Fizyka Materii Skondensowanej
SYMETRIE

Inżynieria nanostruktur

Wydział Fizyki UW
Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

KAPITAŁ LUDZKI NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI
EUROPEJSKI FUNDUSZ SPOŁECZNY
Projekt: POKL 04.01.01-00-100/10-00 "Chemia, fizyka i biologia na potrzeby społeczeństwa XXI wieku: nowe makrokierunki studiów I, II i III stopnia"

Struktura krystaliczna

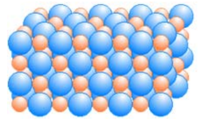
Kryształy

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$

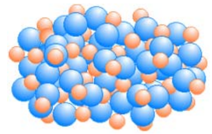
wektory translacji prymitywnych

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T})$$

•Sieć (węzły sieci) jest regularnym i periodycznym układem punktów w przestrzeni. Jest ona matematyczna abstrakcją; ze strukturą krystaliczną mamy do czynienia jedynie wtedy, gdy baza atomów jest przyporządkowana jednoznacznie do każdego węzła sieci.



Kryształ



Ciało amorficzne

Struktura krystaliczna

Kryształy

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$

wektory translacji prymitywnych

Struktura krystaliczna

Kryształy

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$

wektory translacji prymitywnych

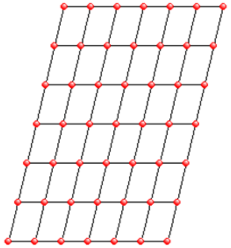
Struktura krystaliczna

Kryształy

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$

wektory translacji prymitywnych

• Wektory translacji prymitywnych nie są wybrane jednoznacznie!



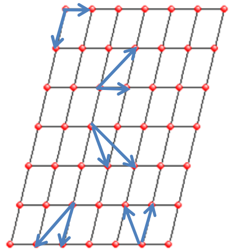
Struktura krystaliczna

Kryształy

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$

wektory translacji prymitywnych

• Wektory translacji prymitywnych nie są wybrane jednoznacznie!



Struktura krystaliczna

Kryształy

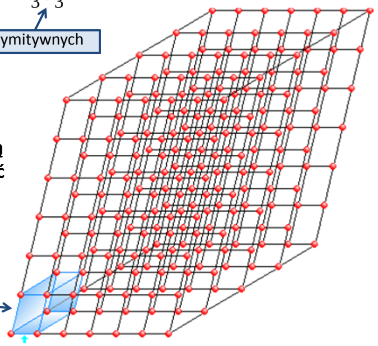
$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$

wektory translacji prymitywnych

• Można na wiele sposobów wybrać komórkę elementarną. Zwykle chcemy, żeby komórka taka: miała możliwie **najwyższą symetrię**, **najmniejszą objętość**

• **Komórka prosta**: komórka elementarna o najmniejszej objętości

Komórka prosta



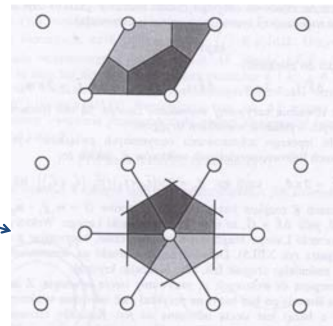
Struktura krystaliczna

Kryształy

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$

wektory translacji prymitywnych

Komórka Wignera-Seitza



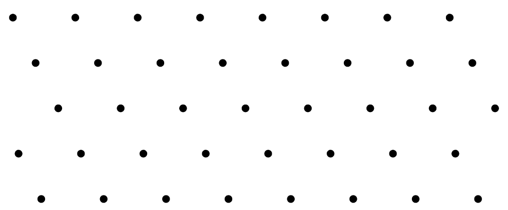
C. Kittel

Struktura krystaliczna

Kryształy

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$

wektory translacji prymitywnych



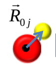
Bazą może być pojedynczy atom, jon, zbiór atomów, np. dla białek 10^5.

Struktura krystaliczna

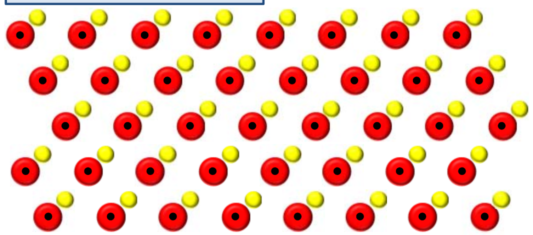
Kryształy

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$

wektory translacji prymitywnych



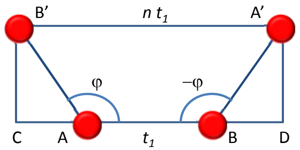
Baza $\vec{R}_{nj} = \vec{R}_{0j} + \vec{T}$



Bazą może być pojedynczy atom, jon, zbiór atomów, np. dla białek 10^5.

Struktura krystaliczna

Kryształy



$$B'A' = CD = t_1(1 - 2\cos\varphi)$$

$$\cos\varphi = (1 - n)/2$$

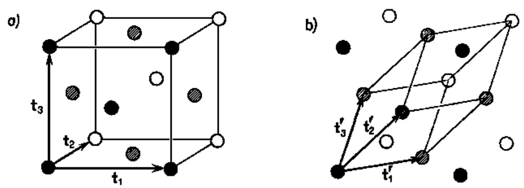
n	$\cos\varphi$	φ	Obrót
−1	1	0°	ε
0	1/2	60°	C_6
+1	0	90°	C_4
+2	−1/2	120°	C_3
+3	−1	180°	C_2

Struktura krystaliczna

Sieci Bravais

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$

wektory translacji prymitywnych



Dwa sposoby wyboru komórki elementarnej w sieci kubicznej centrowanej na ścianach: a) komórka o wysokiej symetrii, b) komórka prosta

