

XII. Az O_h csoport

A kocka összes szimmetriatranszformációját tartalmazza. O -ból szimmetria-középpont hozzáadásával keletkezik:

$$O_h = O \times C_i$$

A C_3 -tengelyek S_6 -tengelyekké válnak, $6 + 3$ új szimmetriasík keletkezik.

- 48 elemű csoport
- 10 osztály: $E, 8C_3, 3C_2, 6C_4, 6C_2', I, 8S_6, 3\sigma_h, 6S_4, 6\sigma_d$

XIII. - XIV. Ikozaédercsoportok

Y : egy szabályos ikozaéder szimmetriatengelyei

Y_h : $Y_h = Y \times C_i$ (az ikozaéder összes szimmetriája)

Kristályokban nem fordulnak elő.

Szimmetriaoperációk, mint koordinátatranszformációk

Forgatás a z-tengely körül $\phi = \frac{2\pi}{n}$ nőggel (C_n);
esetleges tükrözés az (xy)-síkra:

$$R = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix}$$

+ : nem tartalmazza I-t
- : tartalmazza I-t
+ : valódi forgatás
- : nem valódi forgatás

Ha a forgástengely nem esik egybe a z-tengellyel, akkor

$$R' = T R T^{-1}$$

↑
ortogonális tranzformáció

Az ortogonális hasonlósági tranzformáció az R forgásmatrix nyomát invariáns hagyja:

$$\text{Tr}(R') = \text{Tr}(R) = \text{Tr} R = 2 \cos \phi \pm 1$$

Skalárok koordinátatranszformációkkal szemben invariánsak

Polárvektorok úgy tranzformálódnak, mint a koordináták

$$X'_m = \sum_i R_{mi} X_i$$

Axiálvektorok (pl. az impulzusnyomaték) valódi forgatás esetén R-rel, nem valódi forgatás esetén -R-rel tranzformálódnak.

Tenzorok úgy tranzformálódnak, mint a koordináták szorzatai:

$$X'_m X'_n = \sum_{i,k} R_{mi} R_{nk} X_i X_k \quad P'_{mn} = \sum_{i,k} R_{mi} R_{nk} P_{ik}$$

Csoportok ábrázolásai

G csoportelem
 g a csoport rendje

$$\Psi_1 = \Psi_1(x, y, z) \text{ egyértékű}$$



$$\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_g$$

általában különböző függvény



lineárisan függetlenek:

$$\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_f \quad f \leq g$$

$$\hat{G} \Psi_i = \sum_k G_{ki} \Psi_k$$

$\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_f$ választható ortonormált módon (bázis):

$$\int \Psi_i^* \Psi_k dq = \delta_{ik}$$

$$G_{ik} = \int \Psi_i^* \hat{G} \Psi_k dq$$

Csoportelem

Operátor

Mátrix

G

\hat{G}

G_{ik}

H

\hat{H}

H_{ik}

GH

$\hat{G} \hat{H}$

$$(GH)_{ik} = \sum_l G_{il} H_{lk}$$



ábrázolás

f : az ábrázolás dimenziója

Forgatás, tükrözés nem változtatja meg a skaláris szorzatot $\Rightarrow \hat{G}$ unitér operátor $\Rightarrow G_{ik}$ unitér mátrix.

A bázis transzformációja az \hat{S} unitér operátorral

$$\psi_i' = \hat{S} \psi_i$$



$$\hat{G}' = \hat{S}^{-1} \hat{G} \hat{S}$$

G'_{ik} és G_{ik} G ekvivalens ábrázolásai

A G_{ik} ábrázolás karaktere: $\sum_i G_{ii} = \text{Tr } G = \chi(G)$

A mátrix nyoma invariáns egy unitér mátrixszal történő hasonlósági transzformációval szemben. Ezért ekvivalens ábrázolások karakterei egyenlők és egy osztályba tartozó csoportelemek ábrázolásának karakterei is egyenlők. E valamennyi ábrázolása egységmátrix. Ezért

$$\chi(E) = f$$

Ha a $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_f$ bázisfüggvények a csoport valamennyi elemének alkalmazásakor olyan f_1, f_2, \dots db. függvényből álló részekre bomlanak ($f_1 + f_2 + \dots = f$), amelyek csak egymás között transzformálódnak, akkor a hozzájuk tartozó ábrázolás **reducibilis**, ellenkező esetben **irreducibilis**.

