

- kvantový systém - stav popsany vektorem (funkcí) z Hilbertova prostoru
např. vekt. prostor kvadrat. integrabilních funkcí $L^2(\mathbb{R}^3)$
pro jednu částici (neuvážujeme spin)

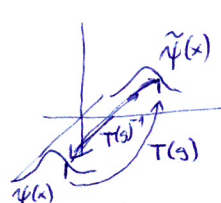
- pokud se systémem provedeme transformaci jako posunutí, rotace apod.
bude systém popsany jiným vektorem z Hilbertova prostoru
než před transformací $\rightarrow$ této transformaci bude odpovídat
určitý operátor na Hilb. prostoru $\mathcal{H}$

- uvažujeme-li celou grupu transformací (na $\mathbb{R}^3$ to může být např. $SO(3)$, $O(3)$,
 C_i , $D_{\infty h}$ atd.), bude tato grupa působit na Hilb. prostoru $\mathcal{H}$
pomocí lineárních operátorů $\Rightarrow$ obecně (∞-rozměrná) reprezentace

- požadavek (přirozený, aby se zachovávaly pravděpodobnosti) na zachování
skalárního součinu (a normy) při těchto transformacích vede
na působení unitárních operátorů na $\mathcal{H}$, tj. platí

$$\langle U(g)\psi | U(g)\psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle \Rightarrow U(g)^\dagger U(g) = 1$$

- pokud transformace na $\mathbb{R}^3$ odpovídající prvku $g \in G$ jisté abstraktní grupy
bude $T(g)$, pak vlnová fce v $L^2(\mathbb{R}^3)$ se změni na



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

a obdobně pro fci mnohočásticovou
(všechny vekt. $\vec{x}$ se ztransformují
pomocí $T(g)$)

Jde o působení na $\mathcal{H}$, neboť

$$\begin{aligned} U(g_1)U(g_2)\psi(x) &= U(g_1)\psi(T(g_2)^{-1}x) = \\ &= \psi(T(g_2)^{-1}T(g_1)^{-1}x) = \psi(T(g_1g_2)^{-1}x) = \\ &= U(g_1g_2)\psi(x) \end{aligned}$$

- pokud máme více ko-komponent vlnové fce, mohou se navíc „míchat“
při určité transformaci systému jednotlivé ko-komponenty pomocí
matickové tvorby tolika rozměrnou repr. dané grupy, kolik ~~komponent~~
komponent máme, např. pro bispinory bychom měli

$$U(g) \begin{pmatrix} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \\ \psi_3(x) \\ \psi_4(x) \end{pmatrix} = D(g) \begin{pmatrix} \psi_1(T(g)^{-1}x) \\ \psi_2(T(g)^{-1}x) \\ \psi_3(T(g)^{-1}x) \\ \psi_4(T(g)^{-1}x) \end{pmatrix}, \text{ kde } D(g) \text{ je jistě 4-rozm.} \\ \text{maticová reprezentace dané grupy}$$

- transformace operátorů - transformovaný systém bude popsán fci $U(g)\psi$
na-isto původní fce ψ a hledáme operátor $\tilde{A}$, který bude mít
stejně střední hodnoty (a obecně maticové elementy $\langle \tilde{\psi} | \tilde{A} | \tilde{\psi} \rangle$) v nové
stavu jako operátor A ve stavu původním, tj.

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} | \tilde{A} | \tilde{\psi} \rangle = \langle U(g)\psi | \tilde{A} U(g)\psi \rangle \Rightarrow \tilde{A} = U(g) A U(g)^\dagger$$

unitarita $\Rightarrow \langle U(g)\psi | U(g)A\psi \rangle$

- je to v souladu s tím, co dostaneme, pro operátor závislý na x , neboť

pokud označíme $\phi(x) = A(x)\psi(x)$

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

a tedy $U(g)A(x) = A(T(g)^{-1}x)U(g) = \tilde{A}(x)U(g)$

• Hamiltonián H systému se obecně ztransformuje na

$$\tilde{H} = U(g)H U(g)^{\dagger}$$

nás ale budou zajímat takové transformace (operátory $U(g)$), které nechávají Hamiltonián nezměněn (tj. nemění energii systému), tj.

