Teorie prostorových symetrií pro optiku

T. Ostatnický

21. dubna 2021

Úvod

Motivace

- Elektromagnetická interakce: nejvýznamnější pro každodenní život (chemické vazby, přenos energií, telekomunikace, . . .).
- Popis interakce elektron–foton možný s pomocí kvantové teorie pole.
- Fyzika a matematika naráží na složitost vícečásticových systémů, příp. systémů s mnoha stupni volnosti.
- Snaha problémy zjednodušovat a omezit počet stupňů volnosti, příp. separovat jejich nezávislé skupiny (zavedení těžiště v mechanice, separace rotací, translací a vnitřních stupňů volnosti).
- **Odezva systému vždy odpovídá jeho symetrii a symetrii interagujícího pole.**
- Každý souřadný systém je jenom matematická fikce, lze jej libovolně měnit bez vlivu na výsledek experimentu (ale je nutné změnu udělat správně!).
- Zatím nebyl objeven žádný fyzikálně fixní souřadný systém, jsme v relativním vesmíru.

Motivace

- První teorém Nötherové: „S každou lokální symetrií systému je svázána veličina, která se lokálně zachovává.“ (1918, Emmy Nötherová).
- Teorém je základním stavebním kamenem obecné teorie relativity.
- Důsledkem teorému v nerelativistické mechanice jsou zákony zachování (energie, hybnosti, atd.).
- Interakce fotonu a vázaného elektronu (molekuly, nanostruktury) má také svou mikroskopickou strukturu a symetrii a její kvantifikace či analýza změřených dat se dá významně zjednodušit na základě úvah o symetrii.
- I při použití výpočetní techniky je možné úlohy významně urychlit, pokud se vyloučí body, ve kterých nejsou splněny zákony zachování (např. spinu), a odezva je tedy nulová.
- Z úvah o symetrii lze nalézt strukturu vlastních stavů neporušeného systému a rychlost přechodu mezi stavy pokud dojde k poruše díky vnějšímu (elektromagnetickému) poli.

Prostorová symetrie atomů a molekul

Prostorová symetrie atomů a molekul

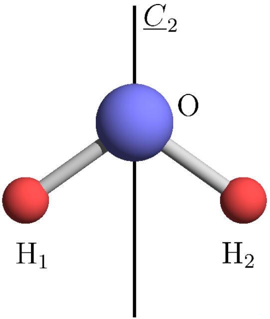
- Zatím popisujeme systém klasicky, atomy jsou hmotné body, molekuly bez vnitřních stupňů volnosti.
- Souřadná soustava se pohybuje a rotuje s molekulou.
- Teorie platná pro 3D nerelativistický prostor, tj. neexistuje poločíselný spin, platí Newtonovy zákony.
- Zajímáme se pouze o bodové symetrie (bez translací).
- Teorii je možné o translace a relativistické jevy včetně spinu rozšířit.

Prostorová symetrie — terminologie

Definice: Operace symetrie

Operace symetrie je prostorová transformace, při které jako konečný stav dostaneme stav fyzikálně nerozlišitelný od stavu výchozího. Operaci symetrie označujeme stříškou.

- Absence vnitřních stupňů volnosti — atomy stejného izotopu prvku jsou nerozlišitelné.
- Atomy vodíku v molekule vody jsou nerozlišitelné, operace otočení o 180° kolem osy $\underline{C}_2$ *je* operací symetrie.
- Pro potřeby matematického popisu můžeme atomy označit H_1 a H_2, to ale na principu nerozlišitelnosti nic nemění, je to stejné jako zavedení souřadného systému.



Prostorová symetrie — terminologie

Definice: Operace symetrie

Operace symetrie je prostorová transformace, při které jako konečný stav dostaneme stav fyzikálně nerozlišitelný od stavu výchozího. Operaci symetrie označujeme stříškou.

