irreduzible Unterräume,

dann ist $V = E_1 \oplus \dots \oplus E_\ell$ (da A diagonalisierbar ist)

$$= \underbrace{W_1^{(1)} \oplus \dots \oplus W_{k_1}^{(1)} \oplus \dots \oplus W_1^{(\ell)} \oplus \dots \oplus W_{k_\ell}^{(\ell)}}_{N \text{ Summanden}}$$

(# Summanden in Zerlegung in irreduzible Unterräume ist bestimmt durch Charaktertheorie \Rightarrow unabhängig von der Wahl der Zerlegung!).

A hat die gewünschte Form, wenn wir Basen der $W_k^{(i)}$ zusammenfügen zu einer Basis von V . \square

\Rightarrow Anzahl verschiedener Schwingungsfrequenzen gibt Auskunft über Symmetrien eines nicht vollständig bekannten Moleküls.

In speziellen Situationen kann man mehr aussagen:

Satz V, s, A, V_1, \dots, V_N wie oben. Gilt $g_{V_i} \neq g_{V_j}$ für alle $i \neq j$, so gilt $A|_{V_i} = \lambda_i 1_{V_i}$ für geeignete $\lambda_i \in \mathbb{C}$.

Beweis Die Projektion $p_i: V \rightarrow V_i$ auf die i -te isotypische Komponente ist G -äquvariant $\Rightarrow p_i \circ A|_{V_j}: V_j \rightarrow V_i$ ist G -äquvariant (als Verknüpfung der G -äquvarianten Abbildungen $A|_{V_j}: V_j \rightarrow V$ und $p_i: V \rightarrow V_i$). **Schur** $\Rightarrow p_i \circ A|_{V_j} = 0$, falls $i \neq j$ (also $A|_{V_j}: V_j \rightarrow V_j$) und $A|_{V_j} = \lambda_j 1_{V_j}$ (auch wegen **Schur**). \square

Beispiel n Massepunkte auf einem kreisförmigen Ring, mit identischen Federn mit den jeweiligen zwei Nachbarn verbunden.

Bewegungsgleichung: $\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} = -A \vec{x}$, $A =$ "diskreter Laplace-Operator"

$$\begin{pmatrix} -2 & 1 & 0 & \dots & 0 & 1 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ & & \ddots & & & \\ 1 & 0 & \dots & 0 & 1 & -2 \end{pmatrix},$$

$\Rightarrow A$ ist $\mathbb{Z}/n\mathbb{Z}$ -äquvariant. Eingeschränkt auf isotypische Komponente

$\mathbb{C} \cdot (1, e^{\frac{2\pi i}{n} j}, \dots, e^{\frac{2\pi i}{n} j(n-1)})$, $j=0, \dots, n-1$, A ist Multiplikation

mit $\lambda_j = e^{-\frac{2\pi i}{n} j} - 2 + e^{\frac{2\pi i}{n} j} = 2(\cos(\frac{2\pi j}{n}) - 1)$.

$$= -4 \sin^2\left(\frac{\pi j}{n}\right).$$

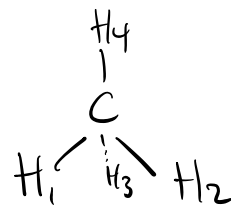
Zurück zum Methan-Molekül CH_4 .

$N=5$ Atome; **Potential**: $V(R\vec{y}_1, \dots, R\vec{y}_4, R\vec{y}_C) = V(\vec{y}_1, \dots, \vec{y}_4, \vec{y}_C)$ $\forall R \in O(3)$,
 $V(\vec{y}_{\sigma(1)}, \dots, \vec{y}_{\sigma(4)}, \vec{y}_C) = V(\vec{y}_1, \dots, \vec{y}_4, \vec{y}_C)$ $\forall \sigma \in S_4$.
 \swarrow
C-Atom

Gleichgewichtslage: $\vec{y}^* = (\vec{y}_1^*, \dots, \vec{y}_4^*, \vec{y}_C^*)$ mit $\vec{y}_C^* = \vec{0}$, $\vec{y}_1^*, \dots, \vec{y}_4^*$ Eckpunkte

eines im Ursprung zentrierten regulären Tetraeders.

Symmetriegruppe: $G = S_4$ (auch genannt Tetraedergruppe).



Charaktertafel: S_4 hat 5 irreduzible Darstellungen ρ_1, \dots, ρ_5 ;
Grösse der Konjugationsklasse

	1 [1]	6 [(1 2)]	8 [(1 2 3)]	6 [(1 2 3 4)]	3 [(1 2)(3 4)]	Nummerierung im Felder-Skript
triviale $\rightarrow \chi_1$ Darstellung	1	1	1	1	1	χ_1
Standardd. $\rightarrow \chi_2$	3	1	0	-1	-1	χ_5
Vorzeichend. $\rightarrow \chi_3$	1	-1	1	-1	1	χ_3
"Standard x Vorzeichen" $\rightarrow \chi_4$	3	-1	0	1	-1	χ_4
erhalten via Orthogonalitäts- relationen $\rightarrow \chi_5$	2	0	-1	0	2	χ_2

Ziel: Zerlegung der Darstellung $\rho: G \rightarrow GL(3 \cdot 5, \mathbb{C})$ in die irreduziblen Darstellungen ρ_1, \dots, ρ_5 .