$$\tilde{H} = H = U(g)H U(g)^{\dagger} \Rightarrow \boxed{H U(g) = U(g)H}$$

$\Rightarrow$ skupě všech $U(g)$ komutujících s H daného kvantového systému

říkáme grupa symetrie systému popsaného Hamiltoniánem H

$$\left[\begin{array}{l} \text{jde o grupu, neboť } U(g_1 g_2) H U(g_1 g_2)^{\dagger} = U(g_1) U(g_2) H U(g_2)^{\dagger} U(g_1)^{\dagger} = H \\ \text{pokud } U(g_1) \text{ a } U(g_2) \text{ patří do grupy symetrie.} \end{array} \right]$$

• necht' ψ je vlastní funkce H , tj. $H\psi = \lambda\psi$ a necht' H je invariantní

při působení G na $\mathcal{R}$ pomocí $U(g)$, pak

$$\boxed{H U(g)\psi = U(g)H\psi = \lambda U(g)\psi}$$

neboli $U(g)\psi$ je též vlastní vektor H se stejnou vlastní hodnotou λ

$\Rightarrow$ podprostor $\mathcal{R}_{\lambda} \subset \mathcal{R}$ příslušný vl. hodnotě λ je invariantní při působení grupy G

$\Rightarrow$ lib. báze v $\mathcal{R}_{\lambda}$ tvoří bázi reprezentace grupy G , tj.

$$U(g)\psi_n = \sum_{m=1}^d \psi_m D_{mn}(g)$$

- pokud $\mathcal{R}_{\lambda}$ neobsahuje žádný netriviální inv. podprostor, jde o IR grupy G

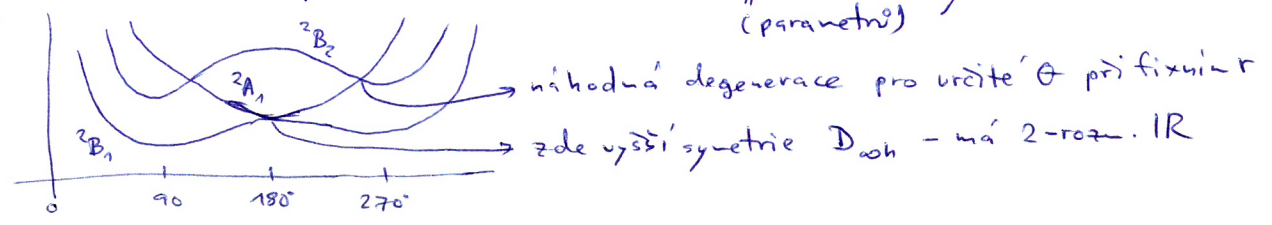
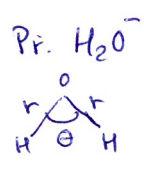
a její dimenze se rovná degeneraci příslušné vl. hodnoty λ

$\Rightarrow$ degenerace je vysvětlena symetrií systému

- pokud se $\mathcal{R}_{\lambda}$ skládá ze dvou či více invariantních podprostorů

pak bud' nemáme úplnou grupu symetrie (př. atom vodíku v nerelat. kvant. mechanice)

nebo jde o „ryzí“ náhodnou degeneraci, která vzniká při vhodném nastavení „konstant“ systému (parametrů)



Maticové elementy a výběrová pravidla pro invariantní operátory (54)

- v kvantové teorii potřebujeme často počítat maticové elementy určitého operátoru, nebo sady operátorů, které se při působení určité grupy transformují mezi sebou
- zde si ukážeme, jak lze výpočet těchto elementů využít symetrie nejprve pro invariantní operátor Ω , který se při působení grupy nezmění, tj.