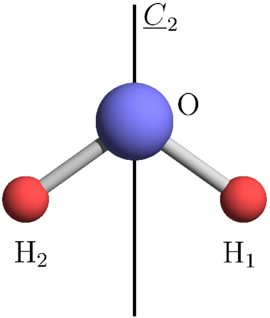
- Absence vnitřních stupňů volnosti — atomy stejného izotopu prvku jsou nerozlišitelné.
- Atomy vodíku v molekule vody jsou nerozlišitelné, operace otočení o 180° kolem osy $\underline{C}_2$ *je* operací symetrie.
- Pro potřeby matematického popisu můžeme atomy označit H_1 a H_2, to ale na principu nerozlišitelnosti nic nemění, je to stejné jako zavedení souřadného systému.

Prostorová symetrie — terminologie

Definice: Operace symetrie

Operace symetrie je prostorová transformace, při které jako konečný stav dostaneme stav fyzikálně nerozlišitelný od stavu výchozího. Operaci symetrie označujeme stříškou.

- Absence vnitřních stupňů volnosti — atomy stejného izotopu prvku jsou nerozlišitelné.
- Atomy vodíku v molekule vody jsou nerozlišitelné, operace otočení o 180° kolem osy $\underline{C}_2$ *je* operací symetrie.
- Pro potřeby matematického popisu můžeme atomy označit H_1 a H_2, to ale na principu nerozlišitelnosti nic nemění, je to stejné jako zavedení souřadného systému.



Definice: Prvek symetrie

Prvkem symetrie je geometrický objekt (bod, přímka, rovina), který se během prostorové transformace transformuje sám na sebe. Označení prvku podtržením.

- Prvek symetrie vymezuje, kde v prostoru či v jakém směru dojde k transformaci.
- Operace symetrie na prostorově omezený objekt: výchozí a konečný stav musejí mít shodné rozložení hmoty, a tedy i stejnou polohu těžiště ⇒ těžiště vždy zůstává na místě.
- Všechny prvky symetrie obsahují bod těžiště, nazýváme je proto **bodové operace symetrie**.

Prostorová symetrie — terminologie

Níže uvedené operace jsou výčtem základních *shodných* zobrazení v euklidovském prostoru. Mohou, ale nemusejí být vždy operacemi symetrie.

Jiná (neshodná) zobrazení mohou být operacemi symetrie ve fyzikálních systémech, ale v nerelativistických bezspinových atomárních systémech nehrají roli.

Identita

- Neprovádí žádnou transformaci, vždy je operací symetrie.
- Označení operace $\hat{E}$, prvek symetrie (celý prostor) se neoznačuje.

Inverze

- Promítnutí každého bodu $\boldsymbol{r}$ do bodu $2\boldsymbol{r}_\mathrm{S} - \boldsymbol{r}$, kde $\boldsymbol{r}_\mathrm{S}$ je poloha středu symetrie.
- Aby inverze mohla být operací symetrie, musí střed symetrie splynout s těžištěm.
- Označení operace $\hat{\imath}$, střed symetrie $\underline{i}$.

Rotace

- Rotace kolem osy $\underline{C}_m$ o úhel $360°/m$, případně $\underline{C}_\infty(\phi)$ pro rotaci o úhel ϕ.
- Osa rotace se nazývá m-četnou, symetrie odpovídá pravidelnému m-úhelníku, kde osa rotace je normála roviny m-úhelníku.
- Operace označena $\hat{C}_m^n$, kde mocnění na n-tou znamená n násobné opakování operace. Úhel rotace je tedy $360°\, n/m$.
- Zřejmě $\hat{E} = \hat{C}_m^m = \hat{C}_1^n$.
- Hlavní osa rotace (nejčetnější) se obvykle ztotožňuje s osou z.
- Vedlejší osy rotace (které leží mimo hlavní osu rotace) jsou značeny $\underline{C}'_k$, $\underline{C}''_\ell$ atd.

Zrcadlení

- Rovina zrcadlení označena $\underline{\sigma}$, operace zrcadlení $\hat{\sigma}$.
- Tři základní druhy:

horizontální $\hat{\sigma}_h$	rovina zrcadlení $\underline{\sigma}_h \perp z$
vertikální $\hat{\sigma}_v$	rovina zrcadlení $\underline{\sigma}_v \parallel z$
dihedrální $\hat{\sigma}_d$	rovina zrcadlení $\underline{\sigma}_d \not\perp z$

- Vertikální roviny zrcadlení obsahují dvě vedlejší dvojčetné osy, dihedrální roviny zpravidla půlí úhel mezi vedlejšími dvojčetnými osami.
- Pokud systém neobsahuje vedlejší dvojčetné osy, jsou roviny obsahující osu z vertikální.

