

Fizyka Materii Skondensowanej SYMETRIE (cd)



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




Projekt: POKL 04.01.01-00-100/10-00 "Chemia, fizyka i biologia na potrzeby społeczeństwa XXI wieku: nowe makroierunki studiów I, II i III stopnia"

Struktura krystaliczna

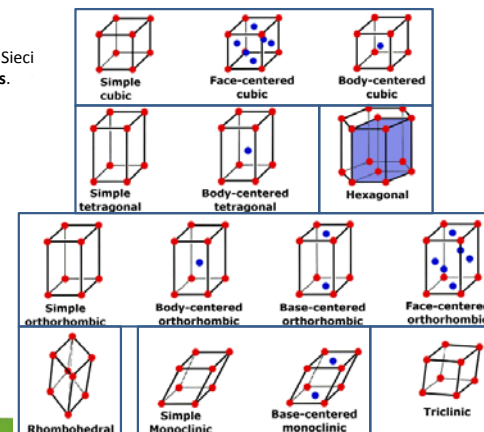
Sieci Bravais

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

Tworzą one 7 układów krystalograficznych



Auguste Bravais
1811-1863



2013-06-02

Struktura krystaliczna

Sieci Bravais

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

Tworzą one 7 układów krystalograficznych

2013-06-02

Grupy symetrii

Grupa: zbiór z działaniem $(G, *)$:

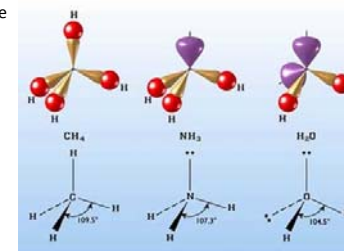
- Istnieje element neutralny: $e * a = a * e = a$
- Istnieje element odwrotny: $a^{-1} * a = a * a^{-1} = e$
- Działanie jest łączne: $a * (b * c) = (a * b) * c$
- Jeśli działania są przemienne $a * b = b * a$ grupa jest *przemienna (abelowa)*. Zwykle jednak $a * b \neq b * a$

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

Relacja sprzężenia jest przechodnia.

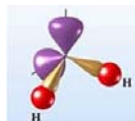
Zbiór elementów do siebie sprzężonych stanowi *klasę grupy*.

Ilość wszystkich elementów w grupie to *rzęd grupy*.

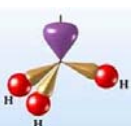


2013-06-02

Grupy symetrii

Grupa C_{2v} 

	E	C_2	$\sigma_{ }$	$\sigma_{\perp}$
E	E	C_2	$\sigma_{ }$	$\sigma_{\perp}$
C_2	C_2			
$\sigma_{ }$	$\sigma_{ }$			
$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{\perp}$			

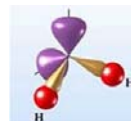
Grupa C_{3v} 

	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					

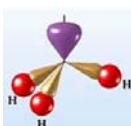
2013-06-02

5

Grupy symetrii

Grupa C_{2v} 

	E	C_2	$\sigma_{ }$	$\sigma_{\perp}$
E	E	C_2	$\sigma_{ }$	$\sigma_{\perp}$
C_2	C_2	E	$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{ }$
$\sigma_{ }$	$\sigma_{ }$	$\sigma_{\perp}$	E	C_2
$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{ }$	C_2	E

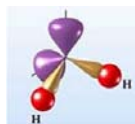
Grupa C_{3v} 

	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

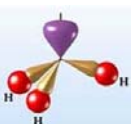
2013-06-02

6

Grupy symetrii

Grupa C_{2v} 

	E	C_2	$\sigma_{ }$	$\sigma_{\perp}$
E	E	C_2	$\sigma_{ }$	$\sigma_{\perp}$
C_2	C_2	E	$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{ }$
$\sigma_{ }$	$\sigma_{ }$	$\sigma_{\perp}$	E	C_2
$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{ }$	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

Zbadaj klasy grupy

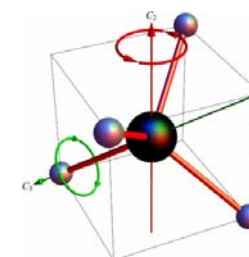
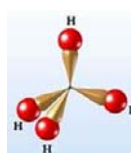
2013-06-02

7

Grupy symetrii

Grupa T_d

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



Przy tablicy!