$$\Omega' = U(g)\Omega U(g)^{-1} = \Omega \quad \text{pro } \forall g \in G$$

a později pro tzv. ireducibilní tenzorové operátory pomocí obecného Wignerova-Eckartova teoremu

- uvažujme maticový element

$$M = \langle \psi_k^m | \Omega | \phi_l^v \rangle$$

kde ψ_k^m a ϕ_l^v jsou dvě sady vektorů z Hilbertova prostoru $\mathcal{H}$ které tvoří bázi dvou ireducibilních reprezentací grupy G (může jít o vlastní stavy Hamiltoniánu, který má G jako grupu symetrie, ale obecně uvažujeme lib. takové vektory)

tj. platí

$$U(g)\psi_k^m = \sum_{i=1}^{d_m} \psi_i^m D_{ik}^m(g), \quad U(g)\phi_l^v = \sum_{j=1}^{d_v} \phi_j^v D_{jl}^v(g)$$

- protože uvažujeme unitární působení G na $\mathcal{H}$, bude platit též, že

$$M \stackrel{\text{unitarita}}{=} \langle U(g)\psi_k^m | U(g)\Omega \phi_l^v \rangle = \overset{\text{invariantní operátor}}{U(g)\Omega = \Omega U(g)}$$

$$= \langle U(g)\psi_k^m | \Omega U(g)\phi_l^v \rangle$$

$$= \left\langle \sum_{i=1}^{d_m} \psi_i^m D_{ik}^m(g) \middle| \Omega \sum_{j=1}^{d_v} \phi_j^v D_{jl}^v(g) \right\rangle = \overset{\text{linearita}}{=}$$

$$= \sum_{i,j} D_{ik}^m(g)^* D_{jl}^v(g) \langle \psi_i^m | \Omega | \phi_j^v \rangle$$

- soumou přes $\forall g \in G$ nakonec dostaneme, s využitím relací ortogonalit

$$\sum_{g \in G} D_{ik}^m(g)^* D_{jl}^v(g) = \frac{\#G}{d_m} \delta^{mv} \delta_{ij} \delta_{kl}$$

$$\begin{aligned} \#G \cdot M &= \sum_{g \in G} M = \sum_{i,j} \sum_{g \in G} D_{ik}^{\mu}(g)^* D_{je}^{\nu}(g) \langle \psi_i^{\mu} | \Omega | \phi_j^{\nu} \rangle \\ &= \frac{\#G}{d_{\mu}} \sum_{i,j} \delta^{\mu\nu} \delta_{ij} \delta_{ke} \langle \psi_i^{\mu} | \Omega | \phi_j^{\nu} \rangle \end{aligned}$$

a tedy

$$M = \langle \psi_k^{\mu} | \Omega | \phi_e^{\nu} \rangle = \delta^{\mu\nu} \delta_{ke} h^{\mu}$$

kde $h^{\mu} = \frac{1}{d_{\mu}} \sum_{i=1}^{d_{\mu}} \langle \psi_i^{\mu} | \Omega | \phi_i^{\mu} \rangle$ je tzv. redukovaný maticový element nezávislý na k a e

výběrová pravidla

1) maticový element invariantního operátoru Ω mezi stavy, které přísluší různým ired. repr. je nulový

2) pokud stavy patří do stejné ired. repr. ($\mu = \nu$), ale transformují se podle různých sloupců ($k \neq e$), pak je tento element též nulový

3) diagonální maticové elementy $\langle \psi_k^{\mu} | \Omega | \phi_e^{\mu} \rangle$ pro stejné ired. repr. a pro $k = e$ jsou pro všechna k stejné, protože h^{μ} nezávisí na k a e

pozor: k určení h^{μ} není třeba počítat „průměr“ $\frac{1}{d_{\mu}} \sum_{i=1}^{d_{\mu}}$, ale stačí spočítat právě jen jeden z nich, např. $\langle \psi_1^{\mu} | \Omega | \psi_1^{\mu} \rangle$

