SYMETRIE V KVANTOVÉ MECHANICE

- grupa symetrie systému – hamiltonián (Schr. rce) invariantní při operacích symetrie z grupy
  - co přesně to znamená, jaké jsou důsledky, jak to souvisí s teorií reprezentací?
- popis kvantového systému (1 bezspin. částice): vektory z Hilbertova prostoru $L^2(\mathbb{R}^3)$
- působením nějaké grupy na tomto prostoru dostáváme (obvykle ∞-dim) reprezentaci unitárními lineárními operátory

$$\rho: G \to ISO(\mathcal{H}) \quad \dots \text{ izometrie na } \mathcal{H} \text{ (unit. opy)}$$

(zobrazení zach. vzdálenost)

- v nerel. kvant. mechanice jsou grupami symetrie obvykle $O(3)$, $SO(3)$ a jejich konečné podgrupy (bodové grupy), krystalograf. grupy (diskrétní podgrupy $E(3)$), ...

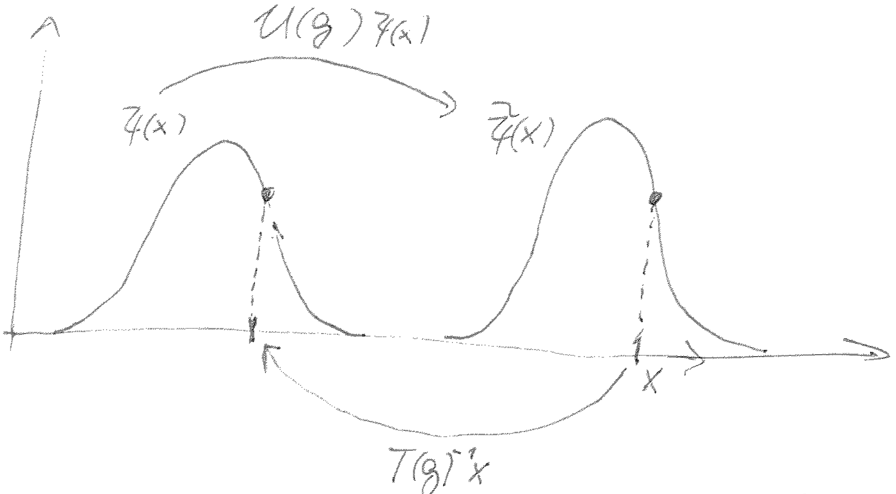
Působení grupy na $L^2(\mathbb{R}^3)$

- působení grupy na $\mathbb{R}^3$: $g \mapsto T(g) \in Aut(\mathbb{R}^3)$

$$\boxed{x' = T(g)x} \qquad x, x' \in \mathbb{R}^3$$

- odpovídající unitární operátor $U(g) \in ISO(L^2(\mathbb{R}^3))$:

$$\boxed{\tilde{\psi}(x) = U(g)\psi(x) = \psi(T(g)^{-1}x)} \qquad \forall \psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$$



posunutá funkce $\Leftrightarrow$ „$\tilde{\psi}$ v bodě x nabývá stejné hodnoty jako ψ v bodě $T(g)^{-1}x$“

- $U(g)$ je reprezentace grupy na $L^2(\mathbb{R}^3)$:

pořadí: $U(g_1)$ působí na fci $\psi(T(g_2)^{-1}\cdot)$

$$U(g_1)U(g_2)\psi(x) = U(g_1)\psi(T(g_2)^{-1}x) = \psi(T(g_2)^{-1}T(g_1)^{-1}x) =$$
$$= \psi([T(g_1)T(g_2)]^{-1}x) = \psi(T(g_1g_2)^{-1}x) = U(g_1g_2)\psi(x)$$

Transformace operátorů

- $\psi \mapsto U(g)\psi$
- chci, aby maticové elementy operátorů zůstaly beze změny
  - zatím netvrdím, že se jedná o operace symetrie, ale jen posouvám celý systém v prostoru ⇒ fyzika (střední hodnoty pozorovatelných, …) se nesmí změnit:

$$\Rightarrow \langle \psi | A \varphi \rangle = \langle U(g)\psi | \hat{A}\, U(g)\varphi \rangle$$

$\parallel$ unitarita $\qquad\qquad \parallel$

$$\langle U(g)\psi | U(g) A \varphi \rangle = \langle \psi | U(g)^{+} \hat{A}\, U(g) \varphi \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{A} = U(g)\, A\, U(g)^{+}} \qquad U(g)^{+} = U(g)^{-1}$$