2013-06-02

8

Grupy symetrii

Reprezentacja grupy – zbiór macierzy przyporządkowany poszczególnym elementom danej grupy. *Reprezentacją 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 nieprzywiedlnie reprezentacje tej grupy $\sum_i k_i^2 = 2$

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

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

oraz

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

2013-06-02

9

Grupy symetrii

Reprezentacja grupy – zbiór macierzy przyporządkowany poszczególnym elementom danej grupy. *Reprezentacją 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 nieprzywiedlnie reprezentacje tej grupy $\sum_i k_i^2 = 2$

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

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

oraz

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

	e	i
A	1	1
B	1	-1

2013-06-02

10

Grupy symetrii

Reprezentacja grupy – zbiór macierzy przyporządkowany poszczególnym elementom danej grupy. *Reprezentacją 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 nieprzywiedlnie reprezentacje tej grupy $\sum_i k_i^2 = 2$

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

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

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

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

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

2013-06-02

11

Grupy symetrii

Reprezentacja grupy – zbiór macierzy przyporządkowany poszczególnym elementom danej grupy. *Reprezentacją 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 :

$$\sum_i k_i^2 = n$$

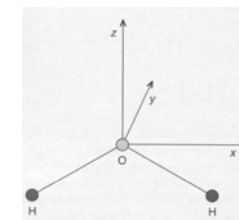
Przykład
 $M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

$$M(\sigma_0) = M(\sigma_{xy}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M(\sigma_1) = M(\sigma_{yz}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

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



2013-06-02

12

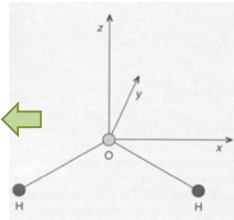
Grupy symetrii

Reprezentacja grupy – zbiór macierzy przyporządkowany poszczególnym elementom danej grupy. Reprezentacją przywiedlną daje się zapisać jako sumę prostą 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	$\sigma_{ }$	$\sigma_{\perp}$		
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



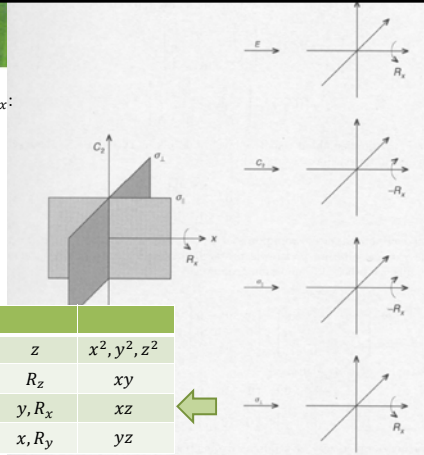
Wyznaczniki macierzy też są reprezentacją: $\det(M_1 \cdot M_2) = \det(M_1) \cdot \det(M_2)$

2013-06-02

13

Grupy symetrii

Transformacja obrotów względem osi R_x :

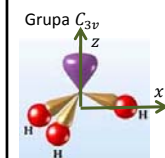


	E	C_2	$\sigma_{ }$	$\sigma_{\perp}$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	-1	1	y, R_x	xz
B_2	1	-1	1	-1	x, R_y	yz

2013-06-02

14

Grupy symetrii



$$\sum_i k_i^2 = n$$

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

2013-06-02

15

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 :

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

2. Dla każdej reprezentacji nieprzywiedlnej Γ_i

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

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

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

	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

2013-06-02

16

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 :

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

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	$\Sigma = 0$

2013-06-02

17

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 przywiedlnej Y na nieprzywiedlne Γ_i można uprościć jeśli znamy wektor charakterów reprezentacji Y i wektory charakterów wszystkich reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy. Wystarczy rozłożyć charakter reprezentacji na kombinację liniową charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych:

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

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

b) $D = B \oplus B$

c) $D = A \oplus B$

	e	i
A	1	1
B	1	-1

2013-06-02

18

Grupy symetrii

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

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

Można to inaczej zapisać:

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

k – sumowanie po klasach

n_k – ilość elementów w klasie

n – rząd grupy

$\chi_k(\Gamma_i)$ – ślad tej reprezentacji, której współczynniki szukamy

$\chi_k(Y)$ – ślad analizowanej reprezentacji

b) $D = B \oplus B$

c) $D = A \oplus B$

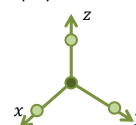
	e	i
A	1	1
B	1	-1

2013-06-02

19

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			

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

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

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

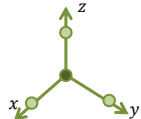
itp...

2013-06-02

20

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			

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

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

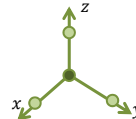
$$R_\sigma \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ z \\ y \end{pmatrix} \Rightarrow M_\sigma = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{itp...}$$

2013-06-02

21

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

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

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

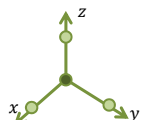
$$R_\sigma \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ z \\ y \end{pmatrix} \Rightarrow M_\sigma = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \chi_3(D) = 1$$

2013-06-02

22

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

$$\alpha_i = \frac{1}{n} \sum_k n_k \chi_k(\Gamma_i) \chi_k(D) \quad n = 6$$

$$D = \alpha_1 A_1 \oplus \alpha_2 A_2 \oplus \alpha_3 B$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{6} (1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 1) = 1 \quad \text{dla reprezentacji } A_1$$

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

$$\alpha_3 = \frac{1}{6} (1 \cdot 2 \cdot 3 - 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 1) = 1 \quad \text{dla reprezentacji } B$$

$$D = A_1 \oplus B$$

$$\chi_1(D) = 3$$

$$\chi_2(D) = 0$$

$$\chi_3(D) = 1$$

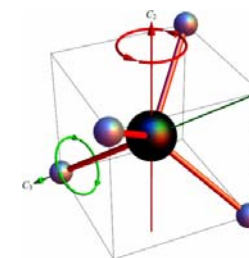
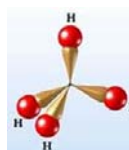
2013-06-02

23

Grupy symetrii

Grupa T_d

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

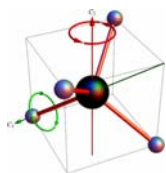
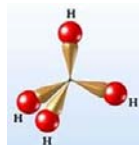


Przy tablicy!

2013-06-02

24

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	$x^2 + y^2 + z^2$

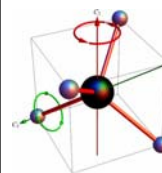
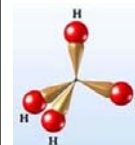
1. Reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy jest tyle, ile klas w grupie (w tym przypadku $i = 5$).
2. Dla wymiaru macierzy k_i tworzących i -tą reprezentację nieprzywiedlną grupy o rzędzie n mamy $|\chi(\Gamma_i)|^2 = n$

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

2013-06-02

25

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					

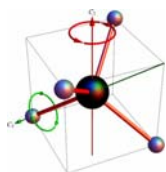
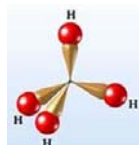
1. Reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy jest tyle, ile klas w grupie (w tym przypadku $i = 5$).
2. Dla wymiaru macierzy k_i tworzących i -tą reprezentację nieprzywiedlną grupy o rzędzie n mamy $|\chi(\Gamma_i)|^2 = n$

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

2013-06-02

26

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

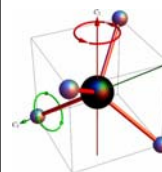
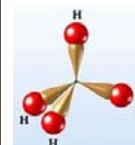
$$\sum_j \chi_j(\Gamma_i) = 0 = 1 * k_1 + 8 * k_2 + 3 * k_3 + 6 * k_4 + 6 * k_5 \text{ dla}$$

wszystkich reprezentacji poza A_1

2013-06-02

27

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	2	0	0	$x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-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

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

wszystkich reprezentacji poza A_1

2013-06-02

28

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?