$\Rightarrow$ pokud řešíme problém vlastních stavů systému popsaného Hamiltoniánem H invariantním při působení grupy G v určité bází (např. atomových orbitalech) vyplatí se tuto bází symmetrizovat, protože pak budou všechny matic. elementy mezi různými IR a různými sloupci dané IR nulové, což vede na diagonalizaci menších matic

Rozklad přímého součinu ireducibilních reprezentací

=> Clebschova-Gordanova řada a Clebschovy-Gordanovy koeficienty

- máme-li dvě IR Γ^μ a Γ^ν , pak jejich přímým součinem dostaneme obecně reducibilní reprezentaci s charakterem

$$\chi^{\mu \oplus \nu}(g) = \chi^\mu(g) \chi^\nu(g)$$

a rozkladem

$$\Gamma^{\mu \oplus \nu}(g) = \sum_{\sigma} \oplus \alpha_{\sigma}^{\mu \nu} \Gamma^{\sigma} = \sum_{\sigma} \oplus (\mu \nu \sigma) \Gamma^{\sigma}$$

kterému se říká Clebschova-Gordanova řada.

Koeficienty $\alpha_{\sigma}^{\mu \nu} = (\mu \nu \sigma)$, které udávají kolikrát se IR Γ^{σ} vyskytuje v přímém součinu $\Gamma^{\mu \oplus \nu}$, lze určit standardním vzorcem (vidíme, že $\alpha_{\sigma}^{\mu \nu} = \alpha_{\sigma}^{\nu \mu}$, nezávisí na pořadí)

$$\alpha_{\sigma}^{\mu \nu} = \frac{1}{\#G} \sum_{g \in G} \chi^{\sigma}(g)^* \chi^{\mu \oplus \nu}(g) = \frac{1}{\#G} \sum_{g \in G} \chi^{\sigma}(g)^* \chi^{\mu}(g) \chi^{\nu}(g)$$

Pr. uvažujme grupu C_{3v} tabulkou charakterů

	C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	rozklad
$\Gamma^1 = A_1$		1	1	1	z níž dostaneme	$A_1 \otimes A_1$	1	1	1	$= A_1$
$\Gamma^2 = A_2$		1	1	-1		$A_1 \otimes A_2$	1	1	-1	$= A_2$
$\Gamma^3 = E$		2	-1	0		$A_1 \otimes E$	2	-1	0	$= E$
						$A_2 \otimes A_2$	1	1	1	$= A_1$
						$A_2 \otimes E$	2	-1	0	$= E$
						$E \otimes E$	4	1	0	$= A_1 \oplus A_2 \oplus E$
					$\chi^E(g)^2 \rightarrow$	$[E \otimes E]$	3	0	1	$= A_1 \oplus E$
					$\frac{1}{2}[\chi^E(g)^2 + \chi^E(g)] \rightarrow$	$\{E \otimes E\}$	1	1	-1	$= A_2$
					$\frac{1}{2}[\chi^E(g)^2 - \chi^E(g)] \rightarrow$					

- zajímavější, ale zároveň důležité v aplikacích, je nalezení báze odpovídající rozkladu na IR, tj. symetrizované báze, kterou dostaneme z původní součinnové báze, ve fyzikálním značení je tato báze $\psi_j^{\mu} \varphi_k^{\nu}$, kde ψ_j^{μ} jsou bázové funkce např. pro jednu částici a φ_k^{ν} pro druhou, přičemž tvoří vždy bázi pro IR Γ^{μ} a Γ^{ν} , a hledáme bázi $\Psi_s^{(\sigma \lambda \sigma)}$, $s=1, \dots, d_{\sigma}$ kde λ_{σ} čísluje jednotlivé ireducibilní inv. podprostory $\lambda_{\sigma}=1, \dots, \alpha_{\sigma}^{\mu \nu}$ příslušející stejné IR Γ^{σ} .