Reducibilis ábrázolás irreducibilis ábrázolásokra bontható; egy irreducibilis ilyenkor többször is előfordulhat.

Egy csoport irreducibilis ábrázolásainak száma egyenlő a csoport osztályainak számával (r).

Karaktertábla:

Pont-csoport	$C^{(1)}$	$C^{(2)}$...	$C^{(r)}$	\Leftarrow osztályok
$\Gamma^{(1)}$	$\chi^{(1)}(C^{(1)})$	$\chi^{(1)}(C^{(2)})$...	$\chi^{(1)}(C^{(r)})$	
$\Gamma^{(2)}$	$\chi^{(2)}(C^{(1)})$...			
\vdots	\vdots				
$\Gamma^{(r)}$				$\chi^{(r)}(C^{(r)})$	

\uparrow
irreducibilis ábrázolások

Példa:

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Ortogonalitási tétel (általános alak):

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} = \frac{g}{f_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{il} \delta_{km}$$

Ha $i=k$ és $l=m$, akkor

$$\sum_G G_{ii}^{(\alpha)} G_{ll}^{(\beta)*} = \frac{g}{f_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{il}$$

i -re, l -re összegezzük:

$$\sum_G \sum_{i=1}^{f_\alpha} G_{ii}^{(\alpha)} \sum_{l=1}^{f_\beta} G_{ll}^{(\beta)*} = \frac{g}{f_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \sum_{i=1}^{f_\alpha} \sum_{l=1}^{f_\beta} \delta_{il}$$



$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G) \chi^{(\beta)*}(G)$$

$$\sum_{i=1}^{f_\alpha} \sum_{l=1}^{f_\beta} \delta_{il} = \min(f_\alpha, f_\beta)$$



$$\boxed{\sum_G \chi^{(\alpha)}(G) \chi^{(\beta)*}(G) = g \delta_{\alpha\beta}}$$

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G) \chi^{(\beta)}(G)^* = g \delta_{\alpha\beta}$$



$$\sum_G |\chi^{(\alpha)}(G)|^2 = g$$

(Reducibilis ábrátolásra ez ng , ahol n a tartalmazott irreducibilis ábrátolások száma.)

Két irreducibilis ábrátolás akkor és csak akkor ekvivalens, ha karaktereik megegyeznek.

Csoportelemek helyett osztályokra összegyzve:

$$\sum_C g_C \chi^{(\alpha)}(C) \chi^{(\beta)}(C)^* = g \delta_{\alpha\beta}$$

↑
a C osztály elemeinek száma

Osztályok szerinti ortogonalitás:

$$\sum_{\alpha} \chi^{(\alpha)}(C) \chi^{(\alpha)}(C') = \frac{g}{g_C} \delta_{CC'}$$

Triviális ábrátolás (egységábrátolás): $\chi(G) = 1$
bármely G -re. Egységábrátolása minden csoportnak van (A_{1g}); így transzformálódnak a skalárok (invariáns). Ha (β) az egységábrátolás, akkor minden más (α) irreducibilis ábrátolásra:

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G) = \sum_C g_C \chi^{(\alpha)}(C) = 0$$

Reducibilis ábrázolás felbontása irreducibilisekre ("kiredukálás")

$\chi(G)$: f -dimenziós reducibilis ábrázolás karaktere

$$\sum_{\beta=1}^r a^{(\beta)} f_{\beta} = f$$

\uparrow
 $a^{(\beta)}$ irreducibilis ábrázolás előfordulásainak száma

$$\chi(G) = \sum_{\beta=1}^r a^{(\beta)} \chi^{(\beta)}(G)$$

$$\left| \begin{array}{l} \cdot \chi^{(\alpha)}(G)^* \\ \sum_G \end{array} \right.$$

$$a^{(\alpha)} = \frac{1}{g} \sum_G \chi(G) \chi^{(\alpha)}(G)^* = \frac{1}{g} \sum_c g_c \chi(c) \chi^{(\alpha)}(c)^*$$