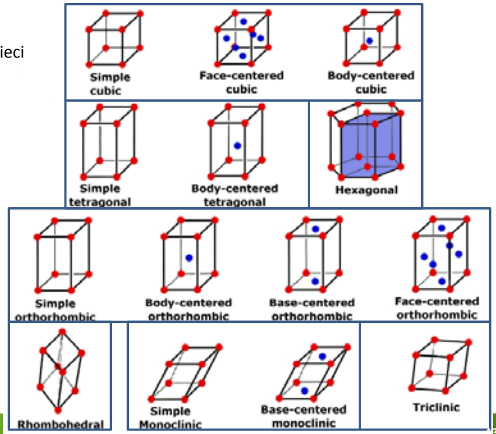
Struktura krystaliczna

Sieci Bravais

Istnieje 14 możliwych sieci wypełniających przestrzeń. Sieci te noszą nazwę **sieci Bravais**.

Tworzą one 7 układów krystalograficznych

Auguste Bravais
1811-1863

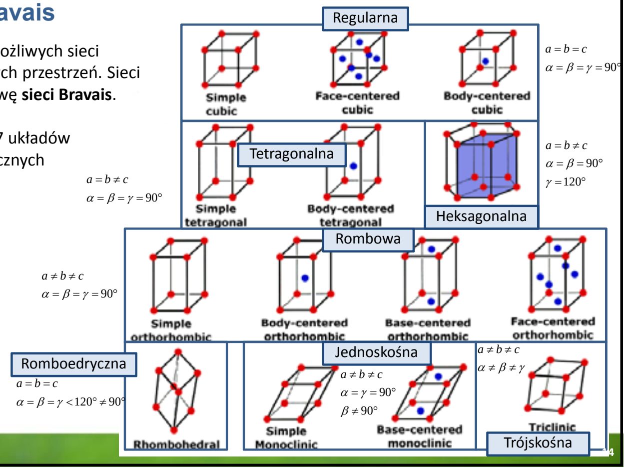


Struktura krystaliczna

Sieci Bravais

Istnieje 14 możliwych sieci wypełniających przestrzeń. Sieci te noszą nazwę **sieci Bravais**.

Tworzą one 7 układów krystalograficznych



Grupy symetrii

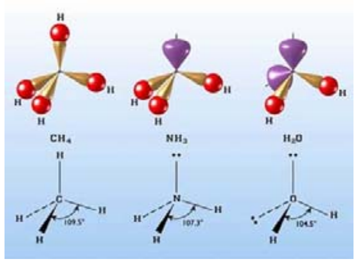
Grupa: zbiór z działaniem $(G,*)$:

1. Istnieje element neutralny: $e*a=a*e=a$
2. Istnieje element odwrotny : $a^{-1}*a=a*a^{-1}=e$
3. Działanie jest łączne $a*(b*c)=(a*b)*c$
4. Jeśli działania są przemienne $a*b=b*a$ grupa jest *przemienna* (*abelowa*). Zwykle jednak $a*b\neq b*a$

Przekształcenie przez podobieństwo: a i b są ze sobą *sprzężone* jeśli istnieje taki x:
$x^{-1}a\,x=b$.
Relacja sprzężenia jest przechodnia.

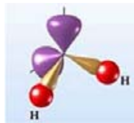
Zbiór elementów do siebie sprzężonych stanowi *klasę grupy*.

Ilość wszystkich elementów w grupie to *rząd grupy*.



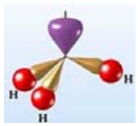
Grupy symetrii

Grupa C_{2v}



	E	C_2	$\sigma_\parallel$	$\sigma_\perp$
E	E	C_2	$\sigma_\parallel$	$\sigma_\perp$
C_2	C_2			
$\sigma_\parallel$	$\sigma_\parallel$			
$\sigma_\perp$	$\sigma_\perp$			

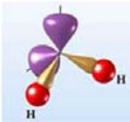
Grupa C_{3v}



	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3					
C_3^2	C_3^2					
σ_1	σ_1					
σ_2	σ_2					
σ_3	σ_3					

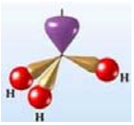
Grupy symetrii

Grupa C_{2v}



	E	C_2	$\sigma_\parallel$	$\sigma_\perp$
E	E	C_2	$\sigma_\parallel$	$\sigma_\perp$
C_2	C_2	E	$\sigma_\perp$	$\sigma_\parallel$
$\sigma_\parallel$	$\sigma_\parallel$	$\sigma_\perp$	E	C_2
$\sigma_\perp$	$\sigma_\perp$	$\sigma_\parallel$	C_2	E

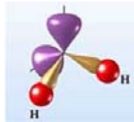
Grupa C_{3v}



	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_2	σ_3	σ_1
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_3	σ_1	σ_2
σ_1	σ_1	σ_3	σ_2	E	C_3^2	C_3
σ_2	σ_2	σ_1	σ_3	C_3	E	C_3^2
σ_3	σ_3	σ_2	σ_1	C_3^2	C_3	E

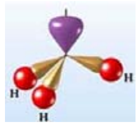
Grupy symetrii

Grupa C_{2v}



	E	C_2	$\sigma_\parallel$	$\sigma_\perp$
E	E	C_2	$\sigma_\parallel$	$\sigma_\perp$
C_2	C_2	E	$\sigma_\perp$	$\sigma_\parallel$
$\sigma_\parallel$	$\sigma_\parallel$	$\sigma_\perp$	E	C_2
$\sigma_\perp$	$\sigma_\perp$	$\sigma_\parallel$	C_2	E