- funkce $\Psi_s^{(\sigma\lambda\sigma)}$ této nové báze musí být lineární kombinací původní báze, tj.

$$\Psi_s^{(\sigma\lambda\sigma)} = \sum_{j,l} \psi_j^{\mu} \varphi_l^{\nu} (\mu j, \nu l | \sigma \lambda \sigma s)$$

kde $(\mu j, \nu l | \sigma \lambda \sigma s)$ jsou tzv. Clebschovy-Gordanovy koeficienty a jde vlastně o prvky matice přechodu od báze $\psi_j^{\mu} \varphi_l^{\nu}$ k bázi $\Psi_s^{(\sigma\lambda\sigma)}$ s rozměrem $d_{\mu} d_{\nu} \times d_{\mu} d_{\nu}$

- tyto koeficienty nejsou jednoznačně určeny, pokud $\alpha_{\sigma}^{\mu\nu} = 1$ pro určité σ , pak jsou určeny až na fázový faktor $e^{i\omega}$ a pro $\alpha_{\sigma}^{\mu\nu} > 1$ až na unitární matici $\alpha_{\sigma}^{\mu\nu} \times \alpha_{\sigma}^{\mu\nu}$, neboť můžeme "mixovat" podprostory příslušející stejné (ekvivalentní) ireduc. reprezentaci

- mají-li být funkce $\Psi_s^{(\sigma\lambda\sigma)}$ normalizované, pak požadujeme, aby byla matice přechodu unitární, z čehož dostáváme podmínku na Clebschovy-Gordanovy koeficienty

$$\sum_{j,l} |(\mu j, \nu l | \sigma \lambda \sigma s)|^2 = 1$$

a inverzní transformace pak je

$$\psi_j^{\mu} \varphi_l^{\nu} = \sum_{\sigma, \lambda, \sigma'} \Psi_s^{\sigma\lambda\sigma'} (\mu j, \nu l | \sigma \lambda \sigma s)^* \quad \text{neboť toto je } (\sigma \lambda \sigma s | \mu j, \nu l)$$

- z unitarity ještě plynou relace ortogonalit

$$\sum_{j,l} (\mu j, \nu l | \sigma \lambda \sigma s)^* (\mu j, \nu l | \sigma' \lambda' \sigma' s') = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{ss'}$$

$$\sum_{\sigma, \lambda, \sigma'} (\mu j, \nu l | \sigma \lambda \sigma s)^* (\mu j', \nu l' | \sigma \lambda \sigma s) = \delta_{jj'} \delta_{ll'}$$

Příklad na určení Clebschových-Gordanových koeficientů

(58)

- uvažujme dvě báze IR E grupy C_{3v} , první označíme $\{\psi_1, \psi_2\}$ a druhou $\{\varphi_1, \varphi_2\}$ (můžeme si např. představit, že jde o symetrizované 1s orbitály pro H_3^+ : $\psi_1^E = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$
 $\psi_2^E = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$
a obsazujeme je 2 elektrony,
funkce $\{\psi_1, \psi_2\}$ pak jsou z Hilbertova prostoru prvního elektronu
a $\{\varphi_1, \varphi_2\}$ z Hilb. prostoru druhého elektronu)
- jakobázi přímého součinu $E \otimes E$ tak vezme součiny $\{\psi_1\varphi_1, \psi_1\varphi_2, \psi_2\varphi_1, \psi_2\varphi_2\}$ ze kterých chceme vytvořit lineární kombinace, které by se transformovaly podle IR v rozkladu $E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$ (viz výše)

- protože již víme, že antisymetrická část $\{E \otimes E\} = A_2$ můžeme psát přímo (po normalizaci)

$$\bar{\Psi}_{A_2}^{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1\varphi_2 - \psi_2\varphi_1) = \sum_{i,j=1}^2 \psi_i\varphi_j (E_i E_j | A_2^{11})$$

$$\text{a tedy nenulové jsou } (E_1 E_2 | A_2^{11}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \text{a } (E_2 E_1 | A_2^{11}) = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