- Összefüggés az irreducibilis ábrázolások dimenziószáma és a csoport rendje között:

Az osztályok szerinti ortogonalitás $C = C' = E$ esetre:

$$\sum_{\alpha} f_{\alpha}^2 = g$$



Abel-csoport minden eleme külön osztály ($r=g$), tehát

Abel-csoportok minden ábrázolása egydimenziós.



Ciklikus csoportok minden ábrázolása egydimenziós.

- Bármely Ψ függvény felírható egy csoport irreducibilis ábrázolásai szerint transzformálódó függvények összegeként:

$$\Psi = \sum_{\alpha} \sum_i \Psi_i^{(\alpha)}, \text{ ahol } \Psi_i^{(\alpha)} = \frac{f_{\alpha}}{g} \sum_G G_{ii}^{(\alpha)*} \hat{G} \Psi$$

(Nisszahelyettesítve az ortogonalitási tételből adódik.)

Irreducibilis ábrázolások direkt szorzata

Egy csoport két irreducibilis ábrázolását megvalósító függvényrendszer:

$$\begin{matrix} \Psi_1^{(\alpha)}, \Psi_2^{(\alpha)}, \dots, \Psi_{f_{\alpha}}^{(\alpha)} \\ \Psi_1^{(\beta)}, \Psi_2^{(\beta)}, \dots, \Psi_{f_{\beta}}^{(\beta)} \end{matrix}$$

Képezzük a $\Psi_i^{(\alpha)} \Psi_k^{(\beta)}$ típusú szorzatokat: $f_{\alpha} f_{\beta}$ elemű függvényrendszer, amely egy $f_{\alpha} f_{\beta}$ dimenziójú (általában reducibilis) ábrázolás szerint transzformálódik. Ez az előbbi két ábrázolás **direkt szorzata** (Kronecker-szorzata).

Két ábrázolás direkt szorzatának karakterei az öt alkotó ábrázolások karaktereinek szorzatai.

Bizonyítás:

$$\hat{G} \Psi_i^{(\alpha)} = \sum_l G_{li}^{(\alpha)} \Psi_l^{(\alpha)} \quad \hat{G} \Psi_k^{(\beta)} = \sum_m G_{mk}^{(\beta)} \Psi_m^{(\beta)}$$

$$\hat{G}(\psi_i^{(\alpha)} \psi_k^{(\beta)}) = (\hat{G} \psi_i^{(\alpha)}) (\hat{G} \psi_k^{(\beta)}) = \sum_{l,m} G_{li}^{(\alpha)} G_{mk}^{(\beta)} \psi_l^{(\alpha)} \psi_m^{(\beta)}$$

A direkt szorzat karaktere:

$$\begin{aligned} (\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G) &= \sum_{i,k} \int (\psi_i^{(\alpha)} \psi_k^{(\beta)})^* \hat{G}(\psi_i^{(\alpha)} \psi_k^{(\beta)}) dq = \\ &= \sum_{i,k,l,m} G_{li}^{(\alpha)} G_{mk}^{(\beta)} \delta_{il} \delta_{km} = \sum_{i,k} G_{ii}^{(\alpha)} G_{kk}^{(\beta)} = \\ &= \sum_i G_{ii}^{(\alpha)} \sum_k G_{kk}^{(\beta)} = \chi^{(\alpha)}(G) \chi^{(\beta)}(G) \end{aligned}$$