Př: x-reprezentace: $\qquad U(g) A(x) \psi(x)$

$$\phi(x) = A(x)\psi(x) \xrightarrow{U(g)} \phi(T(g)^{-1}x) = A(T(g)^{-1}x)\, \psi(T(g)^{-1}x)$$

$$= A(T(g)^{-1}x)\, U(g)\psi(x) = \hat{A}(x)\, U(g)\psi(x)$$

$$\Rightarrow \boxed{U(g) A(x) \psi(x) = \hat{A}(x)\, U(g)\psi(x)}\ \forall \psi \Rightarrow \boxed{\Rightarrow \hat{A}(x) = U A U^{+} = A(T(g^{-1})x)}$$

- konkrétně např. $\boxed{A(x) = x}$ a $\boxed{g = i}$

$$\Rightarrow T(g)x = -x \qquad T(g)^{-1}x = -x$$

$$\Rightarrow U(g)\psi(x) = \psi(-x)$$

$$\Rightarrow U(g) A(x) U(g)^{-1} = U(g)\, x\, U(g)^{-1} = \boxed{-x = \hat{A}(x)}$$

$$U(g)\, x\, U(g)^{-1}\psi(x) = U(g)\, x\, \psi(-x) = -x\, \psi(-x)$$

konzistence:

$$\phi(x) = x\,\psi(x) \xmapsto{i} \phi(-x) = -x\,\psi(-x) \Leftrightarrow \tilde{\phi}(x) = \hat{A}(x)\tilde{\psi}(x) \checkmark$$

Pozn: více-komponentní vln. fce (bispinory, …)

- při působení grupy se navíc mohou míchat jednotlivé komponenty ⇒

$$U(g)\begin{pmatrix} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \\ \psi_3(x) \\ \psi_4(x) \end{pmatrix} = D(g)\begin{pmatrix} \psi_1(T(g)^{-1}x) \\ \vdots \\ \psi_4(T(g)^{-1}x) \end{pmatrix}$$

; D – 4-rozměrná mat. reprezentace grupy (bispinorová)

Transformace hamiltoniánu

$$H \xmapsto{g} \hat{H} = U(g) H U(g)^{+}$$

- H invariantní při transformaci grupy symetrie systému

$$\Rightarrow \boxed{H U(g) = U(g) H \quad \forall g \in G} \quad \nearrow \text{Def.}$$

Pozn: ještě neimplikuje $H = \lambda \mathbb{1}$, $U(g)$ není nutně konečně-rozměrná IR

- vlastní funkce

$$H\psi = \lambda\psi \xmapsto{g} U(g) H \psi \overset{[H,U]=0}{=} H U(g)\psi = \lambda U(g)\psi \quad \Rightarrow$$

$\Rightarrow$ ψ je vl. funkce H $\Leftrightarrow$ $U(g)\psi$ je vl. fce H přísl. stejnému vl. číslu

$\Rightarrow$ podprostor $\mathcal{H}_\lambda \subset \mathcal{H}$ je invar. podprostor při působení G na $\mathcal{H}$

$\Rightarrow$ lib. báze $\mathcal{H}_\lambda$ tvoří bázi repre G na $\mathcal{H}_\lambda$:

$$U(g)\psi_n = \sum_m \psi_m D(g)_{mn} \qquad \mathcal{L}(\{\psi_n \mid n = 1, \dots, \deg\}) = \mathcal{H}_\lambda$$

- pokud $\mathcal{H}_\lambda$ neobsahuje netriv. invar. podprostor, jedná se o IR grupy G a její dimenze odpovídá stupni degenerace příslušné vl. hodnoty λ

  $\Rightarrow$ symetrie vysvětluje degeneraci energetických hladin

  Pozn: zákl. stav obvykle úplně symetrický

  $\Rightarrow$ nedegenerovaný (báze 1D triviální IR)

- $\mathcal{H}_\lambda$ reducibilní $\Leftrightarrow$

  a) (skutečná) náhodná degenerace
  - vzniká vhodným nastavením konstant (např. konkrétní geometrie se stejnou sym jako GS)

  b) skutečná grupa symetrie $\tilde{G}$ větší než G
  $\Rightarrow$ dimenze IR grupy $\tilde{G}$ mají vyšší dimenze než IR grupy G pro $G \subset \tilde{G}$ — viz subdukce později