- do symetrické části patří $\psi_1\varphi_1, \psi_1\varphi_2 + \psi_2\varphi_1$ a $\psi_2\varphi_2$

- protože jsou matice $D(g)$ pro bodové grupy ortogonální, tj. $D^T(g)D(g) = D(g)D^T(g) = 11$, platí obecně, že do úplně symetrické reprezentace (zde A_1) patří symetrické kombinace $\sum_{i=1}^d \psi_i\varphi_i$, neboť

$$U(g) \sum_i \psi_i\varphi_i = \sum_i \sum_{k,l} \psi_k\varphi_l D_{ki}(g) D_{li}(g) = \\ = \sum_{k,l} \psi_k\varphi_l \underbrace{\sum_i D_{ki}(g) D_{li}^T(g)}_{\delta_{kl}} = \sum_k \psi_k\varphi_k$$

$$\text{bude tedy } \bar{\Psi}_{A_1}^{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1\varphi_1 + \psi_2\varphi_2) \Rightarrow \begin{matrix} \text{nenulové} \\ (E_1 E_1 | A_1^{11}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ (E_2 E_2 | A_1^{11}) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{matrix}$$

- zbývající „ortogonální doplňky“ k $\bar{\Psi}_1^{A_1}$ a $\bar{\Psi}_1^{A_2}$

budou patřit do E a po normalizaci máme např.

$$\begin{aligned}\bar{\Psi}_1^{E1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 \varphi_1 - \psi_2 \varphi_2) & \Rightarrow & \begin{aligned} (E1 E1 | E11) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \\ (E2 E2 | E11) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned} \\ \bar{\Psi}_2^{E1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 \varphi_2 + \psi_2 \varphi_1) & & \begin{aligned} (E1 E2 | E12) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \\ (E2 E1 | E12) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}\end{aligned}$$

ostatní C-G koeficienty jsou nulové

Pozn.: pokud se jednotlivé IR v C-G řadě vyskytují každá jen jednou (velmi častý případ včetně $SO(3)$) pak se index λ_0 obvykle vynechává a psali bychom jen např. $(E1 E1 | E1) = \frac{1}{\sqrt{2}}$ atd.

- ke stejnému výsledku bychom dospěli obecnějším postupem pomocí symmetizačních operátorů, kde však potřebujeme znát výsledky působení $U(g)$ na jednotlivé bázevé funkce

$$tj. \quad U(g) \psi_i = \sum_j \psi_j D_{ji}(g) \quad \text{a} \quad U(g) \varphi_k = \sum_l \varphi_l D_{lk}(g)$$

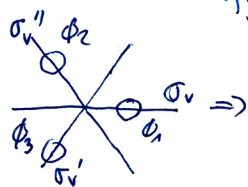
a tedy matice reprezentující $g \in G$

- v případě symmetrizovaných 1s orbitalů, tj.

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \quad \text{jsou transformační matice stejné}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3) \quad \text{jako pro } (x, y), \text{ když působíme } C_{3v} \text{ v } \mathbb{R}^3:$$

$$tj. \quad D^E(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad D^E(C_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad D^E(C_3^2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$



$$D^E(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad D^E(\sigma_v') = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad D^E(\sigma_v'') = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

a např. symetrickou kombinaci $\bar{\Psi}_1^{A_1}$ bychom měli dostat pomocí

$$P^{A_1} \psi_1 \varphi_1 = \frac{1}{\#G} \sum_{g \in C_{3v}} \chi^{A_1}(g)^* U(g) \psi_1 \varphi_1 \Rightarrow$$

$$P^{A_1} \psi_1 \psi_1 = \frac{1}{6} \sum_{g \in C_{3v}} \sum_{j,l} \psi_j \psi_l \underbrace{D_{j1}^E(g) D_{l1}^E(g)}_{\text{čtyři součiny, které se opakuji i v } P^{A_2} \text{ a } P^E} = \frac{1}{6} (6 \times 2 \times 2 \text{ členů})$$