Grupa C_{3v}

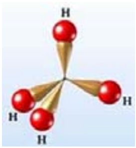


	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	[illegible]
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_2	[illegible]	[illegible]
C_3^2	C_3^2	E	C_3	[illegible]	[illegible]	σ_2
σ_1	σ_1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	C_3^2	C_3
σ_2	σ_2	[illegible]	[illegible]	C_3	E	C_3^2
σ_3	σ_3	[illegible]	σ_1	C_3^2	C_3	E

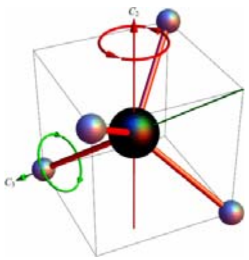
Zbadaj klasy grupy

Grupy symetrii

Grupa T_d



Wypisz elementy grupy (jak duża byłaby pełna tabela mnożenia?).



Przy tablicy!

Grupy symetrii

Reprezentacja grupy – zbiór macierzy przyporządkowany poszczególnym elementom danej grupy. *Reprezentację przywiedlną* daje się zapisać jako suma prosta *reprezentacji nieprzywiedlnych*, czyli reprezentacji o możliwie najniższym rzędzie, z których daje się wyprowadzić wszystkie operacje symetrii danej grupy.

1. Reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy jest tyle, ile klas w grupie.
2. Dla wymiaru macierzy k_i tworzących i-tą reprezentację nieprzywiedlną grupy o rzędzie n:

$$\sum_i k_i^2 = n$$

Przykład: najprostsza grupa 2 elementowa zawiera $\{e, i\}$ (albo „$\{1, -1\}$"). Wynika z tego, że istnieją DWIE nieprzywiedlne reprezentacje tej grupy $\sum_i k_i^2 = 2$

Zobaczmy w jaki sposób transformuje się pod wpływem tej reprezentacji funkcje:

$f(x) = x \ (e = 1, i = -1)$

oraz

$f(x, y) = xy$ (wprowadzimy $e = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ oraz $i = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$)

Grupy symetrii

Reprezentacja grupy – zbiór macierzy przyporządkowany poszczególnym elementom danej grupy. *Reprezentacją przywiedlna* daje się zapisać jako suma prosta *reprezentacji nieprzywiedlnych*, czyli reprezentacji o możliwie najniższym rzędzie, z których daje się wyprowadzić wszystkie operacje symetrii danej grupy.

1. Reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy jest tyle, ile klas w grupie.
2. Dla wymiaru macierzy k_i tworzących i-tą reprezentację nieprzywiedlną grupy o rzędzie n:

$$\sum_i k_i^2 = n$$

Przykład: najprostsza grupa 2 elementowa zawiera $\{e, i\}$ (albo „$\{1, -1\}$"). Wynika z tego, że istnieją DWIE nieprzywiedlne reprezentacje tej grupy $\sum_i k_i^2 = 2$
Zobaczmy w jaki sposób transformuje się pod wpływem tej reprezentacji funkcje:

$f(x) = x$ ($e = 1, i = -1$)

oraz

$f(x, y) = xy$ (wprowadzimy $e = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ oraz $i = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$)

	e	i
A	1	1
B	1	−1

Grupy symetrii

Reprezentacja grupy – zbiór macierzy przyporządkowany poszczególnym elementom danej grupy. *Reprezentacją przywiedlna* daje się zapisać jako suma prosta *reprezentacji nieprzywiedlnych*, czyli reprezentacji o możliwie najniższym rzędzie, z których daje się wyprowadzić wszystkie operacje symetrii danej grupy.

1. Reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy jest tyle, ile klas w grupie.
2. Dla wymiaru macierzy k_i tworzących i-tą reprezentację nieprzywiedlną grupy o rzędzie n:

$$\sum_i k_i^2 = n$$

Przykład: najprostsza grupa 2 elementowa zawiera $\{e, i\}$ (albo „$\{1, -1\}$"). Wynika z tego, że istnieją DWIE nieprzywiedlne reprezentacje tej grupy $\sum_i k_i^2 = 2$
Zobaczmy w jaki sposób transformuje się pod wpływem tej reprezentacji funkcje:

$f(x) = x$ ($e = 1, i = -1$)

$f(x, y) = xy$ (wprowadzimy $e = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ oraz $i = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$)

$f(x, y) = \begin{pmatrix} x \\ xy \end{pmatrix}$ (zaproponuj e, i)

Reprezentacja macierzowa w tym drugim przypadku jest przywiedlna, składa się z dwóch B, czyli $D = B \oplus B$.

	e	i
A	1	1
B	1	−1

Grupy symetrii

Reprezentacja grupy – zbiór macierzy przyporządkowany poszczególnym elementom danej grupy. *Reprezentacją przywiedlna* daje się zapisać jako suma prosta *reprezentacji nieprzywiedlnych*, czyli reprezentacji o możliwie najniższym rzędzie, z których daje się wyprowadzić wszystkie operacje symetrii danej grupy.

1. Reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy jest tyle, ile klas w grupie.
2. Dla wymiaru macierzy k_i tworzących i-tą reprezentację nieprzywiedlną grupy o rzędzie n:

$$\sum_i k_i^2 = n$$

Przykład

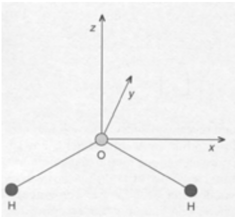
$$M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M(\sigma_\parallel) = M(\sigma_{xy}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M(\sigma_\perp) = M(\sigma_{yz}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Macierze ortogonalne! $M^{-1} = M^T$



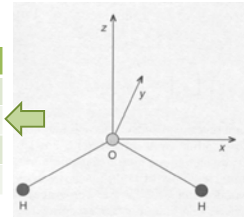
Grupy symetrii

Reprezentacja grupy – zbiór macierzy przyporządkowany poszczególnym elementom danej grupy. *Reprezentacją przywiedlna* daje się zapisać jako suma prosta *reprezentacji nieprzywiedlnych*, czyli reprezentacji o możliwie najniższym rzędzie, z których daje się wyprowadzić wszystkie operacje symetrii danej grupy.

1. Reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy jest tyle, ile klas w grupie.
2. Dla wymiaru macierzy k_i tworzących i-tą reprezentację nieprzywiedlną grupy o rzędzie n:

$$\sum_i k_i^2 = n$$

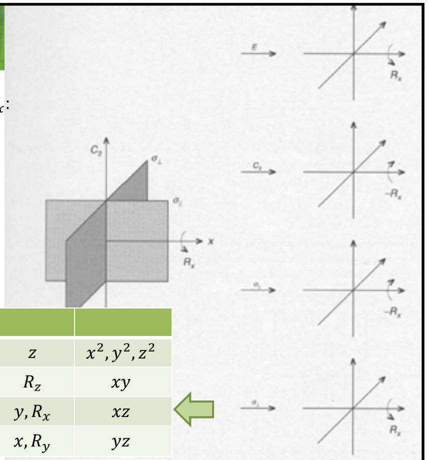
	E	C_2	$\sigma_\parallel$	$\sigma_\perp$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	−1	1	y, R_x	xz
B_2	1	−1	1	−1	x, R_y	yz



Wyznaczniki macierzy też są reprezentacją: $\det(M_1 \cdot M_2) = \det(M_1) \cdot \det(M_2)$

Grupy symetrii

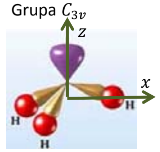
Transformacja obrotów względem osi R_x:



	E	C_2	$\sigma_\parallel$	$\sigma_\perp$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	-1	1	y, R_x	xz
B_2	1	-1	1	-1	x, R_y	yz

Grupy symetrii

Grupa C_{3v}



$$\sum_i k_i^2 = n$$

	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_2	σ_3	σ_1
C_3^2	C_3^2	E	[illegible]	[illegible]	σ_1	σ_2
σ_1	σ_1	σ_3	[illegible]	E	C_3^2	C_3
σ_2	σ_2	σ_1	σ_3	C_3	E	C_3^2
σ_3	σ_3	σ_2	σ_1	C_3^2	C_3	E

3 klasy

Są 3 klasy symetrii, więc są też 3 reprezentacje nieprzywiedlne. Jedyny możliwy rozkład na wymiary k_i to $2^2 + 1^2 + 1^2 = 6$

	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	-1
B_1	2	-1	-1	0	0	0

wyznaczniki

Grupy symetrii

Charaktery reprezentacji – ślady macierzy reprezentacji. Dla macierzy sprzężonych charaktery reprezentacji są te same.

$$\chi(M) = \sum_i M_{ii}$$

1. Wektor charakterów reprezentacji Γ :

$$\chi(\Gamma) = \begin{pmatrix} \chi(\mathrm{A}) \\ \chi(\mathrm{B}) \\ \dots \end{pmatrix}$$

2. Dla każdej reprezentacji nieprzywiedlnej Γ_i

$$|\chi(\Gamma_i)|^2 = n$$

np. $|\chi(A_2)|^2 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + (-1)^2 = 6$

np. $|\chi(B_1)|^2 = 2^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + 0^2 + 0^2 + 0^2 = 6$

	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	-1
B_1	2	-1	-1	0	0	0

Grupy symetrii

Charaktery reprezentacji – ślady macierzy reprezentacji. Dla macierzy sprzężonych charaktery reprezentacji są te same.

$$\chi(M) = \sum_i M_{ii}$$

1. Wektor charakterów reprezentacji Γ :

$$\chi(\Gamma) = \begin{pmatrix} \chi(\mathrm{A}) \\ \chi(\mathrm{B}) \\ \dots \end{pmatrix}$$

2. Dla każdej reprezentacji nieprzywiedlnej Γ_i

$$|\chi(\Gamma_i)|^2 = n$$

3. Wektory charakterów dwóch różnych reprezentacji nieprzywiedlnych są ortogonalne:

$$\chi(\Gamma_1) \cdot \chi(\Gamma_2) = 0$$

Wynika z tego, że suma charakterów dowolnej niejednostkowej reprezentacji nieprzywiedlnej = 0!

	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3	
A_1	1	1	1	1	1	1	$\Sigma = n$
A_2	1	1	1	-1	-1	-1	$\Sigma = 0$
B_1	2	-1	-1	0	0	0	$\Sigma = 0$

Grupy symetrii

Przykład: najprostsza grupa 2 elementowa zawiera $\{e, i\}$ (albo „$\{1, -1\}$”). Wynika z tego, że istnieją DWIE nieprzywiedlne reprezentacje tej grupy $\sum_i k_i^2 = 2$

Zobaczmy w jaki sposób transformuje się pod wpływem tej reprezentacji funkcje:

a) $f(x) = x$ $(e = 1, i = -1)$

b) $f(x, y) = xy$ (wprowadzimy $e = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ oraz $i = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$)

c) $f(x, y) = \begin{pmatrix} x \\ xy \end{pmatrix}$ (wprowadzimy $e = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ oraz $i = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$)

Reprezentacja macierzowa w tym drugim przypadku jest przywiedlna, składa się z dwóch B, czyli $D = B \oplus B$.

