

• ireducibilní tenzorové operátory

- necht' (ρ^p, ν^p) a (ρ^r, ν^r) jsou IR grupy G a A je lin. zobrazení z V^p do V^r : $A: V^p \rightarrow V^r$

- definují sdílené operátory a násobení operátorem skalárem:

$$(A_1 + A_2)\zeta = A_1\zeta + A_2\zeta \in V^r \quad \forall \zeta \in V^p$$

$$(\alpha A)\zeta = \alpha(A\zeta) \in V^r \quad \forall \zeta \in V^p; \quad 0\zeta = 0 \dots \text{ nulový operátor}$$

\Rightarrow operátory $A_i: V^p \rightarrow V^r$ tvoří lin. neht. prostor $\mathcal{L}(V^p, V^r)$

• $\dim \mathcal{L}(V^p, V^r) = d_p d_r$ (Shephard G.C., Oliver & Boyd, 1966)

(báze $\mathcal{L}(V^p, V^r)$): $A_{ij} \zeta_k = \delta_{ik} \varphi_j$ pro ζ_k bázi ve V^p a φ_j bázi ve V^r

• působení G na $\mathcal{L}(V^p, V^r)$:

$$T^p(g)\zeta^p = \zeta^p, \quad T^r(g)\varphi^r = \varphi^r \text{ jsou operátory } \cong \rho^p, \rho^r$$

$$\stackrel{\text{Def}}{\Rightarrow} \tilde{T}(g)A = T^r(g)AT^p(g)^{-1}$$

- $\tilde{T}(g)$ je homomorfismus: - $\tilde{T}(g_1)\tilde{T}(g_2) = \tilde{T}(g_1 g_2) \dots$ zřejmé
- je to lin. operátor ... - " -

$\Rightarrow \tilde{T}(g)$ tvoří reprezentaci G a \mathbb{I} báze

$$\tilde{T}(g)A_n = \sum_{m=1}^{d_p d_r} A_m \tilde{D}(g)_{mn}$$

• rozklad na IR \Rightarrow sada operátorů A_n tvoří bázi IR ρ^p

Def: ireducibilní tenzorové operátory je sada operátorů,

kteří se při působení grupy transformují jako

$$T(g)A_n^\sigma T(g)^{-1} = \sum_{m=1}^{d_p d_r} A_m^\sigma D^\sigma(g)_{mn}, \text{ kde } D^\sigma(g) \text{ je nějaká maticová IR grupa } G.$$

Věta: (Wigner - Eckart)

Necht' A_n^σ jsou irred. tenzorové operátory. Potom maticové elementy

$M = \langle \zeta_k^\alpha | A_n^\sigma | \varphi_l^\nu \rangle$ mezi některými, které se transformují podle k -tého sloupce IR ρ^α a l -tého sloupce IR ρ^ν grupy G lze vyjádřit jako

$$M = \sum_{\mu} \langle \sigma_m, \nu_l | \mu \zeta_k \rangle^* \langle \zeta_k^\alpha | A_n^\sigma | \varphi_l^\nu \rangle = \sum_{\mu} \langle \sigma_m, \nu_l | \mu \zeta_k \rangle^* h_{\mu}^{(\sigma, \nu)}$$

- Redukovaný maticový element $\langle \psi^\mu | A^\sigma | \psi^\nu \rangle$ nezávisí na k, r, l , (66) ale závisí na λ_μ , které obsahuje jednoznačné výsledky IR ρ^μ v rozkladu $\rho^{(\sigma \times \nu)}$, pokud je v něm ρ^μ zastoupena vícekrát $[\lambda_\mu = 1, \dots, (\sigma \nu \mu)]$ NB: $\rho^{(\sigma \times \nu)} = \sum_\mu (\sigma \nu \mu) \rho^\mu$

Důk: • pro skalární invariantní operátory platí

$$\langle \psi^\mu | \Omega | \psi^\nu \rangle = h^\mu \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu\ell}$$

- vektory $A_n^\sigma \psi_\ell^\nu$ tvoří bázi: $\rho^{(\sigma \times \nu)} = \rho^\sigma \otimes \rho^\nu$:

$$\begin{aligned} T(g) A_n^\sigma \psi_\ell^\nu &= T(g) A_n^\sigma T(g)^{-1} T(g) \psi_\ell^\nu = \sum_{mi} A_m^\sigma \psi_i^\nu D^\sigma(g)_{mn} D^\nu(g)_{i\ell} \\ &= \sum_{mi} A_m^\sigma \psi_i^\nu [D^\sigma(g) \otimes D^\nu(g)]_{mi, \ell} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow A_n^\sigma \psi_\ell^\nu = \sum_{\alpha \lambda_\alpha} (\sigma \mu, \nu \ell | \alpha \lambda_\alpha s)^* \psi_s^{\alpha(\sigma, \nu), \lambda_\alpha} \quad (\text{viz podmínky unitarity})$$