- lze uspořádat do tabulky

	C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''	Σ_{A_1}	Σ_{A_2}	Σ_E
$D_{11} \cdot D_{11} \rightarrow \psi_1 \psi_1$		1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	3	0	$\frac{3}{2}$
stejně $\rightarrow \begin{cases} \psi_1 \psi_2 \\ \psi_2 \psi_1 \end{cases}$		0	$-\frac{\sqrt{3}}{4}$	$\frac{\sqrt{3}}{4}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{4}$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}$	0	0	0
$D_{21} \cdot D_{21} \rightarrow \psi_2 \psi_2$		0	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	3	0	$-\frac{3}{2}$
A_1		1	1	1	1	1	1	↑ skalární součin řádku A_1 a příslušného řádku $\psi_i \psi_j$ apod. pro Σ_{A_2} a Σ_E		
A_2		1	1	1	-1	-1	-1			
E		2	-1	-1	0	0	0			

a tedy $P^{A_1} \psi_1 \psi_1 = \frac{1}{6} (3 \psi_1 \psi_1 + 3 \psi_2 \psi_2) \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 \psi_1 + \psi_2 \psi_2) = \overline{\Psi}_{11}^{A_1}$

$$P^{A_2} \psi_1 \psi_1 = 0$$

$$P^E \psi_1 \psi_1 = \frac{1}{6} \left(\frac{3}{2} \psi_1 \psi_1 - \frac{3}{2} \psi_2 \psi_2 \right) \Rightarrow \overline{\Psi}_{11}^{E1}$$

- obdobně bychom mohli spočítat např.

$$\begin{aligned} \overline{\Psi}_{11}^{A_2} &\Leftarrow P^{A_2} \psi_1 \psi_2 = \frac{1}{3} (\psi_1 \psi_2 - \psi_2 \psi_1) \\ \overline{\Psi}_{12}^{E1} &\Leftarrow P^E \psi_1 \psi_2 = \frac{1}{2} (\psi_1 \psi_2 + \psi_2 \psi_1) \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{zde je třeba mít všechny} \\ \text{čtyři řádky, neboť} \\ D_{11} \cdot D_{22} \neq D_{21} \cdot D_{12} \end{array}$$

Wignerův - Eckartův teoreém

62

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

$$M = \langle \psi_k^\mu | A_r^s | \psi_l^\nu \rangle$$

mezi vektory ψ_k^μ a ψ_l^ν , které se transformují podle k -tého, resp. l -tého sloupce ireducibilních reprezentací Γ^μ , resp. Γ^ν grupy G , lze spočítat jako

$$M = \sum_{\lambda_\mu} (g_{r,\nu l} | \mu \lambda_\mu k)^* (\psi_k^\mu | A^s | \psi_l^\nu)_{\lambda_\mu}$$

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

Důkaz:

Víme, že pro invariantní operátor Ω platí

$$\langle \psi_k^\mu | \Omega | \psi_l^\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{kl} h^\mu, \text{ kde } h^\mu = \frac{1}{d_\mu} \sum_j \langle \psi_j^\mu | \Omega | \psi_j^\mu \rangle$$