2013-06-02

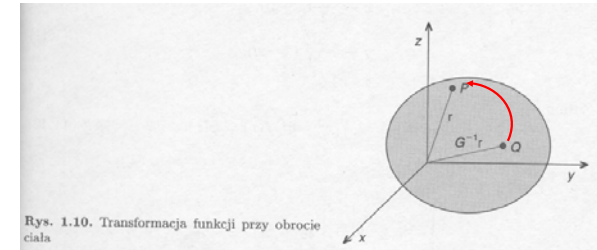
29

Przekształcenia funkcji falowych

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

$$\mathcal{G}\psi(\mathbf{r}) = \psi(G^{-1}\mathbf{r}) \equiv \tilde{\psi}(\mathbf{r})$$

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



Rys. 1.10. Transformacja funkcji przy obrocie ciała

2013-06-02

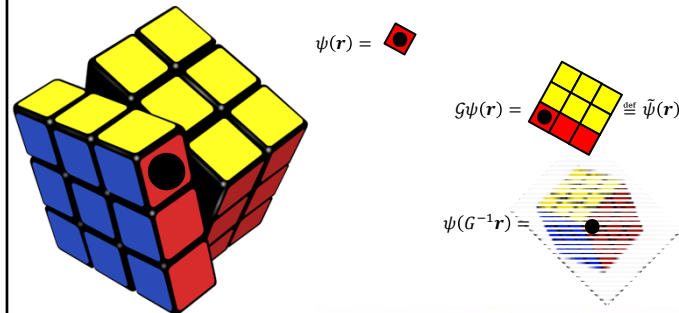
30

Przekształcenia funkcji falowych

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

$$\mathcal{G}\psi(\mathbf{r}) = \psi(G^{-1}\mathbf{r}) \equiv \tilde{\psi}(\mathbf{r})$$

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



2013-06-02

31

Przekształcenia funkcji falowych

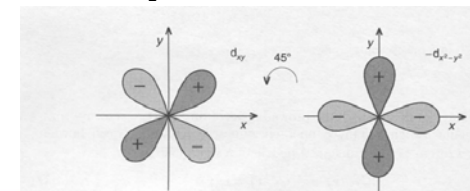
Transformacja $\mathcal{G}$ funkcji wywołana przez transformację G zmiennych, od których te funkcje zależą, jest zdefiniowana jako:

$$\mathcal{G}\psi(\mathbf{r}) = \psi(G^{-1}\mathbf{r}) \equiv \tilde{\psi}(\mathbf{r})$$

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

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

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



2013-06-02

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

32

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 bardziej, na skutek tzw. degeneracji przypadkowej).

Jeśli cząsteczka znajdzie się pod wpływem zaburzenia ograniczającego jej symetrię (np. utworzy wiązanie z inną cząsteczką albo zostanie wbudowana w kryształ), liczba dozwolonych symetrii zmniejsza się i opisuje je inna, uboższa grupa. Funkcje falowe cząsteczki, związane uprzednio z jednym poziomem energetycznym, transformują się oczywiście nadal tak samo, ale odpowiadająca im reprezentacja może okazać się przywiedlna w nowej grupie symetrii układu. Oznacza to **rozszczepienie zdegenerowanego poziomu**.

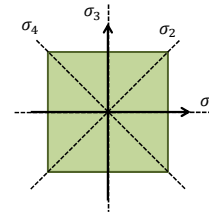
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

33

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



Elementy symetrii:

- Tożsamość (1) E
- Odbicia względem przekątnych (2) σ_2, σ_4
- Odbicia względem środków boków (2) σ_1, σ_3
- Obroty o 90° (4) C_4, C_4^2, C_4^3, C_4^4
- Obroty o 180° (1) C_2, C_2^2
- Inwersja (1) i
- Obroty inwersyjne o 90° (3) S_4, S_4^2, S_4^3
- Obroty inwersyjne o 180° (1) S_2, S_2^2
- Odbicie względem płaszczyzny xy

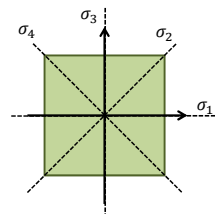
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

34

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



Elementy symetrii:

- Tożsamość (1) E
- Odbicia względem przekątnych (2) σ_2, σ_4
- Odbicia względem środków boków (2) σ_1, σ_3
- Obroty o 90° (4) $C_4, C_4^2 = C_2, C_4^3, C_4^4 = E$
- Obroty o 180° (1) $C_2, C_2^2 = E$
- Inwersja (1) $i = C_2$
- Obroty inwersyjne o 90° (3) $S_4 = C_4$ itd.
- Obroty inwersyjne o 180° (1) $S_2 = C_2$ itd.
- Odbicie względem płaszczyzny $xy = E$

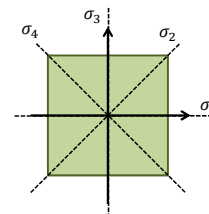
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

35

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



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

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

$$M(C_4) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$M(C_4^3) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$M(\sigma_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$M(\sigma_3) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$M(\sigma_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$M(\sigma_4) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

Grupa C_{4v} – rząd grupy 8, 5 klas ($E, 2C_4, C_2, 2\sigma_{1,3}, 2\sigma_{2,4}$), jedna dwuwymiarowa.

$$\sum_{i=1}^5 k_i^2 = n \Rightarrow 2^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 8$$

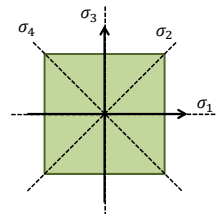
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

36

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



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

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

$$M(C_4) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$M(C_4^3) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$M(\sigma_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$M(\sigma_3) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$M(\sigma_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$M(\sigma_4) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

Grupa C_{4v} – rząd grupy 8, 5 klas ($E, 2C_4, C_2, 2\sigma_{1,3}, 2\sigma_{2,4}$), jedna dwuwymiarowa.

$$\sum_{i=1}^5 k_i^2 = n \Rightarrow 2^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 8$$

$$(E, 2C_4, C_2, 2\sigma_{1,3}, 2\sigma_{2,4})$$

$$A_1 = (1, 1, 1, 1, 1)$$

$$\text{Wyznaczniki} = (1, 1, 1, -1, -1)$$

$$1 * 1 + 2 * 1 + 1 * 1 + 2 * (-1) + 2 * (-1) = 0$$

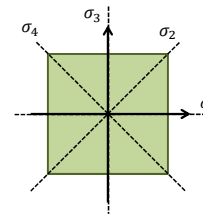
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

37

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



$$B_1(C_4) = -1$$

$$B_1 \cdot A_1 = 0 \Rightarrow 1 * 1 + 2 * (-1) + c + 2d + 2e = 0$$

$$B_1 \cdot A_2 = 0 \Rightarrow 1 * 1 + 2 * (-1) + c - 2d - 2e = 0$$

Grupa C_{4v}

	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$	
A_1	1	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1				
B_2	1	-1				
E						

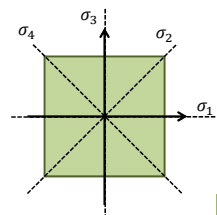
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

38

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



$$B_1(C_4) = -1$$

$$B_1 \cdot A_1 = 0 \Rightarrow 1 * 1 + 2 * (-1) + c + 2d + 2e = 0$$

$$B_1 \cdot A_2 = 0 \Rightarrow 1 * 1 + 2 * (-1) + c - 2d - 2e = 0$$

Grupa C_{4v}

	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$	
A_1	1	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	1	
E						

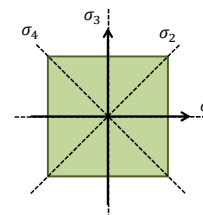
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

39

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



$$B_1(C_4) = -1$$

$$B_1 \cdot A_1 = 0 \Rightarrow 1 * 1 + 2 * (-1) + c + 2d + 2e = 0$$

$$B_1 \cdot A_2 = 0 \Rightarrow 1 * 1 + 2 * (-1) + c - 2d - 2e = 0$$

$$E - \text{dwuwymiarowa} - 2 * 1 + 4 * b + 2 * c + 4d + 4e = 0$$

Grupa C_{4v}

	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$	
A_1	1	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	1	
E	2					