Ha két olyan $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_f$ és $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_f$ függvényrendszerünk van, amely ugyanazon irreducibilis ábrázolás szerint transzformálódik, akkor az f^2 db. $\psi_i \varphi_k$ függvény ezen ábrázolás önmagával való direkt szorzatát valósítja meg; a karakterek:

$$(\chi \times \chi)(G) = [\chi(G)]^2$$

A $\psi_i \varphi_k$ függvényrendszer szétbontható:

$$\begin{aligned} \psi_i \varphi_k + \psi_k \varphi_i & \quad f(f+1)/2 \text{ db. szimmetrikus és} \\ \psi_i \varphi_k - \psi_k \varphi_i & \quad f(f-1)/2 \text{ db. antiszimmetrikus} \end{aligned}$$

kombinációra, melyek csak önmaguk között transzformálódnak és így két alacsonyabb dimenziójú (általában még tovább redukálható) ábrázolást valósítanak meg:

Ábrázolás	Karakter
Szimmetrikus szorzat	$[\chi^2](G)$
Antiszimmetrikus szorzat	$\{\chi^2\}(G)$

Közvetlenül belátható, hogy

$$[\chi^2](G) = \frac{1}{2} \{ [\chi(G)]^2 + \chi(G^2) \}$$

$$\{ \chi^2 \}(G) = \frac{1}{2} \{ [\chi(G)]^2 - \chi(G^2) \}$$

Két különböző irreducibilis ábrázolás direkt szorzatának irreducibilis részekre való felbontása csak akkor tartalmazza az egységábrázolást (és ilyenkor pontosan egyszer), ha az összeszorozott ábrázolások egymás komplex konjugáltjai. \Rightarrow Valón ábrázolások esetén egységábrázolás csak az irreducibilis ábrázolás önmagával vett direkt szorzatában lép fel (annak szimmetrikus részében).

Bizonyítás: $(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G) = \chi^{(\alpha)}(G) \chi^{(\beta)}(G)$

Az egységábrázolás előfordulásainak száma:

$$a^{(A_0)} = \frac{1}{g} \sum_G \underbrace{\chi^{(\alpha)}(G)}_{\chi^{(\alpha)}(G)} \underbrace{\chi^{(\beta)}(G)}_{\chi^{(\beta)}(G)} \underbrace{\chi^{(A_0)}(G)^*}_{1} = \delta_{\alpha\beta}$$

Az egységábrázolás a szimmetrikus szorzatban lép fel, mivel $\sum_i \psi_i \varphi_i$ a szimmetrikus függvényekből állítható elő és bármilyen unitér transzformációval szemben invariáns. —

Két csoport direkt szorzatának irreducibilis ábrázolásai

A csoport

$\psi_i^{(\alpha)}$ bázisfüggvények

B csoport

$\psi_k^{(\beta)}$ bázisfüggvények



A $\psi_i^{(\alpha)} \psi_k^{(\beta)}$ szorzatok az $A \times B$ csoport $f \times f$ dimenziós **irreducibilis** ábrázolásának bázisfüggvényei lesznek és $\chi(AB) = \chi^{(\alpha)}(A) \chi^{(\beta)}(B)$. Az A és B csoport valamenynyire irreducibilis ábrázolását ilyen értelemben összeszorozva megkapjuk $A \times B$ összes irreducibilis ábrázolását.

A pontcsoportok irreducibilis ábrázolásai

Jelölés: A, B egydimenziós

Mullikan-szimbólumok

E kétdimenziós

F (vagy T) háromdimenziós

A: szimmetrikus

B: antiszimmetrikus

} az n-ed rendű főtengeley körüli forgatásokkal szemben

Felső index:

' szimmetrikus
" antiszimmetrikus

} σ_h -ra

Alsó index:

g szimmetrikus
u antiszimmetrikus

} I-re (+ sorszám)

Példa karaktertáblára:

C_4		E	C_4	C_2	C_4^3
	S_4	E	S_4	C_2	S_4^3
$A; z$	A	1	1	1	1
B	$B; z$	1	-1	1	-1
$E; x \pm iy$	$E; x \pm iy$	1	i	-1	-i
		1	-i	-1	i

E : komplex konjugált ábrázolások; fizikailag elfajultak
(ha nincs mágneses tér)

C_4 és S_4 izomorf csoportok

x, y, z : így transzformálódnak a koordináták.