Prostorová symetrie — terminologie

Nevlastní rotace

- Osa rotace $\underline{S}_m$, definice operace:

$$\hat{S}_m^n = \hat{\sigma}\hat{C}_m^n$$

- Pořadí skládání operací zprava doleva jako kvantově-mechanické operátory (působí na objekt, který je úplně vpravo jako vlnová funkce).
- Identity:

$$\hat{S}_1 = \hat{\sigma}_h$$
$$\hat{S}_2 = \hat{\sigma}_h\hat{C}_2 = \hat{\imath}$$

Prostorová symetrie — terminologie

Nevlastní rotace

- Osa rotace $\underline{S}_m$, definice operace:

$$\hat{S}_m^n = \hat{\sigma}\hat{C}_m^n$$

- Pořadí skládání operací zprava doleva jako kvantově-mechanické operátory (působí na objekt, který je úplně vpravo jako vlnová funkce).
- Identity:

$$\hat{S}_1 = \hat{\sigma}_h$$
$$\hat{S}_2 = \hat{\sigma}_h\hat{C}_2 = \hat{\imath}$$

Příklad: Symetrie molekuly CH_4

Určete nejčetnější osu molekuly metanu CH_4

Prostorová symetrie — terminologie

Nevlastní rotace

- Osa rotace $\underline{S}_m$, definice operace:

$$\hat{S}_m^n = \hat{\sigma}\hat{C}_m^n$$

- Pořadí skládání operací zprava doleva jako kvantově-mechanické operátory (působí na objekt, který je úplně vpravo jako vlnová funkce).
- Identity:

$$\hat{S}_1 = \hat{\sigma}_h$$
$$\hat{S}_2 = \hat{\sigma}_h\hat{C}_2 = \hat{\imath}$$

Příklad: Symetrie molekuly CH_4

Určete nejčetnější osu molekuly metanu CH_4

Prostorová symetrie — terminologie

Nevlastní rotace

- Osa rotace $\underline{S}_m$, definice operace:

$$\hat{S}_m^n = \hat{\sigma}\hat{C}_m^n$$

- Pořadí skládání operací zprava doleva jako kvantově-mechanické operátory (působí na objekt, který je úplně vpravo jako vlnová funkce).
- Identity:

$$\hat{S}_1 = \hat{\sigma}_h$$
$$\hat{S}_2 = \hat{\sigma}_h\hat{C}_2 = \hat{\imath}$$

Příklad: Symetrie molekuly CH_4

Určete nejčetnější osu molekuly metanu CH_4

Role symetrie ve fyzikálních systémech

Symetrie hraje velkou roli v chování fyzikálních systémů a mohou z ní plynout netriviální důsledky, např.:

Role symetrie ve fyzikálních systémech

Symetrie hraje velkou roli v chování fyzikálních systémů a mohou z ní plynout netriviální důsledky, např.:

Systémy se středem symetrie nemají vnější dipólový moment
To se týká pouze statického dipólového momentu, látky mohou být i tak dipólově aktivní ve střídavém poli.
Pokud by dipólový moment měly, systém se při inverzi fyzikálně nezmění, ale dipólový moment změní znaménko, což je v rozporu.

Role symetrie ve fyzikálních systémech

Symetrie hraje velkou roli v chování fyzikálních systémů a mohou z ní plynout netriviální důsledky, např.:

Systémy se středem symetrie nemají vnější dipólový moment
To se týká pouze statického dipólového momentu, látky mohou být i tak dipólově aktivní ve střídavém poli.
Pokud by dipólový moment měly, systém se při inverzi fyzikálně nezmění, ale dipólový moment změní znaménko, což je v rozporu.