Rozkład reprezentacji nieprzywiedlnej Υ na przywiedlne Γ_i można uprościć jeśli znamy wektor charakterów reprezentacji Υ i wektory charakterów wszystkich reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy. Wystarczy rozłożyć charakter reprezentacji na kombinację liniową charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych:

$$\chi(\Upsilon) = \sum_i \alpha_i \chi(\Gamma_i)$$

$$\alpha_i = \frac{1}{n} \chi(\Upsilon) \chi(\Gamma_i)$$

b) $D = B \oplus B$
c) $D = A \oplus B$

	e	i
A	1	1
B	1	-1

Grupy symetrii

$$\chi(\Upsilon) = \sum_i \alpha_i \chi(\Gamma_i)$$

$$\alpha_i = \frac{1}{n} \chi(\Upsilon) \chi(\Gamma_i)$$

Można to inaczej zapisać:

$$\alpha_i = \frac{1}{n} \sum_k n_k \chi_k(\Upsilon) \chi_k(\Gamma_i)$$

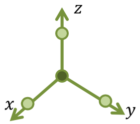
k – sumowanie po klasach
n_k – ilość elementów w klasie
n – rząd grupy
$\chi_k(\Gamma_i)$ – ślad tej reprezentacji, której współczynników szukamy
$\chi_k(\Upsilon)$ – ślad analizowanej reprezentacji

b) $D = B \oplus B$
c) $D = A \oplus B$

	e	i
A	1	1
B	1	-1

Grupy symetrii

Przykład: znaleźć trójwymiarową reprezentację D grupy C_{3v} transformując cząsteczkę NH_3 w podanym układzie współrzędnych, a następnie znaleźć rozkład tej reprezentacji na reprezentacje nieprzywiedlne:



	E	$2C_3$	3σ
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
B_1	2	-1	0

$$R_e \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow M_e = \cdots$$

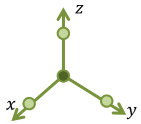
$$R_{C_3} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z \\ x \\ y \end{pmatrix} \Rightarrow M_{C_3} = \cdots$$

$$R_\sigma \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ z \\ y \end{pmatrix} \Rightarrow M_\sigma = \cdots$$

itp...

Grupy symetrii

Przykład: znaleźć trójwymiarową reprezentację D grupy C_{3v} transformując cząsteczkę NH_3 w podanym układzie współrzędnych, a następnie znaleźć rozkład tej reprezentacji na reprezentacje nieprzywiedlne:



	E	$2C_3$	3σ
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
B_1	2	-1	0
D			

$$R_e \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow M_e = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

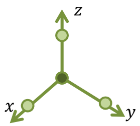
$$R_{C_3} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z \\ x \\ y \end{pmatrix} \Rightarrow M_{C_3} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$R_\sigma \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ z \\ y \end{pmatrix} \Rightarrow M_\sigma = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

itp...

Grupy symetrii

Przykład: znaleźć trójwymiarową reprezentację D grupy C_{3v} transformując cząsteczkę NH_3 w podanym układzie współrzędnych, a następnie znaleźć rozkład tej reprezentacji na reprezentacje nieprzywiedlne:



	E	$2C_3$	3σ
A_1	1	1	1
A_2	1	1	−1
B_1	2	−1	0
D	**3**	**0**	**1**

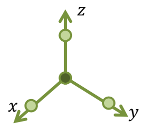
$$R_e\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}\Rightarrow M_e=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \chi_1(\mathrm{D})=3$$

$$R_{C_3}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}z\\x\\y\end{pmatrix}\Rightarrow M_{C_3}=\begin{bmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{bmatrix}\qquad \chi_2(\mathrm{D})=0$$

$$R_\sigma\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\z\\y\end{pmatrix}\Rightarrow M_\sigma=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}\qquad \chi_3(\mathrm{D})=1$$

Grupy symetrii

Przykład: znaleźć trójwymiarową reprezentację D grupy C_{3v} transformując cząsteczkę NH_3 w podanym układzie współrzędnych, a następnie znaleźć rozkład tej reprezentacji na reprezentacje nieprzywiedlne:



	E	$2C_3$	3σ
A_1	1	1	1
A_2	1	1	−1
B_1	2	−1	0
D	**3**	**0**	**1**

$$\alpha_i=\frac{1}{n}\sum_k n_k\,\chi_k(\Gamma_i)\chi_k(\mathrm{D})\qquad n=6\qquad \chi_1(\mathrm{D})=3$$

$$D=\alpha_1A_1\oplus\alpha_2A_2\oplus\alpha_3B$$

$\alpha_1=\frac{1}{6}(1*1*3+2*1*0+3*1*1)=1$ dla reprezentacji A_1 $\qquad \chi_2(\mathrm{D})=0$

$\alpha_2=\frac{1}{6}(1*1*3+2*1*0-3*1*1)=0$ dla reprezentacji A_2

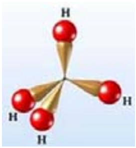
$\alpha_3=\frac{1}{6}(1*2*3-2*1*0+3*0*1)=1$ dla reprezentacji B $\qquad \chi_3(\mathrm{D})=1$

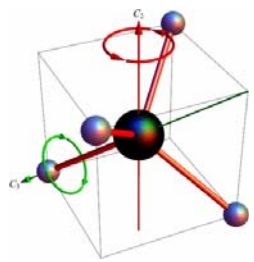
$$D=A_1\oplus B$$

Grupy symetrii

Grupa T_d

Wypisz elementy grupy (jak duża byłaby pełna tabela mnożenia?).



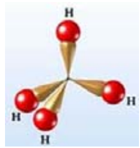


Przy tablicy!