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

neboť

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

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

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

Dosažením do M dostaneme

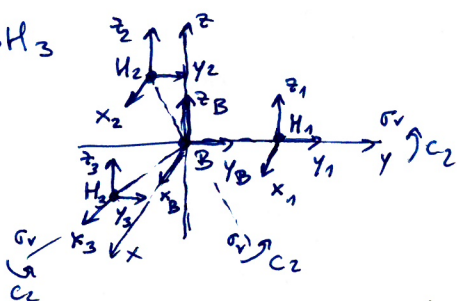
$$M = \sum_{\sigma, \lambda_\sigma, i} (g_{r,\nu l} | \sigma \lambda_\sigma i)^* \langle \psi_k^\mu | \Psi_{\sigma \lambda_\sigma i} \rangle = \left\{ \begin{array}{l} \text{yní použijeme výsledek} \\ \text{pro invariantní operátor } \Omega = 1 \\ \Rightarrow \delta_{\mu\sigma} \text{ a } \delta_{ks} \text{ zruší sumy přes } \sigma \text{ a } s \end{array} \right\} =$$
$$= \sum_{\lambda_\mu} \underbrace{(g_{r,\nu l} | \mu \lambda_\mu k)^*}_{\substack{\text{zde jsou ukryta} \\ \text{výběrová pravidla}}} \underbrace{\left(\frac{1}{d_\mu} \sum_j \langle \psi_j^\mu | \Psi_j^{\mu \lambda_\mu} \rangle \right)}_{\equiv (\psi_k^\mu | A^s | \psi_l^\nu)_{\lambda_\mu}}$$

Cvičení: Výběrová pravidla v infračervené a Ramanově spektroskopii

63

- 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

BH₃



D _{3h}	E	2C ₃	3C ₂	σ _h	2S ₆	3σ _v		
A ₁ '	1	1	1	1	1	1		(x ² +y ² , z ²)
A ₂ '	1	1	-1	1	1	-1	R _z	(x ² -y ² , xy)
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)	(xz, yz)

- uvažujeme malá posunutí jednotlivých atomů =>

=> 3N = 12 stupňů volnosti

$$\underbrace{(x_1, y_1, z_1)}_{H_1}, \underbrace{(x_2, y_2, z_2)}_{H_2}, \underbrace{(x_3, y_3, z_3)}_{H_3}, \underbrace{(x_B, y_B, z_B)}_B$$

- tvoří 12-rozměrnou reducibilní reprezentaci Γ^{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. Γ^{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 $\chi(C_4) = 1 + 2\cos\varphi$
(viz v tabulce (x, y) + z) $\chi(S_4) = -1 + 2\cos\varphi$

- dostaneme rozklad

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

$$\begin{matrix} \parallel & & \parallel & & \parallel \\ E'' \oplus A_2'' & \oplus & E'' \oplus A_2' & \oplus & A_1' \oplus 2E' \oplus A_2'' \\ (x, y) & & (x, y) & & R_z \end{matrix}$$

neboť

$$\alpha_{A_1'}^{3N} = \frac{1}{12} \sum_{g \in D_{3h}} \chi_{A_1'}(g) \chi^{3N}(g) = \frac{1}{12} (1 \cdot 1 \cdot 12 + 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-2) + 1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot (-2) + 3 \cdot 1 \cdot 2) = 1$$

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

$$\alpha_{A_2''}^{3N} = \frac{1}{12} (1 \cdot 1 \cdot 12 + 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-2) + 1 \cdot (-1) \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot (-2) + 3 \cdot 1 \cdot 2) = 2$$

- pokud bychom symetrizovali „bázi malých posunutí“, našli bychom kromě translací a rotací především normální vibrační módy, které by tedy přisloužely 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 $\langle \psi_k^m | A_r^s | \psi_e^v \rangle$, kde $|\psi_e^v\rangle$ odpovídá počátečnímu vibračnímu stavu, $|\psi_k^m\rangle$ konečnému a A_r^s je nějaká složka bud

- 1) dipólového operátoru $\vec{\mu}$ pro infračervenou spektroskopii (jde o vektorový oper. příslušející do Γ vektorová)
- 2) operátoru polarizability molekuly $\hat{\alpha}$ 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 tak symetrii tohoto módu (v našem případě bude patřit buď do A_1' , E' , nebo A_2'')

- výběrová pravidla: $\text{infračervené spektrum} \sim \underbrace{\langle 0 | \vec{\mu} | v_i \rangle}_{\Gamma^M = \Gamma^v} \neq 0$, pokud Γ^M a $\Gamma^{\text{vibr.}}$ 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 $\sim \langle 0 | \hat{\alpha} | v_i \rangle$, 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''