Látky se středem symetrie nemohou generovat druhou harmonickou
Polarizace druhého řádu je:

$$\boldsymbol{P}(2\omega) = \chi^{(2)} \boldsymbol{E}(\omega) \boldsymbol{E}(\omega)$$

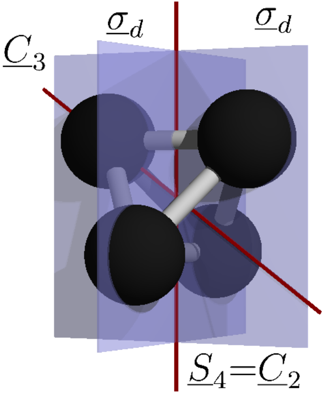
Tenzor druhého řádu, který zde vystupuje jako jediný materiálový parametr, se po inverzi nezmění, kdežto všechna pole musejí změnit znaménko:

$$-\boldsymbol{P}(2\omega) = \chi^{(2)} \left(-\boldsymbol{E}(\omega)\right) \left(-\boldsymbol{E}(\omega)\right) = \chi^{(2)} \boldsymbol{E}(\omega) \boldsymbol{E}(\omega)$$

Toto je ale ve sporu s předchozí rovností pro $\boldsymbol{P}(2\omega) \neq 0$.

Příklad: Určete operace symetrie molekuly CH_4

- Identita $\mathbf{\hat{E}}$.
- Nejčetnější osa $\underline{S}_4$ prochází středem dvojice protilehlých hran (3×): $\mathbf{3\times\hat{S}_4 + 3\times\hat{S}_4^3}$.
- Každá z os $\underline{S}_4$ je i osou $\underline{C}_2$: $\mathbf{3\times\hat{C}_2}$.
- Každým vrcholem prochází osa $\underline{C}_3$: $\mathbf{4\times\hat{C}_3 + 4\times\hat{C}_3^2}$.
- Každá hrana je v rovině zrcadlení: $\mathbf{6\times\hat{\sigma}_d}$.



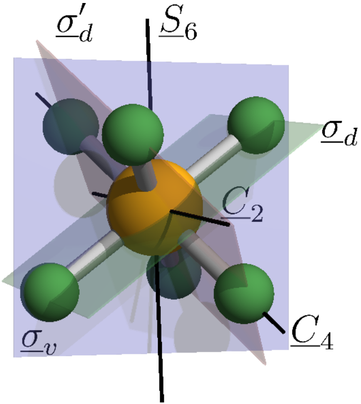
Celkem: $\hat{E} + 3\hat{S}_4 + 3\hat{S}_4^3 + 3\hat{C}_2 + 4\hat{C}_3 + 4\hat{C}_3^2 + 6\hat{\sigma}_d$

Příklad: Určete operace symetrie molekuly SF_6

- Molekula tvaru pravidelného osmistěnu.
- Nejčetnější osa není $\underline{C}_4$, ale $\underline{S}_6$!
- Neoznačené osy:

$$\underline{C}_2' = \underline{C}_4$$
$$\underline{C}_3 = \underline{S}_6$$
$$\underline{S}_4 = \underline{C}_4$$

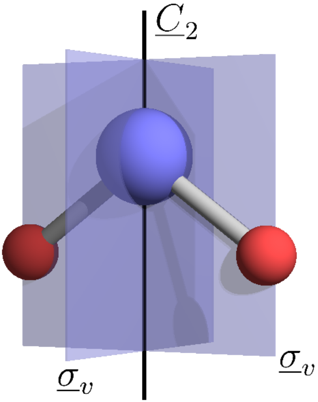
- I když operace $\hat{S}_m$ je operací symetrie, není obecně libovolná mocnina $\hat{S}_m^n$.



$$\hat{E} + \hat{\imath} +$$
$$4\hat{S}_6 + 4\hat{S}_6^5 + 4\hat{C}_3 + 4\hat{C}_3^2 +$$
$$+3\hat{C}_4 + 3\hat{C}_4^3 + 3\hat{C}_2'(\hat{C}_4^2) + 3\hat{S}_4 + 3\hat{S}_4^3 +$$
$$3\hat{\sigma}_v + 3\hat{\sigma}_d + 3\hat{\sigma}_d'$$

