

# FYMM/MMP III Harjoitus/Problem Set 4

Tehtävät palautetaan viimeistään tiistaina 9.10. klo 12. Problem set is due on Tue Oct 9 by 12 noon.

1. Etsi permutaatioryhmän  $S_3$  konjugaattiluokat  $C_i$  ja laadi niille karakteritaulukko.
2. **Vesimolekyylin ominaisvärähtelyt.** (Tässä tehtävässä joudut tukeutumaan Jonesin kirjaan. Kirjaston referenssihyllystä löytyy ainakin yksi kappale, muistathan ottaa muutkin huomioon äläkä omi kirjaa itsellesi.)

Vesimolekyyli  $H_2O$  koostuu kahdesta vetyatomista ja yhdestä happiatomista, molekyyliä voidaan ajatella tasakylkisenä kolmiona jonka kärjessä on happiatomi. Tässä tehtävässä tarkastellaan molekyylin värähtelytiloja tasapainoaseman suhteen. Kuten mekaniikasta lienee tuttua, systeemin kaikki värähtelytilat voidaan palauttaa lineaariyhdistelmäksi systeemin ominaisvärähtelyistä (normaalimoodista), jotka ovat systeemin "luonnolliset" värähtelymoodit. Normaalimoodit voidaan usein johtaa pelkästään käyttäen systeemin symmetrioita, yksinkertaisissa tapauksissa intuitio usein riittää. Tässä tehtävässä normaalimoodit etsitään käyttäen hyväksi ryhmien esitysteoriaa. Tehtävän tarkastelu on esitetty esimerkkinä Jonesin kirjan luvussa 5.2., tehtävänäsi on käydä läpi yksityiskohdat. Normaalimoodista, karakteritauluista, ja käytetyistä notatioista löytyy selvennystä kirjan aiemmista luvuista.

Vesimolekyyli on symmetrinen 1) 180 asteen kiertojen  $a$  happiatomin ja vetyatomien välisen kolmion sivun keskipisteen kautta kulkevan akselin suhteen, 2) heijastusten  $b$  suhteen, kun heijastustasona on kolmiota vasten kohtisuorassa oleva taso joka lävistää kolmion em. akselin kohdalta. (Kuva: katso Jones.) Operaatiot  $a, b$  ja identtinen kuvaus generoivat ryhmän  $C_{2v} \equiv \{e, a, b, ab\}$  joka on isomorfinen dihedrisen ryhmän  $D_2$  kanssa, joka on edelleen isomorfinen tuloryhmän  $Z_2 \times Z_2$  kanssa (joka tunnettiin myös nimellä "Vierergruppe"). Vaikkakin äkkipäätä operaatiot  $a$  ja  $b$  vaikuttavat samankaltaisilta, sillä kummatkin vaihtavat vetyatomien paikat keskenään, ovat ne kuitenkin eri operaatiot, sillä toinen on kierto ja toinen heijastus. Erityisesti tämä näkyy siinä miten operaatiot vaikuttavat atomien poikkeamavektoreihin. Merkitään atomien poikkeamia tasapainoasemistaan vektoreilla  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ ,  $i = 1, 2, 3$ . Täten ryhmän  $C_{2v}$  toimintaa poikkeamavektorien avaruudessa vastaa 9-ulotteinen esitys  $D^{(9)}(g)$ ,  $g \in C_{2v}$  vektoriavaruudessa  $R^9$ . (Huom, kyseessä on nyt reaalikertoimien vektoriavaruus ja esitys, mutta sekaannusta ei pitäisi tulla.) Tehtävänäsi on

- i) etsiä esityksen  $D^{(9)}$   $9 \times 9$  esitysmatriisit
- ii) etsiä  $C_{2v}$ :n karakteritaulu ja etsiä sen avulla esityksen  $D^{(9)}$  täydellinen reduktio.
- iii) etsiä esityksen  $D^{(9)}$  rajoittuma  $D_{vib}^{(9)}$  molekyylin todellisten värähtelymoodien aliavaruuteen (poistaen triviaalit molekyylin massakeskipisteen liikkeeseen ja koko molekyylin pyörimiseen liittyvät vapausasteet) ja etsiä  $D_{vib}^{(9)}$ :in täydellinen reduktio

iv) etsiä molekyylin värähtelyjen normaalimoodit (niitä vastaavat poikkeamavektorit), esitä tulokset myös kuvina.