Összesen 11 lényegesen különböző karaktertábla van; ezek

22 egymással részben izomorf pontcsoportot írnak le.

További 10 csoport C_s -vel ill. C_i -vel való direkt szorzathint áll elő.

Rezgések osztályozása

Rácsrezgések vagy molekularezgések összenergiája:

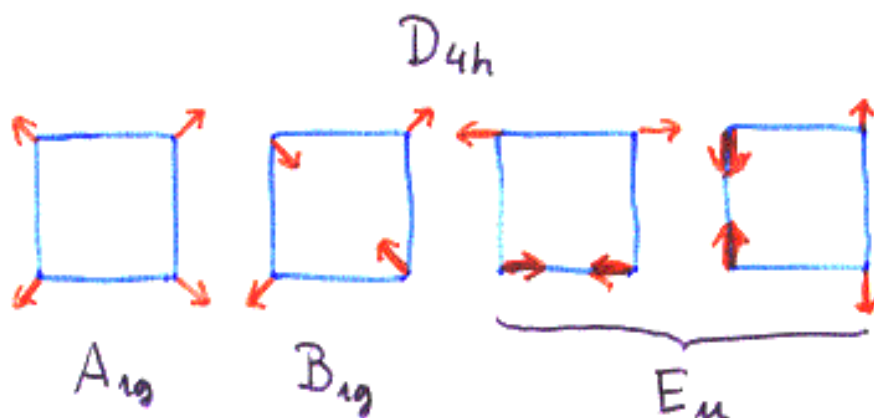
$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{k=1}^{f_{\alpha}} (\dot{Q}_k^2 + \omega_{\alpha}^2 Q_k^2)$$

Q_k : normálkoordináták

ω_{α} f_{α} -nagyságban elfajult normálrezgés

A rendszer szimmetriaoperációi az energiát nem változtatják, ezért Q_k -k csak az elfajult normálrezgések között transzformálódhatnak (előjelváltás megengedett). Ezért Q_k -k a pontcsoport egy ábrázolásának bázisfüggvényei (az elfajult normálrezgések egy irreducibilis ábrázolás szerint transzformálódnak).

Valamennyi rezgés (beleértve a translációt és a rotációt is) osztályozható a pontcsoport irreducibilis ábrázolásai szerint.



N-atomos rendszer $3N$ szabadsági foka \Rightarrow a Q_k -k által meghatározott ábrázolás általában $3N$ -dimenziós; ezt kell kiredukálni. Ehhez elég a $3N$ -dimenziós ábrázolás karaktereit meghatározni.

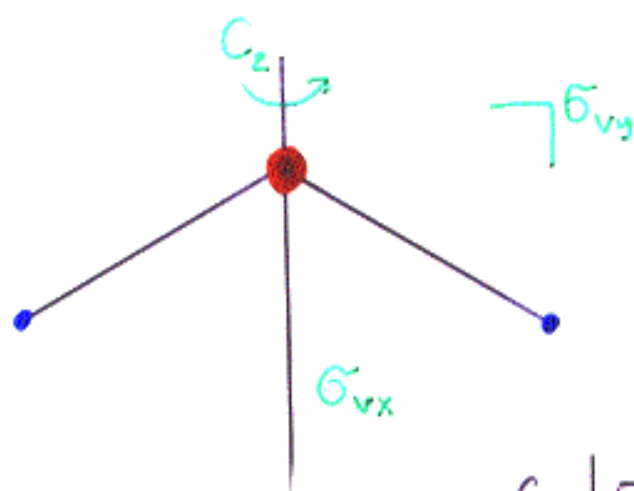
A karakterhez csak a szimmetriaoperáció során helyben maradó atomok adnak járulékot.

$$\chi_{3N}(R) = N_c(R) f_R = N_c(R) (\pm 1 + 2 \cos \phi)$$

↑
helyben maradó
atomok száma

Ebből az irreducibilis ábrázolások meghatározhatók; a transláció (vektor: x, y, z) és a rotáció (axiál-vektor: X, Y, Z) kiszűrhető.