- $\psi_s^{\alpha(\sigma, \nu), \lambda_\alpha}$ je báze ρ^α pro $\lambda_\alpha = 1, \dots, (\sigma \nu \alpha)$

$$\Rightarrow M = \langle \psi^\mu | A_n^\sigma \psi_\ell^\nu \rangle = \sum_{\alpha \lambda_\alpha} (\sigma \mu, \nu \ell | \alpha \lambda_\alpha s)^* \langle \psi^\mu | \psi_s^{\alpha(\sigma, \nu), \lambda_\alpha} \rangle =$$

$$= \text{// je invariant. skal. operátor} \Rightarrow \langle \psi^\mu | \psi_s^{\alpha(\sigma, \nu), \lambda_\alpha} \rangle = h_{\lambda_\mu}^{\mu(\sigma, \nu)} \delta_{\mu\alpha} \delta_{\mu s} / =$$

$$= \sum_{\lambda_\mu} (\sigma \mu, \nu \ell | \mu \lambda_\mu k)^* h_{\lambda_\mu}^{\mu(\sigma, \nu)} = \sum_{\lambda_\mu} (\sigma \mu, \nu \ell | \mu \lambda_\mu k)^* \langle \psi^\mu | A^\sigma | \psi^\nu \rangle_{\lambda_\mu}$$

$$\langle \psi^\mu | A^\sigma | \psi^\nu \rangle_{\lambda_\mu} = h_{\lambda_\mu}^{\mu(\sigma, \nu)} = \frac{1}{d_\mu} \sum_j \langle \psi_j^\mu | \psi_j^{\mu(\sigma, \nu), \lambda_\mu} \rangle$$

□

Výběrová pravidla pro mat. elementy it. konzerv. operátorů:

- $M=0$, pokud ρ^μ není obsaženo v rozkladu $\rho^\sigma \otimes \rho^\nu$
 \Leftrightarrow pokud úplně sym. reprezentace není obsažena v $\rho^\mu \otimes \rho^\sigma \otimes \rho^\nu$
- závislost na r, l, k uložena pouze v C-G koeficientech (mohou být tabulovány nebo alespoň předpokládány)

1. normální souřadnice

• \vec{r}_i ... souřadnice atomů relativně k rovnovážnému polohám [$\vec{r}_1 = (x_1, x_2, x_3)$, $\vec{r}_2 = (x_4, x_5, x_6)$, ...]

• kvadratická aproximace potenciálu v okolí rovn. polohy:

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^{3N} V_{ij} x_i x_j \quad T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \frac{\dot{x}_i^2}{m_i}$$

• škálují zobecněné souřadnice $q_i = \frac{q_i}{\sqrt{m_i}}$ (bývá $V_0 = 0$)

$$\Rightarrow \mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^{3N} B_{ij} q_i q_j \quad \bullet B_{ij} \text{ závisí na hmotnostech}$$

• B_{ij} symetrická matice \Rightarrow mohu diagonalizovat

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \lambda_i Q_i^2 \quad Q_i = \sum_j c_{ij} q_j \quad \& \quad \underline{C} \text{ je } 6 \times 6 \text{ matice:}$$

$$\langle Q_i | \Phi_{i'} \rangle = \sum_{jj'} c_{ij} c_{i'j'} \langle q_j | q_{j'} \rangle = \sum_j c_{ij} c_{i'j} = \delta_{ii'}$$

$$\Rightarrow T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 \quad (\text{modiag. členy vypadnou díky } 6 \times 6 \underline{C})$$

• Q_i ... normální souřadnice

\rightarrow obsahují 3 translace ($\lambda_{1-3} = 0$), 3 nebo 2 rotace

($\lambda_{4-6} = 0$; dvě pro $\bullet\bullet$) a vibrace ($\lambda_{i>6} \neq 0$)

\rightarrow pro rotace a translace je $\lambda_i = 0$, neboť se nemění délky ani úhly vazeb \Rightarrow vib. energie je konst.

• alternativně: q_i mohou být zobecněné souřadnice (úhly, délky vazeb) odpovídající jen úhlovému skupinovému momentu

\Rightarrow dostaneme jen "normální mody" (vibrace) $\lambda_i \neq 0$

- odvození složitější, např. metoda matice F a G (Wilson, Molecular Vibrations, Dover 1950; také Cotton)

$$(FG - \lambda \mathbb{1}) = 0 \quad F \dots \text{force matrix (z } V)$$

$G \dots$ obsahuje hmotnosti atomů etc (metrická)

2, hamiltonián a transformace normálních souřadnic

$$H = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \right) \quad H_{tr} = \sum_{i=1}^{3N-5} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2}$$

• hamiltonián invariantní při $Q_i \mapsto Q_i' = T(g)Q_i = \sum_j D(g)_{ji} Q_j$
 z grupy symetrie molekuly