Normaalimoodeihin liittyviä ominaisuuksia ei voi johtaa suoraan symmetrioista, sillä ne riippuvat molekyylin sidosten voimakkuuksista, ts. systeemin potentiaalienergiasta. Vastauksessasi älä vain suoraan kopioi sitä mitä Jones sanoo, vaan perustele tulokset, aivojen käyttö on suositeltavaa.

Same in English:

1. Find the conjugacy classes  $C_i$  of the permutation group  $S_3$  and construct their character table.
2. **Normal Modes of a Water Molecule.** (In this problem you need to consult the book by Jones, you can find it in the reference section of the library, please be considerate to others and don't hog the book to yourself.)

The water molecule  $H_2O$  consists of two hydrogen atoms and one oxygen atom, the molecule can be considered as an isosceles triangle with hydrogen atoms at the base vertices. (Figure: see Jones.) In this exercise we consider vibrations of the molecule about the equilibrium. It should be familiar from Mechanics that generic vibrations of a system about the equilibrium can be reduced to linear combinations of the so-called normal modes, the "natural" vibrational modes of the system. Often the normal modes can be simply derived from symmetry considerations, in this exercise it is done in a formal manner using group representation theory. This exercise is considered as an example in section 5.2 of Jones, your task is to go through the details. Discussion on normal modes, character tables and notations can be found in the earlier sections of the book.

A water molecule is symmetric under 1) 180 degree rotations  $a$  about the axis passing through the oxygen molecule and bisecting the edge between the hydrogen atoms, 2) reflections  $b$ , with the plane of reflection perpendicular to the plane of the triangle and intersecting the plane at the above mentioned axis. (Figure: see Jones.) The operations  $a, b$  and the identity map generate the group  $C_{2v} \equiv \{e, a, b, ab\}$  which is isomorphic to the dihedral group  $D_2$ , which is again isomorphic to the direct product group  $Z_2 \times Z_2$  (also called the "Vierergruppe"). At first sight the operations  $a$  ja  $b$  appear to be similar, since both of them interchange the hydrogen atoms. However, they are really different operations, as the other one is a rotation and the other one a reflection. In particular, they act differently on the displacement vectors of the atoms. Denote the displacements of the atoms from their equilibrium positions by the vectors  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ ,  $i = 1, 2, 3$ . Thus the action of the group  $C_{2v}$  in the space of displacement vectors corresponds to a 9-dimensional representation  $D^{(9)}(g)$ ,  $g \in C_{2v}$  in the vector space  $R^9$ . (Note that this is now a real representation and vector space as opposed to the complex ones discussed in the lectures. However, the difference will not matter here.)

Your job is to

- i)** find the  $9 \times 9$  matrices of the representation  $D^{(9)}$
- ii)** construct the character table of  $C_{2\nu}$  and use it to determine the decomposition of the representation  $D^{(9)}$
- iii)** find the representation  $D_{vib}^{(9)}$ , the induced representation on the true vibrational degrees of freedom of the molecule (removing the trivial degrees of freedom corresponding to the center-of-mass motion and overall rotations of the molecule) and determine the decomposition of  $D_{vib}^{(9)}$
- iv)** find the vibrational normal modes (their displacement vectors), illustrate your results with figures as well.

The eigenfrequencies corresponding to the normal modes cannot be derived from symmetries alone, as they depend on the strengths of the molecular bindings between the atoms (the potential energy). Finally, don't just plain copy what's written in Jones, show the relevant details.