Példa: a vízmolekula rezgései



Pontcsoport: C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_{vy}	σ_{vx}	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	z
B_1	1	-1	1	-1	x, Y
B_2	1	-1	-1	1	y, X

C_{2v}	E	C_2	σ_{vy}	σ_{vx}
I_R	3	-1	1	1
N_c	3	1	1	3
$\chi_{3N}(R)$	9	-1	1	3
Transzláció: $\pm 1 + 2 \cos \phi$	3	-1	1	1
Rotáció: $1 \pm 2 \cos \phi$	3	-1	-1	-1

$$a^{(A_1)} = \frac{1}{4} [9 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1] = 3$$

$$a^{(A_2)} = \dots = 1; \quad a^{(B_1)} = 2; \quad a^{(B_2)} = 3$$

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

De ebből

$$\Gamma_{Tr} = A_1 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{Rot} = A_2 + B_1 + B_2$$

vagyis

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 + B_2$$

Periodikus szerkezetekben (kristályrácsok) új szimmetriaelemek lépnek fel (primitív transzláció, csavartengely, csúszások), amelyek **230 tércsoportra** vezetnek. Az új szimmetriaoperációk azonban minden atomot elmozdítanak, ezért a Γ_{3N} ábrázolás karaktereihez nem adnak járulékat.

A kvantummechanika kiválasztási szabályai

Átmeneti valószínűségek operátorok mátrixelemeit tartalmazzák:

$$O_{\alpha\beta} = \int \psi^{(\beta)*} \hat{O} \psi^{(\alpha)} dq$$

Valós bázist választva
a c.c. elhagyható

Mivel a szimmetriaoperációkkal szemben a rendszer Hamilton-operátora invariáns, az egy energiasajátértékhez tartozó sajátfüggvények egy irreducibilis ábrázolás bázisát alkotják, vagyis a rendszer energiasajátértékei (termjei) osztályozhatók a rendszer szimmetriacsoportjának irreducibilis ábrázolásai szerint.

Közvetlenül belátható, hogy ha $\psi_i^{(\alpha)}$ a G csoport egy $\Gamma^{(\alpha)}$ általában reducibilis ábrázolásának egyik bázisfüggvénye, úgy

$$\int \psi_i^{(\alpha)} dq \neq 0$$

akkor és csak akkor, ha $\Gamma^{(\alpha)}$ az egységábrázolás, vagy azt tartalmazza.

$$\int \psi^{(\beta)} \psi^{(\alpha)} dq \neq 0 \quad \text{akkor és csak akkor, ha } \Gamma^{(\alpha)} \text{ és } \Gamma^{(\beta)} \text{ tartalmaznak közös irreducibilis ábrázolást}$$

\uparrow
 $\Gamma^{(\beta)} \times \Gamma^{(\alpha)}$

$$\int \underbrace{\psi^{(\beta)} \hat{O} \psi^{(\alpha)}}_{\Gamma^{(\beta)} \times \Gamma^{(0)} \times \Gamma^{(\alpha)}} dq \neq 0$$

akkor és csak akkor, ha $\Gamma^{(\beta)} \times \Gamma^{(0)} \times \Gamma^{(\alpha)}$ tartalmazza az egységábrázolást. Ez akkor és csak akkor teljesül, ha $\Gamma^{(\beta)} \times \Gamma^{(0)}$ és $\Gamma^{(\alpha)}$ tartalmaznak közös irreducibilis ábrázolást.

Példák

- \hat{O} skálár $\Rightarrow \Gamma^{(0)}$ az egységábrázolás.
Átmenetek csak azonos irreducibilis ábrázoláshoz tartozó termek között lehetségesek.
- Infravörös abszorpció: \hat{O} a dipólusnyomaték (vektor), vagyis komponensei a koordináták irreducibilis ábrázolásai szerint transzformálódnak (karaktertábla: x, y, z). A $\psi^{(\alpha)}$ kezdőállapot a zérus-fonon állapot (skálár) $\Rightarrow \Gamma^{(\alpha)}$ az egységábrázolás. Átmenet a $\psi^{(\beta)}$ egy-fonon állapotba akkor van, ha a fonon irreducibilis ábrázolása legalább az egyik koordináta irreducibilis ábrázolásával megegyezik.
- Raman-szórás: \hat{O} szimmetrikus tenzor. Ennek elemei úgy transzformálódnak, mint a koordináták szimmetrikus szorzatai.