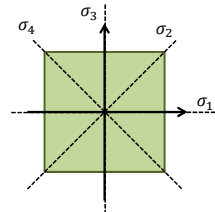
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

40

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



$$B_1(C_4) = -1$$

$$B_1 \cdot A_1 = 0 \Rightarrow 1 \cdot 1 + 2 \cdot (-1) + c + 2d + 2e = 0$$

$$B_1 \cdot A_2 = 0 \Rightarrow 1 \cdot 1 + 2 \cdot (-1) + c - 2d - 2e = 0$$

$$E - \text{dwuwymiarowa} - 2 \cdot 1 + 4 \cdot b + 2 \cdot c + 4d + 4e = 0$$

Grupa C_{4v}

	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$	
A_1	1	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	1	
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y), xz, yz$

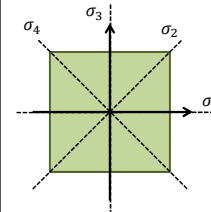
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

41

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



W ∞ studni potencjału $L \times L$ znajduje się cząstka o masie m :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) + V(x, y) \psi = E_{xy} \psi \quad k_n = \frac{n\pi}{L}$$

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 + \left(\frac{\pi l}{L} \right)^2 \right] = \frac{\pi \hbar^2}{2mL^2} [n^2 + l^2]$$

$$\psi_{nl}(x, y) = \psi_n(x) \psi_l(y)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} e^{-i\omega_n t} \begin{cases} \cos(k_n x) & n \text{ nieparzyste} \\ \sin(k_n x) & n \text{ parzyste} \end{cases}$$

Najwyższa degeneracja stanów dla C_{4v} to 2 i faktycznie: $E_{nl} = E_{ln}$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

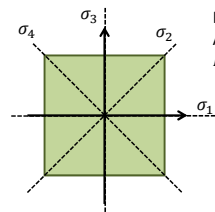
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

42

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



Najwyższa degeneracja stanów dla C_{4v} to 2 i faktycznie: $E_{nl} = E_{ln}$
Ale są także degeneracje **przypadkowe**: $E_{55} = E_{17} = E_{71}$ albo $E_{29} = E_{92} = E_{67} = E_{76}$.

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 + \left(\frac{\pi l}{L} \right)^2 \right] = \frac{\pi \hbar^2}{2mL^2} [n^2 + l^2]$$

$$\psi_{nl}(x, y) = \psi_n(x) \psi_l(y)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} e^{-i\omega_n t} \begin{cases} \cos(k_n x) & n \text{ nieparzyste} \\ \sin(k_n x) & n \text{ parzyste} \end{cases}$$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

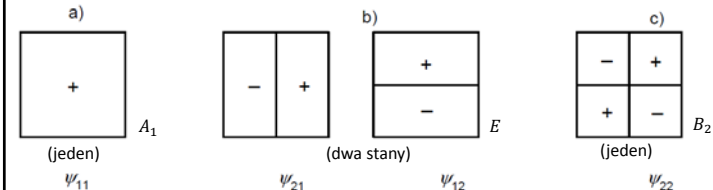
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

43

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

$$E_{nl} = \frac{\pi \hbar^2}{2mL^2} [n^2 + l^2]$$

$$\psi_{nl}(x, y) = \psi_n(x) \psi_l(y)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} e^{-i\omega_n t} \begin{cases} \cos(k_n x) & n \text{ nieparzyste} \\ \sin(k_n x) & n \text{ parzyste} \end{cases}$$

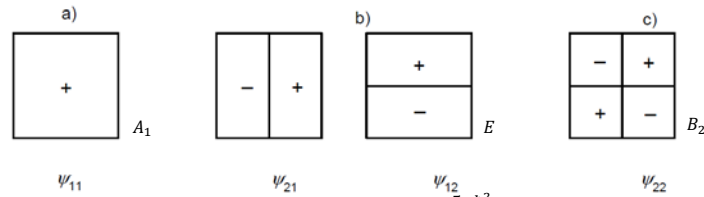
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