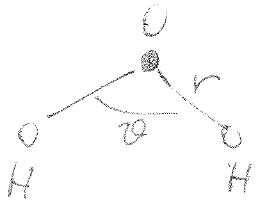
Př: 1, atom vodíku

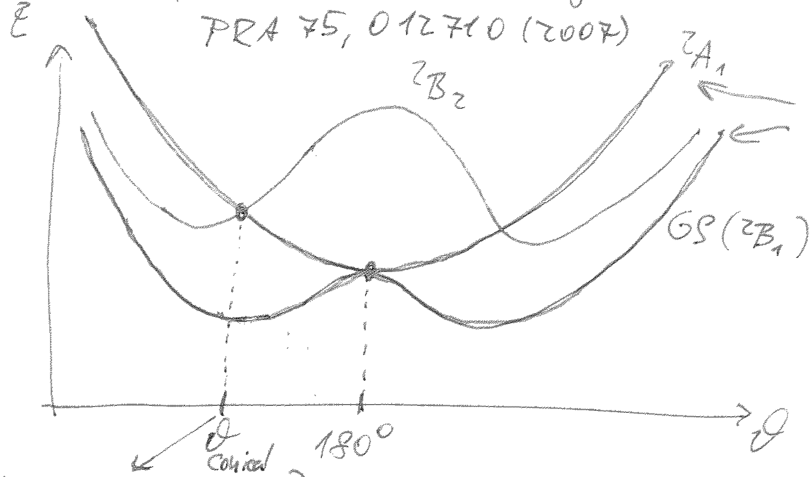
- grupa symetrie $SO(3)$ vede na hladiny E_{nl}, ale $E_{nl} = E_{nl'}$
- plná grupa symetrie je $SO(4)$ ($\Leftarrow$ Laplace-Runge-Lenzův vec.)

$\Rightarrow$ vysvětlení degenerace $E_{nl} = E_n$

2, H_2O^-

(metastabilní stavy – rezonance)
PRA 75, 012710 (2007)



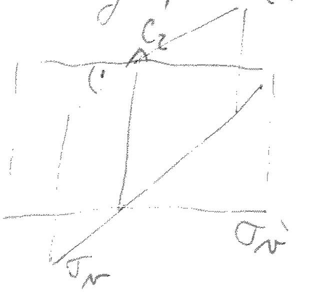


rozštěpení z Π_u v $D_{\infty h}$

náhodná degenerace ($G: C_{2v}$)

$G: D_{\infty h}$
$GS \sim \Pi_u$

- grupa C_{2v}



C_{2v}:	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

$C_{2v} - D_{\infty h}$ korespondence:

	$E \leftrightarrow E$	$C_2 \leftrightarrow \infty C_2$	$\sigma_v \leftrightarrow S_1$	$\sigma_v' \leftrightarrow \infty\sigma_v$
Π_g	2	0	-2	0
Π_u	2	0	2	0

$\Rightarrow \boxed{\Pi_u = A_1 \oplus B_1}$

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\phi$	... $\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\phi$	... ∞C_2
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1
Π_g	2	$2\cos\phi$	0	2	$-2\cos\phi$	0
...						
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1
Π_u	2	$2\cos\phi$	0	-2	$2\cos\phi$	0

Cvičení: Působení SO(3) na Hilbertově prostoru stavů elektronu v atomu vodíku

- vl. stavy: $\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$
- jedná se o $\mathcal{L}^2$ fce $\Rightarrow$ je to Hilb. prostor; stav. kontinuum $\Rightarrow \langle E|E'\rangle = \delta(E-E')$

1, $l=0$, $V = \mathcal{L}(1s, 2s, 3s)$

$$R_{10} = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}$$

$$\Rightarrow Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \qquad R_{20} = \frac{1}{(2a^3)^{1/2}}\left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}$$

$$R_{30} = \frac{1}{3(3a^3)^{1/2}}\left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2}{27}\left(\frac{r}{a}\right)^2\right) e^{-r/3a}$$

- $C_\varphi^{\vec{n}}(R_{10}(r)) = R_{10}(r)$

$\Rightarrow D^{ns}(\vec{n}, \varphi) = \mathbb{1}_{3\times 3} \quad \forall \vec{n}, \varphi \Rightarrow$ úplně redukibilní 3D repre

$\Rightarrow$ každá $\psi_{i00}(\vec{r})$ generuje invar. podprostor odpovídající úplně symetrické reprezentaci

- $\alpha\psi_{100} + \beta\psi_{200}$ také generuje inv. podprostor, ale ne vl. podpr. Hamilt.