$$[\chi^2](G) = \frac{1}{2} \{ [\chi(G)]^2 + \chi(G^2) \}$$

szim. tenzor
vektor

C_{2v} szimmetria esetén:

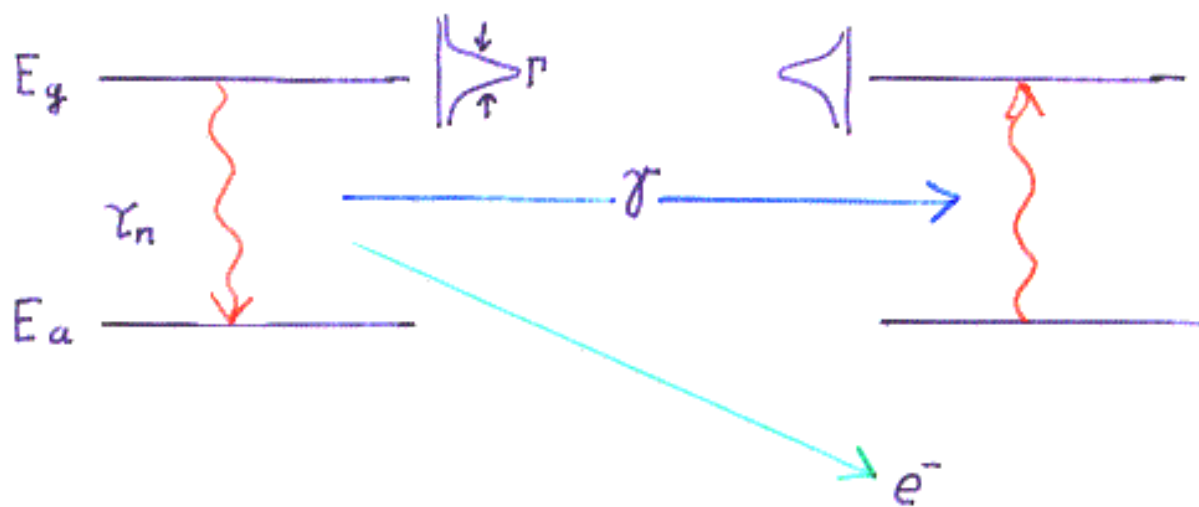
	E	C_2	σ_{vy}	σ_{vx}
$\chi(G)$	3	-1	1	1
$[\chi(G)]^2$	9	1	1	1
G^2	E	E	E	E
$\chi(G^2)$	3	3	3	3
$[\chi^2](G)$	6	2	2	2



$$\Gamma^{(0)} = 3A_1 + A_2 + B_1 + B_2$$

Ha a kezdőállapot 0-fonon állapot, akkor valamennyi fonon-módusba van átmenet, vagyis mind Raman-aktív.

Mössbauer-effektus



közepes élettartam: τ_n

energia bizonytalanság: Γ

$$\Gamma \tau = \hbar$$

$$I(\omega) = \frac{I_0}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2\hbar)^2}$$

^{57}Fe : $\hbar \omega_0 = 14.4 \text{ keV}$

$$\tau_n = 1.41 \cdot 10^{-7} \text{ s}$$

$$\Gamma = 4.7 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$$

$$\Gamma/\hbar \omega_0 = 3.3 \cdot 10^{-13}$$

Visszalökődés és Doppler-eltolódás

A mag energiája az emisszió előtt:

$$E_{\text{előtte}} = E_g + \frac{p^2}{2M}$$

$$\gamma \rightarrow \hbar \underline{k}$$

Emisszió után:

$$E_{\text{utána}} = E_a + \frac{(p - \hbar \underline{k})^2}{2M}$$