44

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

$$E_{21} = E_{12} = \frac{5\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

$$\psi_{21}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{1\pi y}{L}\right)$$

$$\psi_{12}(x, y) = \frac{2}{L} \cos\left(\frac{1\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right)$$

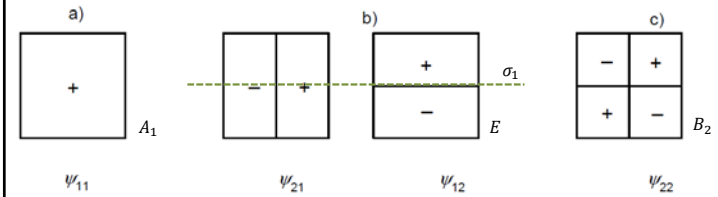
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

45

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

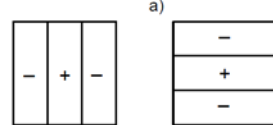
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

46

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



$$\psi_{31}(x, y) = \frac{2}{L} \cos\left(\frac{3\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{1\pi y}{L}\right)$$

$$\psi_{13}(x, y) = \frac{2}{L} \cos\left(\frac{1\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{3\pi y}{L}\right)$$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

$$P(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$P(C_2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$P(C_4) =$$

$$P(\sigma_1) =$$

$$P(\sigma_2) =$$

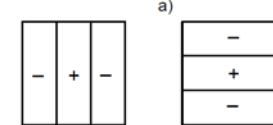
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

47

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



$$\psi_{31}(x, y) = \frac{2}{L} \cos\left(\frac{3\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{1\pi y}{L}\right)$$

$$\psi_{13}(x, y) = \frac{2}{L} \cos\left(\frac{1\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{3\pi y}{L}\right)$$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

$$P(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$P(C_2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$P(C_4) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = P(C_4^3)$$

$$P(\sigma_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = P(\sigma_3)$$

$$P(\sigma_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = P(\sigma_4)$$

Reprezentacja przywiedlna! Stany JEDNOKROTNIE zdegenerowane (degeneracja 2. przypadkowa!)

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
P	2	0	2	2	0
?					
?					

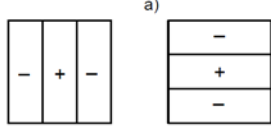
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

48

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



$$\psi_{31}(x, y) = \frac{2}{L} \cos\left(\frac{3\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{1\pi y}{L}\right)$$

$$\psi_{13}(x, y) = \frac{2}{L} \cos\left(\frac{1\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{3\pi y}{L}\right)$$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

$$P(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$P(C_2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$P(C_4) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = P(C_4^3)$$

$$P(\sigma_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = P(\sigma_3)$$

$$P(\sigma_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = P(\sigma_4)$$

Reprezentacja przywiedlna! Stany JEDNOKROTNIE zdegenerowane (degeneracja 2. przypadkowa!)

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
P	2	0	2	2	0
A_1	1	1	1	1	1
B_1	1	-1	1	1	-1

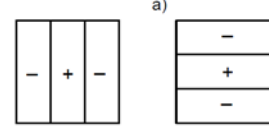
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

49

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



$$\psi_{31}(x, y) = \frac{2}{L} \cos\left(\frac{3\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{1\pi y}{L}\right)$$

$$\psi_{13}(x, y) = \frac{2}{L} \cos\left(\frac{1\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{3\pi y}{L}\right)$$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

Możemy poszukiwać stanów złożonych liniowo z ψ_{31} i ψ_{13} i spełniających warunki transformacji A_1 i B_1 :

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{31} - \psi_{13})$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{31} + \psi_{13})$$

Reprezentacja przywiedlna! Stany JEDNOKROTNIE zdegenerowane (degeneracja 2. przypadkowa!)