2, $l=1$, $V = \mathcal{L}\{\psi_{21-1}, \psi_{210}, \psi_{211}\} = \mathcal{L}\{2p_x \pm 2p_y, 2p_z\}$

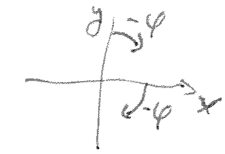
$$\psi_{11} = -\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\vartheta\, e^{i\varphi} = -\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \frac{x+iy}{r}$$

$$\psi_{10} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\vartheta = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{z}{r} \qquad R_{21} = \frac{1}{2(6a^3)^{1/2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}}$$

$$\psi_{1-1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\vartheta\, e^{-i\varphi} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \frac{x-iy}{r}$$

- $U(\vec{n}, \varphi)\, \psi(x,y,z) = \psi\left(D(\vec{n},\varphi)^{-1}(x,y,z)\right) = \psi\left(D(\vec{n},-\varphi)(x,y,z)\right)$

$= /\text{BÚNO } \vec{n} = \langle z \rangle / = \psi(x\cos\varphi - y\sin\varphi,\ x\sin\varphi + y\cos\varphi,\ z)$



$\Rightarrow$ pro $\psi = \alpha_{11}\psi_{11} + \alpha_{10}\psi_{10} + \alpha_{1-1}\psi_{1-1}$ (lineární v x, y, z)

dostáváme vektorovou reprezentaci SO(3)

$$\begin{array}{cc} & \downarrow m \\ D^{2p}(z,\varphi) = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\varphi} \end{pmatrix} \sim D(C_\varphi^z) & \begin{matrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{matrix} \end{array}$$

3) <u>kvadratické funkce</u> $= 3s \oplus 3d$

- $x^2, y^2, z^2, xy, yz, xz$ … báze reprezentace $O(3)$, $SO(3)$, I_h ↳ C_{60}

  $\rho = \rho^1 \oplus \rho^5$

  $\rho^1 = s : x^2+y^2+z^2$ – 1-dim

  $\rho^5 = d : x^2-y^2, 2z^2-x^2-y^2, xy, yz, xz$ – 5-dim

- pro menší bodové podgrupy je ρ^5 dále reducibilní (viz tabulky charakterů)
- NB: $\rho(x,y,z) \otimes \rho(x,y,z) = \rho^1 \oplus \rho^5 \oplus \rho^{\text{pseudovec}}$

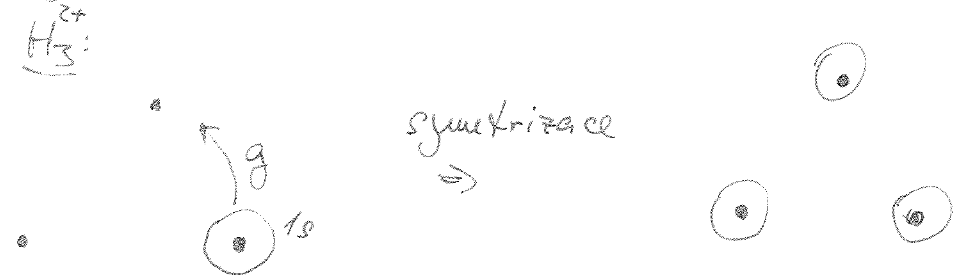
<u>SYMETRIZAČNÍ OPERÁTORY (projekční)</u>

- jak najít invariantní podprostor odpovídající konkrétní ireducibilní reprezentaci?

⇔ adaptovat obecnou bázi, aby odpovídala struktuře invariantních podprostorů dané reprezentace?

- v praxi obvykle konstruujeme primární bázi tak, že odpovídá „jednoduchým" fcím (kvadr. funkce) nebo složení systému – <u>atomové orbitaly</u> nerespektující symetrii molekuly:

<u>H_3^{2+}</u>:



⇔ úplně sym. reprezentace

- podobně součiny jednočásticových funkcí jako báze při popisu systému interagujících částic

- <u>terminologie</u>

→ $v_1^\alpha, \dots, v_{d_\alpha}^\alpha \in W \subset V$ tvoří bázi IR ρ^α grupy na invar. podprostoru W ⇒

$$T(g)\, v_i^\alpha = \sum_j v_j^\alpha D_{ji}^\alpha(g)$$

⇔
- v_i^α se <u>transformuje podle i-tého sloupce</u> ρ^α
- $v_1^\alpha, \dots, v_{d_\alpha}^\alpha$ jsou <u>partnery vzhledem k ρ^α</u> (resp. D^α)

⊛ Př: • $2p_x, 2p_y, 2p_z$ jsou partnery
• $2p_x, 3p_x$ ne – transf. se stejně ⊛ ⇐ • každá se transf. podle jiného sloupce