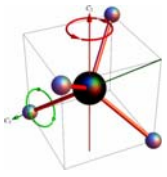
Grupy symetrii

Grupa T_d

Wypisz elementy grupy $n = 24$:



	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$

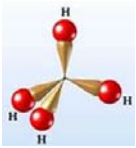


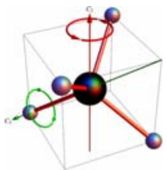
1. Reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy jest tyle, ile klas w grupie (w tym przypadku $i = 5$).
2. Dla wymiaru macierzy k_i tworzących i-tą reprezentację nieprzywiedlną grupy o rzędzie n mamy $|\chi(\Gamma_i)|^2 = n$

$$\sum_i k_i^2=k_1^2+k_2^2+k_3^2+k_4^2+k_5^2=n$$

Grupy symetrii

Grupa T_d





Wypisz elementy grupy $n = 24$:

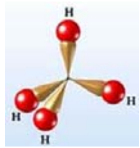
	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1					
E	2					
T_1	3					
T_2	3					

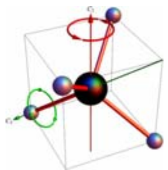
1. Reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy jest tyle, ile klas w grupie (w tym przypadku $i = 5$).
2. Dla wymiaru macierzy k_i tworzących i-tą reprezentację nieprzywiedlną grupy o rzędzie n mamy $|\chi(\Gamma_i)|^2 = n$

$$\sum_i k_i^2 = k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 + k_4^2 + k_5^2 = n$$

Grupy symetrii

Grupa T_d





Wypisz elementy grupy $n = 24$:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1					
E	2					
T_1	3					
T_2	3					

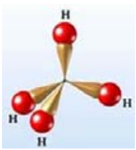
3. Zgadujemy charaktery reprezentacji. Po pierwsze wektory charakterów są ortogonalne: $\chi(\Gamma_i)\cdot\chi(\Gamma_j) = A\,\delta_{ij}$, a także

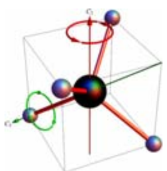
$\sum_j \chi_j(\Gamma_i) = 0 = 1*k_1 + 8*k_2 + 3*k_3 + 6*k_4 + 6*k_5$ dla

wszystkich reprezentacji poza A_1

Grupy symetrii

Grupa T_d





Wypisz elementy grupy $n = 24$:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	-1	-1	1	
E	2	-1	-1	1	1	$x^2-y^2, 2z^2-x^2-y^2$
T_1	3	-1	1	-1	1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	-1	1	-1	1	$(x,y,z), (xy,xz,yz)$

3. Zgadujemy charaktery reprezentacji. Po pierwsze wektory charakterów są ortogonalne: $\chi(\Gamma_i)\cdot\chi(\Gamma_j) = A\,\delta_{ij}$, a także

$\sum_j \chi_j(\Gamma_i) = 0 = 1*k_1 + 8*k_2 + 3*k_3 + 6*k_4 + 6*k_5$ dla

wszystkich reprezentacji poza A_1

Przekształcenia funkcji falowych

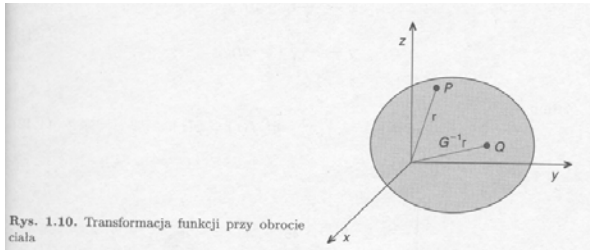
Podsumowanie:
1. Dla danego układu przestrzennego atomów umiemy znaleźć elementy grupy symetrii punktowych
2. Potrafimy rozłożyć reprezentację grupy symetrii na reprezentacje nieprzywiedlne (wektor charakterów reprezentacji przywiedlnej jest kombinacją charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych)
3. Wymiar reprezentacji nieprzywiedlnych decyduje … no o czym właściwie decyduje?

Przekształcenia funkcji falowych

Transformacja $\mathcal{G}$ funkcji wywołana przez transformację G zmiennych, od których te funkcje zależą, jest zdefiniowana jako:

$$\mathcal{G}\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(G^{-1}\boldsymbol{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \tilde{\psi}(\boldsymbol{r})$$

$$\mathcal{G}_1\mathcal{G}_2\psi(\boldsymbol{r}) = \mathcal{G}_1\psi(G_2^{-1}\boldsymbol{r}) = \mathcal{G}_1\tilde{\psi}(\boldsymbol{r}) = \tilde{\psi}(G_1^{-1}\boldsymbol{r}) = \psi(G_2^{-1}G_1^{-1}\boldsymbol{r}) = \psi\big((G_1G_2)^{-1}\boldsymbol{r}\big)$$



Rys. 1.10. Transformacja funkcji przy obrocie ciała

Przekształcenia funkcji falowych

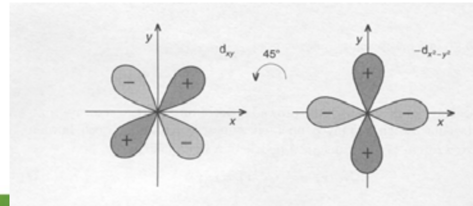
Transformacja $\mathcal{G}$ funkcji wywołana przez transformację G zmiennych, od których te funkcje zależą, jest zdefiniowana jako:

$$\mathcal{G}\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(G^{-1}\boldsymbol{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \tilde{\psi}(\boldsymbol{r})$$

Przykład: elektron opisany funkcją: $\psi(x,y,z) = 3d_{xy} = xy \cdot f(r)$ - znajdź postać funkcji falowej po obrocie o $45°$ wokół z.