- $D(g)$ unit \Rightarrow kin. člen se nemění

- aby $\sum_i \lambda_i Q_i^2 = \sum_i \lambda_i (T(g)Q_i)^2$, musí se normální

souřadnice přičíslovat stejnými hodnotě $\lambda_i = \lambda$ transformovat na sebe (všechny Q_i jsou libovolné)

• λ_i nedeg. $\Rightarrow Q_i' = \pm Q_i$

• λ_i deg $\Rightarrow \sum_{i: \lambda_i = \lambda} \lambda_i Q_i^2 = \lambda \sum Q_i^2 = \lambda \sum Q_i'^2$

$$\Rightarrow Q_i' = T(g)Q_i = \sum_{i=1}^{d_{\mu}} D^{\mu}(g)_{ji} Q_j$$

$D^{\mu}(g) \dots$ IR dimenze d_{μ} grupy G

$\Rightarrow Q_i$ tvoří bázi IR grupy symetrie molekuly

3, vnové funkce

$$\psi(Q_i) = \psi^{tr}(Q_{3N-5}, \dots, Q_{3N}) \prod_{i=1}^{3N-6} \psi_i(Q_i) = \psi^{tr} \psi^{vib}$$

$\psi^{tr} \dots$ volná částice v 6-dim prostoru

$\psi^{vib} \dots$ vn. fce neinteragujících harm. oscilátorů

základní stav: $|\psi_0^{vib}\rangle = N_0 \exp(-\sum \lambda_i^{1/2} Q_i^2) \Leftrightarrow$ úplně sym. 1-dim IR

excitované stavy: $|\psi_{\nu_i=1}^{vib}\rangle = N_i H_1(Q_i \sqrt{\lambda_i}) \exp(-\sum \lambda_i^{1/2} Q_i^2)$

$$\Rightarrow |\psi_{\nu_i=1}^{vib}\rangle \propto Q_i |\psi_0^{vib}\rangle \Leftrightarrow \text{IR } \mathcal{G}^i$$

\Rightarrow vn. fce se transformují jako normální souřadnice podle přičíslování IR

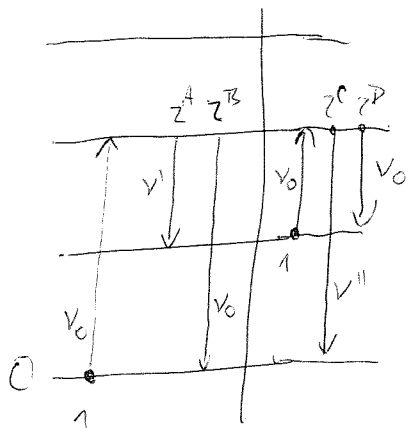
\Rightarrow (Wigner-Eckart) výběrová pravidla pro ied. tenzoroové operátory

Infračervené spektrum

- (důležitá) excitace přechody mezi vib. stavy spojené s změnou fotonu
- zprůměrovaná op. dipólového momentu

$$\vec{\mu} = \mu_x \vec{e}_x + \mu_y \vec{e}_y + \mu_z \vec{e}_z \Leftrightarrow$$
 kramf. jako polární vektor
 neboť
$$\rho^{ii} = \sum_v \alpha_v \rho^{vv}$$
- pravidel. přechodů: $P_{m \rightarrow n} \propto \left| \sum_i \langle u_i | \mu_i | u_i \rangle \right|^2 = |\langle u_i | \vec{\mu} | u_i \rangle|^2$
- $P_{m \rightarrow n}$ nenulová pouze pokud $\vec{\mu}^{m \rightarrow n}$ je obsaženo v rozkladu $\rho^{ii} \otimes \rho^{nn}$ ($W-E$)
 (nebo pokud $\rho^{ii} \otimes \rho^{ii} \otimes \rho^{ii}$ obsahuje úplně sym. složku)
- obvykle považujeme hlavně fundamentální přechody
 $|0\rangle \leftrightarrow |v_i=1\rangle \Rightarrow \rho^{ii}$ je úplně sym. složka

Ramanova spektra - rozptyl



- A: $0 \rightarrow m' \rightarrow 1$... Raman, Stokesova linie: $\nu' < \nu_0$
- B: $0 \rightarrow m' \rightarrow 0$... Rayleigh $\nu = \nu_0$
- C: $1 \rightarrow m' \rightarrow 0$... Raman, anti-Stokes: $\nu'' > \nu_0$
- D: $1 \rightarrow m' \rightarrow 1$... Rayleigh $\nu = \nu_0$

- zprůměrovaná změnou induk. dip. momentu $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$
 α tenzor polarizovatelnosti ... sym, 6 nez. složek
 ... kramf. se jako kvadrát idemp.
 (je to "kvadrát $\vec{\mu}$ " ... interakce se z fotony)
 ... míra deformovatelnosti měkčí hustoty
- $P_{0 \rightarrow 1} \propto |\langle 0 | \alpha_{ul} | v_i=1 \rangle|^2 \neq 0$ alesp. pro 1 složku \Rightarrow aktivní