

# Wignerův - Eckartův teoreém

Nechť  $A_r^s$  jsou komponenty ireducibilního tenzorového operátoru na Hilbertově prostoru  $\mathcal{H}$  při působení grupy  $G$  na  $\mathcal{H}$  pomocí unitárních operátorů  $U(g)$ , tj.

$$U(g)A_r^sU(g)^{-1} = \sum_t A_t^s D_{tr}^s(g),$$

potom maticové elementy

$$M = \langle \psi_k^m | A_r^s | \psi_l^v \rangle$$

mezi vektory  $\psi_k^m$  a  $\psi_l^v$ , které se transformují podle  $k$ -tého, resp.  $l$ -tého sloupce ireducibilních reprezentací  $\Gamma^m$ , resp.  $\Gamma^v$  grupy  $G$ , lze spočítat jako

$$M = \sum_{\lambda_\mu} (g_{r,v,l} | \mu \lambda_\mu k )^* (\psi^m || A^s || \psi^v)_{\lambda_\mu}$$

kde  $(\psi^m || A^s || \psi^v)_{\lambda_\mu}$  se nazývá redukovaný maticový element, který nezávisí na  $r, l$  a  $k$ , ale závisí obecně na  $\lambda_\mu$ , které čísly je ired. repr.  $\Gamma^m$ , pokud je v rozkladu  $\Gamma^s \otimes \Gamma^v$  obsažena vícekrát, a kde  $(g_{r,v,l} | \mu \lambda_\mu k)$  jsou Clebshovy - Gordanovy koeficienty rozkladu  $\Gamma^s \otimes \Gamma^v$ .

Důkaz:

Víme, že pro invariantní operátor  $\Omega$  platí  $\langle \psi_k^m | \Omega | \psi_l^v \rangle = \delta_{mv} \delta_{kl} h^m$ , kde  $h^m = \frac{1}{d_m} \sum_j \langle \psi_j^m | \Omega | \psi_j^m \rangle$

Vektory  $A_r^s \psi_l^v$  tvoří bázi přímého součinu reprezentací  $\Gamma^s \otimes \Gamma^v$  neboť

$$U(g)A_r^sU(g)^{-1}U(g)\psi_l^v = \sum_{t,i} A_t^s \psi_i^v \underbrace{D_{tr}^s(g)D_{ie}^v(g)}_{[D^s(g) \otimes D^v(g)]_{t,i,r,e}}$$

a můžeme je tedy vyjádřit v bázi vhodné pro rozklad do ired. repr.

$$A_r^s \psi_l^v = \sum_{\sigma, \lambda_\sigma, i} (g_{r,v,l} | \sigma \lambda_\sigma i )^* \underbrace{\Psi_{\sigma \lambda_\sigma i}}_{\substack{\text{tyto vektory tvoří} \\ \text{báze ired. repr. } \Gamma^\sigma}}$$

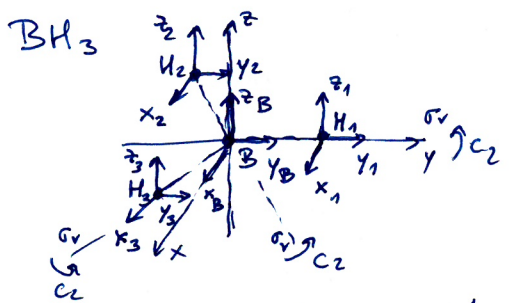
Dosažením do  $M$  dostaneme

$$M = \sum_{\sigma, \lambda_\sigma, i} (g_{r,v,l} | \sigma \lambda_\sigma i )^* \langle \psi_k^m | \Psi_{\sigma \lambda_\sigma i} \rangle = \left\{ \begin{array}{l} \text{yní použijeme výsledek} \\ \text{pro invariantní operátor } \Omega = \mathbb{1} \\ \Rightarrow \delta_{m\sigma} \text{ a } \delta_{ks} \text{ zruší sumy přes } \sigma \text{ a } s \end{array} \right\} =$$

$$= \sum_{\lambda_\mu} (g_{r,v,l} | \mu \lambda_\mu k )^* \underbrace{\left( \frac{1}{d_m} \sum_j \langle \psi_j^m | \Psi_j^{\mu \lambda_\mu} \rangle \right)}_{\substack{\text{zde jsou ukryta} \\ \text{výběrová pravidla}} \equiv (\psi^m || A^s || \psi^v)_{\lambda_\mu}}$$

# Cvičení: Výběrová pravidla v infračervené a Ramanově spektroskopii

- podrobnosti kolem teorie molekulové spektroskopie lze nalézt např. v knize Jiří Fišer: Úvod do molekulové symetrie a pod.
- zde si pro jednoduchost uvedeme zjednodušenou verzi, kde odhlédneme od nutnosti škálovat vibrační souřadnice hmotnostmi atomů
- uvažovat budeme základní vibrace molekuly boranu