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
P	2	0	2	2	0
A_1	1	1	1	1	1
B_1	1	-1	1	1	-1

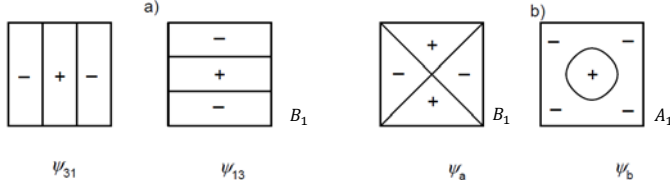
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

50

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

Możemy poszukiwać stanów złożonych liniowo z ψ_{31} i ψ_{13} i spełniających warunki transformacji A_1 i B_1 :

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{31} - \psi_{13})$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{31} + \psi_{13})$$

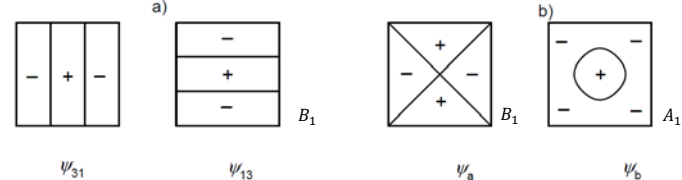
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

51

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



Co oznacza przypadkowa degeneracja ψ_{31} i ψ_{13} ?

Przykład: potencjał „gwoźdźca” $\delta(x, y)$ - ta sama symetria C_{4v} .

$$\det \begin{bmatrix} \langle \psi_{kl} | V' | \psi_{kl} \rangle - \epsilon & \langle \psi_{kl} | V' | \psi_{lk} \rangle \\ \langle \psi_{lk} | V' | \psi_{kl} \rangle & \langle \psi_{lk} | V' | \psi_{lk} \rangle - \epsilon \end{bmatrix} = 0$$

Potencjał zachowuje symetrię, ale znosi degenerację ψ_a i ψ_b .

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{31} - \psi_{13})$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{31} + \psi_{13})$$

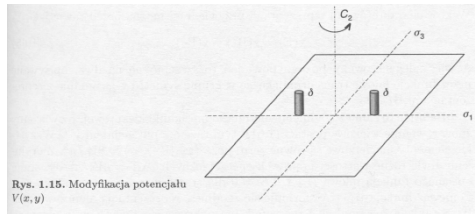
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

52

Przekształcenia funkcji falowych

Dyskusja: obniżenie symetrii C_{4v} na C_{2v} stanów ψ_{21} i ψ_{12} :



Rys. 1.15. Modyfikacja potencjału $V(x, y)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

C_{2v}	E	C_2	σ_1	σ_2
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	-1	1
B_2	1	-1	1	-1
E	2	-2	0	0

Źródło: Kowalczyk „Fizyka cząstek”

2013-06-02

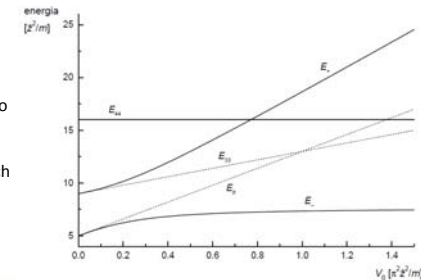
53

Iloczyn prosty reprezentacji

Jeśli funkcja f_1 transformuje się zgodnie z pewną reprezentacją, w ogólności przywiedlną, to całka $\int f_1 d\tau$ będzie różna od zera tylko wtedy, gdy ta reprezentacja po rozłożeniu na reprezentacje nieprzywiedlne zawiera reprezentację jednostkową A_1 - wtedy funkcja f_1 nigdy nie przechodzi na $-f_1$.

Rozważmy funkcje f_1 i f_2 transformujące się zgodnie z reprezentacjami Γ_1 i Γ_2 . Charaktery reprezentacji $\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2$ są iloczynem charakterów składowych reprezentacji.

Poziomy energetyczne odpowiadające stanom o tej samej symetrii nie mogą się przeciąć (często mówi się obrazowo o „odpychaniu” takich poziomów - rys.1.17). Uwaga: ta nie stosuje się do stanów o różnych symetriach.



2013-06-02

54

Symetrie w materii skondensowanej

Teoria grup pozwala:

przewidzieć zerowanie się elementów macierzy operatorów z funkcjami falowymi różnych stanów (a więc znaleźć np. reguły wyboru przejść optycznych)

przewidzieć schemat rozszczepień stanów zdegenerowanych pod wpływem zaburzenia obniżającego symetrię hamiltonianu

2013-06-02

55