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \to \begin{bmatrix} \cos(-45°) & -\sin(-45°) & 0 \\ \sin(-45°) & \cos(-45°) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ -\sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{G}\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{2}(x^2 - y^2) \cdot f(r) = \tilde{\psi}(\boldsymbol{r}) = 3d_{x^2-y^2}$$



Rys. 1.11. Przekształcenie funkcji falowej $3d_{xy}$ przy obrocie o $45°$ wokół osi z

Przekształcenia funkcji falowych

Równanie Schrödingera opisujące dany układ jest niezmiennicze względem operacji symetrii danego układu (bo dostajemy funkcje falowe o tej samej energii, czyli *zdegenerowane*).
Wymiar reprezentacji nieprzywiedlnej wyznacza liczbę różnych stanów o tej samej energii, a więc określa degenerację układu (jednak układ może być zdegenerowany bardzie, na skutek tzw. degeneracji przypadkowej).

Struktura subtelna

Struktura subtelna to zespół zjawisk związanych z istnieniem spinu. Uwzględnienie ich prowadzi do poprawek energii poziomów atomowych.

$$E = \sqrt{\vec{p}^{\,2} + m_0^2 c^4}$$

Poprawny opis atomu wymaga wzięcia pod uwagę **efektów relatywistycznych co prowadzi do hamiltonianu Diraca.**

Wyrażenie pozostające pod pierwiastkiem można rozwinąć w szereg:

$$E = m_0 c^2 \left(1 + \frac{p^2}{2m_0 c^2} - \frac{p^4}{8m_0^4 c^4} + \dots\right) = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + \dots$$

Wzór na energię kinetyczną obcinamy na trzecim wyrazie: $E_K = E - m_0 c^2 = \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + \dots$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + \hat{V}(r)\Psi - \frac{\hbar^4}{8m_0^3 c^2}\nabla^4\Psi$$

Tadeusz Stacewicz

2013-06-02 45

Struktura subtelna

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + \hat{V}(r)\Psi - \frac{\hbar^4}{8m_0^3 c^2}\nabla^4\Psi$$

Stosując rachunek zaburzeń w bazie funkcji własnych atomu wodoru można znaleźć poprawkę energii uwzględniającą **relatywistyczną zmianę masy** dla poziomu o głównej liczbie kwantowej E_n

$$\Delta E_n' = -\frac{\alpha^2 Z^4}{2n^4}\left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}}\right)E_n$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2}$$

$$Ry = \frac{m_0 e^4}{2(4\pi\varepsilon_0 \hbar)^2} = \frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_B} = \frac{m_0 c^2}{2}\alpha^2$$

Poprawka ta dla atomu wodoru jest:
- stosunkowo niewielka;
- szybko zmniejsza się wraz z główną liczbą kwantową;
- a więc ma także niewielkie znaczenie dla atomów wieloelektronowych.
- Jednak dla jonów wodoropodobnych o dużych ładunkach jądra (dużych E_n) wartość tej poprawki jest wielkością znaczącą.

Tadeusz Stacewicz

2013-06-02 46

Struktura subtelna

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + \hat{V}(r)\Psi - \frac{\hbar^4}{8m_0^3 c^2}\nabla^4\Psi$$

Wartość oczekiwana energii potencjalnej atomu wodoru $\langle V \rangle$:

$$\langle V \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z}{a_B}\frac{1}{n^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_B}\frac{Z^2}{n^2} = -2Ry\frac{Z^2}{n^2}$$

$$E_n = -Ry\frac{Z^2}{n^2} = \langle E_k \rangle + \langle V \rangle = \langle E_k \rangle - 2Ry\frac{Z^2}{n^2} \Rightarrow \langle E_k \rangle = Ry\frac{Z^2}{n^2}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2}$$

$$\boxed{Ry = \frac{m_0 e^4}{2(4\pi\varepsilon_0 \hbar)^2} = \frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_B} = \frac{m_0 c^2}{2}\alpha^2}$$

Stosunek energii kinetycznej do energii spoczynkowej elekronu : $\eta = \frac{\langle E_k \rangle}{m_0 c^2} = \frac{\alpha^2 Z^2}{2n^2}$

Dla krzemu $Z = 14$, $n = 1$, $|E_1| = 2{,}67$ keV (krawędź K ok. 1,8 keV) $\eta = 0{,}0052$
Dla uranu $Z = 92$, $n = 1$, $|E_1| = 115{,}2$ keV (krawędź K ok. 115,6 keV) $\eta = 0{,}23$

Tadeusz Stacewicz

2013-06-02 47

Struktura subtelna

Dla krzemu $Z = 14$, $n = 1$, $|E_1| = 2{,}67$ keV (krawędź K ok. 1,8 keV) $\eta = 0{,}0052$
Dla uranu $Z = 92$, $n = 1$, $|E_1| = 115{,}2$ keV (krawędź K ok. 115,6 keV) $\eta = 0{,}23$

Poprawki relatywistyczne są istotne dla ciężkich jonów i dla wewnętrznych powłok elektronowych. Dla powłok zewnętrznych ekranowanie dodatkowo zmniejsz $Z_{eff} < Z$

$$\eta = \frac{\langle E_k \rangle}{m_0 c^2} = \frac{\alpha^2 Z^2}{2n^2}$$

Poprawki relatywistyczne są znoszą degenerację niektórych stanów (niezależnie od wielkości poprawek).