- známe-li jeden vektor v_1^μ a explicitní tvar D^μ, je možné vygenerovat ostatní partnery vzhledem k D^μ:

$$T(g)v_1^\mu = \sum_j v_j^\mu D_{ji}^\mu(g) \qquad / D_{rs}^\mu(g)^*, \sum_g$$

$$\Rightarrow \sum_g D_{rs}^\mu(g)^* T(g) v_i^\mu = \sum_j v_j^\mu \sum_g D_{rs}^\mu(g)^* D_{ji}^\mu(g) = \sum_j v_j^\mu \frac{\#G}{d_\mu}\delta_{rj}\delta_{si}$$

$$= \frac{\#G}{d_\mu} v_r^\mu \delta_{si}$$

$$\overset{s=i}{\Rightarrow} \quad v_r^\mu = \frac{d_\mu}{\#G}\sum_g D_{ri}^\mu(g)^* T(g) v_i^\mu \quad \Rightarrow \text{ z } v_i^\mu \text{ generujeme partnery uvnitř } \rho^\mu$$

Def: <u>symetrizační operátor</u>

$$\boxed{P_{rs}^\mu = \frac{d_\mu}{\#G}\sum_g D_{rs}^\mu(g)^* T(g)} \quad \Rightarrow P_{rs}^\mu v_i^\mu = \delta_{is} v_r^\mu \quad (*)$$

Pozn: • alternativní terminologie je <u>projekční operátory</u>, ale nejedná se o projektory:

$$P_{12}^\mu v_1^\mu = P_{12}^\mu(P_{12}^\mu v_2^\mu) \overset{(*)}{=} 0 \quad \Rightarrow (P_{rs}^\mu)^2 \neq P_{rs}^\mu$$

• „diagonální" operátory P_{nn}^μ jsou samosdružené projektory:

$$(P_{nn}^\mu)^2 = P_{nn}^\mu \quad \& \quad (P_{nn}^\mu \psi, \varphi) = (\psi, P_{nn}^\mu \varphi)$$

<u>Sestrojení báze invar. podprostoru IR ρ^μ:</u>

- vezmeme libovolný $v \in W^\mu \subset V$, volíme $1 \leq s \leq d_\mu$ pevné a vygenerujeme d_μ vektorů

přesněji $v_{\|W} \neq 0$

$$v_{rs}^\mu = P_{rs}^\mu v \qquad r = 1, \dots, d_\mu$$

$\Rightarrow v_{rs}^\mu$ tvoří bázi bázi invar. podprostoru IR ρ^μ

$W^\mu = \mathcal{L}(\{v_{1s}^\mu, \dots, v_{d_\mu s}^\mu\})$ a každý v_{rs}^μ se transf. podle r-tého sloupce reprezentace:

$$T(h) v^{\mu}_{rs} = T(h) \frac{d_\mu}{\#G} \sum_g D^{\mu}_{rs}(g)^* T(g) v = \frac{d_\mu}{\#G} \sum_g D^{\mu}_{rs}(g)^* T(hg) v$$

$$\underset{g'=hg}{\overset{\text{přeusp.}}{=}} \frac{d_\mu}{\#G} \sum_{g'} D^{\mu}_{rs}(h^{-1}g')^* T(g') v = \frac{d_\mu}{\#G} \sum_{g',k} D^{\mu}_{kr}(h) D^{\mu}_{ks}(g')^* T(g') v$$

$$\Rightarrow \boxed{T(h) v^{\mu}_{rs} = \sum_k v^{\mu}_{ks} D^{\mu}_{kr}(h)}$$

Pozn.: • v nemusí patřit do W^μ, ale musí mít nenulovou projekci do tohoto podprostoru

• sym. operátory vyžadují znalost explicitního tvaru matic, ale tabelovány jsou jen charaktery

$\Rightarrow$

Def: neúplný symetrizační operátor

$$P^\mu = \sum_i P^{\mu}_{ii} = \frac{d_\mu}{\#G} \sum_g \chi(g)^* T(g)$$

Sestrojení báze pomocí P^μ:

$P^\mu v = \sum_j v^{\mu}_{jj} \in W^\mu$ pro $v \in V$ libovolný

$\Rightarrow$ aplikací P^μ na d_μ různých vektorů $v_i \in V$ dostaneme d_μ různých (?) vektorů $v^{\mu}_i \in W^\mu \Rightarrow$ ortogonalizujeme

• nevhodnou volbou $v_i \in V$ můžeme dostat lin. závislé $v^{\mu}_i \Rightarrow$ je třeba generovat nové v^{μ}_i tak dlouho, dokud nedostaneme d_μ LN vektorů z W^λ

MO-LCAO pro H_3^{2+} – první část