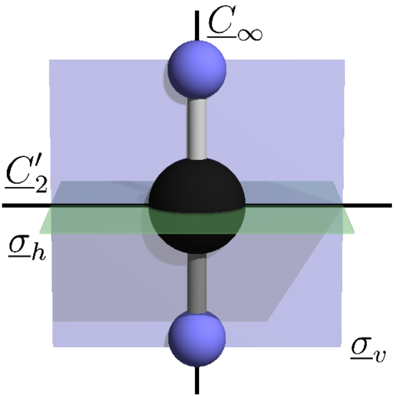
Příklad: Určete operace symetrie molekuly H_2O

- Nelineární molekula díky nevazebným elektronům ve valenční slupce kyslíku.
- Úhel mezi vazbami cca 120°.
- Operace symetrie: $\hat{E} + \hat{C}_2 + 2\hat{\sigma}_v$.



Příklad: Určete operace symetrie molekuly CO_2

- Molekula je lineární díky dvojným vazbám.
- Atom je hmotný bod, sám o sobě má nekonečnou symetrii.
- Lineární molekuly mohou být otočeny o libovolný úhel, osu rotace značíme $\underline{C}_\infty$.
- Nekonečný počet vertikálních rovin zrcadlení.
- Navíc střed inverze $\Rightarrow$ nevlastní rotace o libovolný úhel, vedlejší osy rotace $\underline{C}_2'$ a horizontální rovina zrcadlení.



Otočení o úhel $+\phi$ i $-\phi$, značíme $\hat{C}_\infty(+\phi) + \hat{C}_\infty(-\phi) \rightarrow 2\hat{C}_\infty(\phi)$.

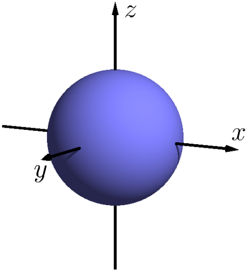
$$\hat{E} + \hat{\imath} + \hat{\sigma}_h$$
$$2\hat{C}_\infty(\phi) + 2\hat{C}_\infty(2\phi) + 2\hat{S}_\infty(\phi) + 2\hat{S}_\infty(2\phi) + \cdots +$$
$$+\infty\hat{C}_2' + \infty\hat{\sigma}_v$$

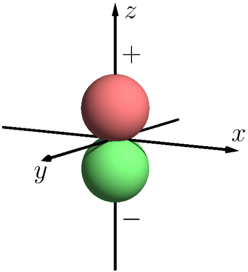
Příklad: Určete operace symetrie atomu

- Vyšetřujeme chování atomu vzhledem k elektromagnetickému poli.
- Držíme-li se v nízkoenergetické části spektra (rozměr jádra mnohem menší než vlnová délka), je jádro hmotný bod.
- Symetrie atomu je daná symetrií fyzikálních polí, jejichž je atom zdrojem.
- Coulombický potenciál stíněný elektrony: sférická symetrie (vliv jednotlivých orbitalů se statisticky průměruje).
- Vzhledem k bodovým operacím symetrie je atom úplně symetrický.

Příklad: Určete operace symetrie atomových orbitalů

- Zde se již zabýváme fyzikálním problémem na kvantové úrovni (!).
- Bereme do úvahy konkrétní tvar vlnové funkce elektronu.
- Žádné průměrování, orbital je ve fixní souřadné soustavě.
- Hlavní kvantvé číslo ovlivňuje pouze radiální část, nemá vliv na bodovou symetrii.
- Symetrii určují čísla ℓ, m.
- *s*-orbital: úplná bodová symetrie.
- *p*-orbital: symetrie lineární molekuly, ale bez inverze (laloky „+“ a „−“), 3 možnosti natočení v souřadné soustavě.
- Vyšší momenty hybnosti: určíme dle tabulek.