$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$A'_1$	1	1	1	1	1	1	$(z^2+y^2, z^2)$
$A'_2$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$
$A''_1$	1	1	1	-1	-1	-1	
$A''_2$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$
$\Gamma^{3N}$	12	0	-2	4	-2	2	

- uvažujeme malá posunutí jednotlivých atomů =>  
 =>  $3N = 12$  stupňů volnosti  
 $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3, x_B, y_B, z_B)$   
 $(H_1, H_2, H_3, B)$

- tvoří 12-rozměrnou reducibilní reprezentaci  $\Gamma^{3N}$  grupy  $D_{3h}$ , která ovšem zahrnuje nejen vibrace (6-rozm. podprostor), ale i translace a rotace molekuly (vektorová a pseudovekt. repr.)
- charakter této 12-rozm. repr.  $\Gamma^{3N}$  lze určit přibližně pomocí pravidel:
  - 1) pokud se při operaci symetrie atom přesune, pak do charakteru přispěje souřadnice nepřispějí (vektory)
  - 2) pokud atom zůstane na místě, tak přispěje charakterem vektorové reprezentace  $\chi(C_\varphi) = 1 + 2\cos\varphi$   
 $\chi(S_\varphi) = -1 + 2\cos\varphi$   
 (viz v tabulce  $(x, y) + z$ )

- dostaneme rozklad

$$\Gamma^{3N} = \Gamma^{\text{transl.}} \oplus \Gamma^{\text{rotace}} \oplus \Gamma^{\text{vibrace}}$$

$$E'' \oplus A''_2 \oplus E'' \oplus A'_2 \oplus A'_1 \oplus 2E' \oplus A''_2$$

$(x, y) \quad z \quad (R_x, R_y) \quad R_z$

neboť

$$\alpha_{A'_1}^{3N} = \frac{1}{12} \sum_{g \in D_{3h}} \chi_{A'_1}(g) \chi^{3N}(g) = \frac{1}{12} (1 \cdot 1 \cdot 12 + 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-2) + 1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot (-2) + 3 \cdot 1 \cdot 2) = 1$$

$$\alpha_{E'}^{3N} = \frac{1}{12} (1 \cdot 2 \cdot 12 + 0 + 0 + 1 \cdot 2 \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot (-2) + 0) = 3$$

$$\alpha_{A''_2}^{3N} = \frac{1}{12} (1 \cdot 1 \cdot 12 + 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-2) + 1 \cdot (-1) \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot (-2) + 3 \cdot 1 \cdot 2) = 2$$

- pokud bychom symetřovali „bázi malých posunutí“, našli bychom kromě translací a rotací především normální vibrační módy, které by tedy přislušely do IR grupy  $D_{3h}$   $A_1'$ ,  $2 \times E'$  a  $A_2''$

- chceme-li určit, zda je určitý normální vibrační mód aktivní či neaktivní v infračervené či Ramanově spektroskopii, je nutné určit zda je nenulový maticový element typu  $\langle \psi_k^m | A_r^s | \psi_l^v \rangle$ , kde  $|\psi_l^v\rangle$  odpovídá počátečnímu vibračnímu stavu,  $|\psi_k^m\rangle$  konečnému a  $A_r^s$  je nějaká složka bud

- 1) dipólového operátoru  $\vec{m}$  pro infračervenou spektroskopii (jde o vektorový oper. příslušející do  $\Gamma$  vektorová)
- 2) operátoru polarizability molekuly  $\alpha$  pro Ramanovu spekt. (jde o tenzor 2. řádu, který je symetrický a tedy se transformuje podle repr.  $\Gamma^{[vov]}$ , neboli  $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ )

- pro fundamentální přechody bude konečným stavem základní vibrační stav (nulové kmity ve všech normálních módech), který je úplně symetrický, a počátečním stavem bude stav, kdy je právě jeden z normálních módů excitovaný a ná tek symetrii tohoto módu (v našem případě bude patřit buď do  $A_1'$ ,  $E'$  nebo  $A_2''$ )

- výběrová pravidla: infračervené spektrum  $\sim \underbrace{\langle 0 | \vec{m} | \nu_i \rangle}_{\Gamma^m = \Gamma^v} \neq 0$ , pokud  $\Gamma^m$  a  $\Gamma^{vibr.}$  mají stejné ireducibilní repr.

neboli  $\Gamma^m = E' \oplus A_2''$  atedy vibr. módy z  $E'$  a  $A_2''$  budou aktivní, ale  $A_1'$  nebude

Ramanova spektra  $\sim \langle 0 | \alpha | \nu_i \rangle$ , nyní  $\Gamma^\alpha = A_1' \oplus E' \oplus E''$  nenulové, pokud bude vibrační mód z  $A_1'$  a  $E'$  a neaktivní bude mód z  $A_2''$