Tadeusz Stacewicz

2013-06-02 48

Struktura subtelna

Następny wyraz rozwinięcia równania Diraca daje się sprowadzić do hamiltonianu opisującego oddziaływanie spin – orbita :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e^2c^2}2\vec{s}\left(\vec{\Sigma}\times\vec{p}\right)=\frac{\hbar^2}{2m_e^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\vec{s}\vec{l}=-\vec{\mu}\vec{B}$$

gdzie V oznacza potencjał wiążący atom, a $\vec{\Sigma}$ to pole elektryczne, jakie odczuwa elektron.

W wyniku obliczeń uzyskuje się poprawki energetyczne:

$$\Delta E''=\frac{\alpha^2Z^4}{2n^3}\frac{[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)]}{2l(l+1)(l+1/2)}E_n$$

Struktura subtelna

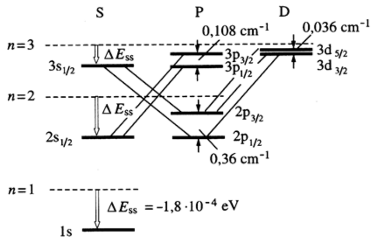
Dla stanów z *l=0* uwzględnia się także **oddziaływanie elektronu z jądrem** wynikające stąd, że elektron o tej liczbie kwantowej przebywa średnio blisko jądra znacznie dłużej niż elektron w jakimkolwiek innym stanie. Prowadzi to do poprawki Darwina:

$$\Delta E'''=\frac{\alpha^2Z^4}{2n^3}E_n$$

Pełny wynik – sumaryczna poprawka energii poziomu atomu wodoru w wyniku oddziaływania subtelnego wynosi :

$$\Delta E_S=\frac{\alpha^2Z^4}{2n^4}\left(\frac{3}{4}-\frac{n}{j+1/2}\right)E_n$$

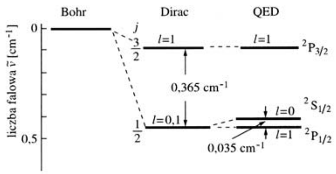
Struktura subtelna



Powyższe obliczenia wykonał Paul Dirac. Jak widać, stany o jednakowych liczbach kwantowych n i j powinny mieć tę samą energię: np. energia poziomu $2S_{1/2}$ i $2P_{1/2}$ powinny być identyczne, podobnie jak energie poziomu $3P_{3/2}$ i $3D_{3/2}$.

Struktura subtelna

W latach 1947 – 52 **Lamb i Retherford** wykazali, że model ten jest zbyt uproszczony. Dokonując precyzyjnych pomiarów oddziaływania atomów wodoru z polem fal radiowych stwierdzili, że energia stanu $^2S_{1/2}$ jest większa niż energia stanu $^2P_{1/2}$ o 0.035 cm^{-1}. Wielkość ta, zwana **przesunięciem Lamba,** była także wielokrotnie wyznaczana za pomocą współczesnych technik spektroskopii laserowej. Obecnie jest jedną z najdokładniej znanych stałych fizycznych.



Wyniki tych badań dały impuls do rozwoju nowej gałęzi nauki: **elektrodynamiki kwantowej.** Wyjaśniła ona, że przesunięcie Lamba powstaje wskutek oddziaływania atomów z polem elektromagnetycznym, którego mody – nawet w próżni, w temperaturze zera bezwzględnego - a więc w nieobecności promieniowania – charakteryzują się energią $\hbar\omega/2$

Pole magnetyczne i spin

Spin, oddziaływanie spin-orbita $\boxed{H_{SO} = \lambda \hat{L}\hat{S}}$ baza: $|n, l, s, m_l, m_s\rangle$

dla stanów s $\hat{L} = 0 \Rightarrow \hat{L}\hat{S} = 0$

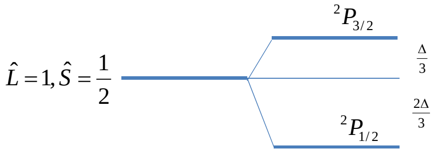
dla stanów p $\hat{L} \neq 0 \Rightarrow \hat{L}\hat{S} \neq 0$

g-czynnik, zapewnia zgodność z ekspymentem

Całkowity moment pędu: $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ baza: $|j, m_j\rangle$

$$\lambda = \frac{1}{24} R_\infty \alpha$$

$$Ry = hcR_\infty$$



baza: $|n, l, s, j, m_j\rangle$

w skrócie: $|j, m_j\rangle$

Pole magnetyczne i spin

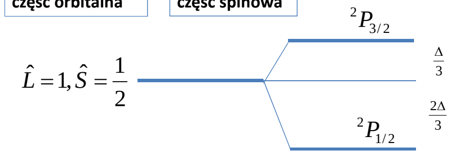
Termy elektronowe $^{2s+1}L_j$

Sposób opisu układu **wielu elektronów**

Funkcja falowa MUSI być antysymetryczna (ze względu na przestawienia cząsteczek)

$$\psi(\vec{r}, S_z) = \psi(\vec{r})\chi(S_z)$$

część orbitalna **część spinowa**



baza: $|n, l, s, j, m_j\rangle$

w skrócie: $|j, m_j\rangle$

Pole magnetyczne i spin

Termy elektronowe $^{2s+1}L_j$

Sposób opisu układu **wielu elektronów**

Funkcja falowa MUSI być antysymetryczna (ze względu na przestawienia cząsteczek)

$$\psi(\vec{r}, S_z) = \psi(\vec{r})\chi(S_z)$$

część orbitalna **część spinowa**

Uogólnienie:

$$\psi_N(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, S_1, \ldots, S_N) = \psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)\chi(S_1, \ldots, S_N)$$

Antysymetryczna funkcja falowa
\+ zasada Pauliego
\+ oddziaływanie kulombowski
= ODDZIAŁYWANIA WYMIENNE