Dazu: müssen den Charakter von ρ ausrechnen.

Behauptung:

	1 [1]	6 [(1 2)]	8 [(1 2 3)]	6 [(1 2 3 4)]	3 [(1 2)(3 4)]
χ_ρ	15	3	0	-1	-1

Beweis Betrachten $g = (1 2 3)$, und die zugehörige orthogonale Abbildung $R \in O(3)$.

$$\Rightarrow \rho(g) = \begin{pmatrix} 0 & R & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & R & 0 & 0 \\ R & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & R \end{pmatrix} \Rightarrow \chi_\rho(g) = 2 \cdot \text{Tr}(R).$$

Allgemein: $\chi_\rho(g) = (\text{Anzahl der Fixpunkte von } g) \times \text{Tr}(R)$.

"Fixpunktformel".

\hookrightarrow aufgefasst als Permutation aller 5 Atome, welche das C-Atom fixiert

Haben die Spuren $\text{Tr}(R)$ für alle relevanten $R \in O(3)$ bereits ausgerechnet. \square

$$\Rightarrow \chi_S = \sum_{j=1}^5 n_j \chi_j, \quad n_j = (\chi_S, \chi_j).$$

$$\text{Rechnung} \Rightarrow \chi_S = \chi_1 + \chi_4 + \chi_5 + 3\chi_2,$$

$$\rho = \rho_1 \oplus \rho_4 \oplus \rho_5 \oplus 3\rho_2 \oplus \rho_2 \oplus \rho_2.$$

\Rightarrow CH₄ hat höchstens 6 verschiedene Schwingungsfrequenzen.

Wir können mehr aussagen. Ist $x = (\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_4, \vec{x}_0)$, mit \vec{x}_i = Verschiebung des i -ten Atoms aus der Gleichgewichtslage, so sind folgende Verschiebungen keine Schwingungen:

(i) $x = (\vec{v}, \vec{v}, \vec{v}, \vec{v}, \vec{v})$. Für $g \in S_4 \leadsto R \in O(3)$ ist

$$\rho(g)x = (R\vec{v}, R\vec{v}, \dots, R\vec{v}).$$

\Rightarrow Die Einschränkung $\rho|_V$, $V = \{(\vec{v}, \dots, \vec{v}) : \vec{v} \in \mathbb{C}^3\}$
(3-dim.)

ist äquivalent zur Standarddarstellung ρ_2 von S_4 (Übung),

d.h. $\chi_{\rho|_V} = \chi_2$.

(ii) Infinitesimale Drehung um die Achse $\vec{b} \in \mathbb{R}^3$

entspricht der Verschiebung

$$x = (\vec{b} \times \vec{y}_1^*, \dots, \vec{b} \times \vec{y}_4^*, \vec{0}),$$

und $\rho(g)x = (R(\vec{b} \times \vec{y}_{\sigma^{-1}(1)}^*), \dots,$

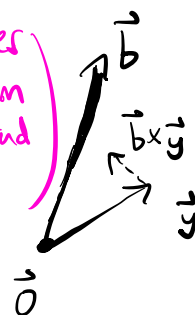
$$R(\vec{b} \times \vec{y}_{\sigma^{-1}(4)}^*), \vec{0}),$$

wobei $\sigma \in S_4$ die Permutation ist mit $R\vec{y}_i^* = \vec{y}_{\sigma(i)}^*$.

Da $R(\vec{b} \times \vec{y}) = \det(R)(R\vec{b} \times R\vec{y})$, ist

$$\rho|_W, \quad W = \{(\vec{b} \times \vec{y}_1^*, \dots, \vec{b} \times \vec{y}_4^*, 0) : \vec{b} \in \mathbb{C}^3\},$$

äquivalent zu ρ_4 .



Also hat $\rho : G \rightarrow GL(3 \cdot 5, \mathbb{C})$, eingeschränkt auf das orthogonale Komplement U von $V \oplus W$, den Charakter

$$\chi_1 + \chi_5 + 2\chi_2. \quad (\text{Bemerkung: } \dim U = 9.)$$

$\Rightarrow CH_4$ hat (höchstens) 4 verschiedene Schwingungsfrequenzen.

(Um diese konkret auszurechnen, kann man U in isotypische Komponenten zerlegen — explizit! — und muss dann ein explizites Potential V betrachten.)