Příklad: Určete operace symetrie atomu ve vnějším fyzikálním poli

- Bodová symetrie atomu: úplná.
- Bodová symetrie pole: částečná.
- Symetrie atomu v poli: celková symetrie systému atom + pole, v tomto případě odpovídá symetrii pole.
- Obecně molekula, krystal atd. ve vnějším poli má symetrii odpovídající symetrii celého systému, je to tedy průnik dílčích symetrií.

Symetrie fyzikálních polí

- Symetrii pole určíme ze symetrie jeho zdrojů: jsou-li nějak rozmístěné v prostoru, transformací se fyzicky přesunou a tomu musí odpovídat i změna pole.
- Mechanická a elektromagnetická pole: potenciály se transformují shodně se systémem $\Rightarrow$ transformace polí určíme jejich přímým výpočtem z transformovaných potenciálů.
- Pro mechanická pole (napětí, síla, gravitace) lze ukázat, že se transformují shodně s vektory, kterými je popisujeme.
- Elektromagnetismus má jiná pravidla.

Příklad: Určete, jak se transformuje elektrické pole

- Prostorovou transformací elektrického dipólu transformujeme zřejmě vektorové pole shodně jako dipól.
- $E = -\nabla\varphi = -\nabla^2\rho/\varepsilon_0$, zdroje se transformují dle prostorové transformace a ∇^2 má úplnou bodovou symetrii (je invariantní vůči bodovým operacím symetrie).
- Elektrické pole se tedy transformuje jako kdybychom provedli prostorovou transformaci na jeho vektorové pole.

Příklad: Určete jak se transformuje magnetické pole

- Zde platí výjimka, neboť magnetická indukce není gradientem, ale rotací potenciálu $B = \nabla \times A$.
- Transformační vlastnosti vektorového potenciálu:

$$\nabla \times \boldsymbol{B} = \nabla \times \nabla \times \boldsymbol{A} = \nabla\nabla \cdot \boldsymbol{A} - \nabla^2 \boldsymbol{A} = \boldsymbol{j}$$

- Např. v Coulombické kalibraci $\nabla \cdot \boldsymbol{A} = 0$ dostaneme $\nabla^2 \boldsymbol{A} = \boldsymbol{j}$ podobně jako $\nabla^2 \varphi = -\rho/\varepsilon_0$.
- Vektorový potenciál se transformuje „normálně“ jako vektorové pole.
- Magnetická indukce $\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A}$: rotace **závisí na paritě** souřadného systému. Při otočení se $\boldsymbol{B}$ chová jako vektorové pole, při změně parity (zrcadlení, inverze, nevlastní rotace) navíc **mění znaménko**.

Symetrie polí

Uvažujme proudovou smyčku a ukažme, jak se transformuje magnetické pole uvnitř smyčky.

- Rotace kolem z:
- Rotace kolem x:
- Zrcadlení přes rovinu yz:
- Zrcadlení přes rovinu xy:
- Inverze:

Symetrie polí

Uvažujme proudovou smyčku a ukažme, jak se transformuje magnetické pole uvnitř smyčky.

- Rotace kolem z: $+$
- Rotace kolem x:
- Zrcadlení přes rovinu yz:
- Zrcadlení přes rovinu xy:
- Inverze:

Symetrie polí

Uvažujme proudovou smyčku a ukažme, jak se transformuje magnetické pole uvnitř smyčky.

- Rotace kolem z: $+$
- Rotace kolem x: $+$
- Zrcadlení přes rovinu yz:
- Zrcadlení přes rovinu xy:
- Inverze:

Symetrie polí

Uvažujme proudovou smyčku a ukažme, jak se transformuje magnetické pole uvnitř smyčky.

- Rotace kolem z: $+$
- Rotace kolem x: $+$
- Zrcadlení přes rovinu yz: $-$
- Zrcadlení přes rovinu xy:
- Inverze:

Symetrie polí

Uvažujme proudovou smyčku a ukažme, jak se transformuje magnetické pole uvnitř smyčky.

- Rotace kolem z: $+$
- Rotace kolem x: $+$
- Zrcadlení přes rovinu yz: $-$
- Zrcadlení přes rovinu xy: $-$
- Inverze:

Symetrie polí

Uvažujme proudovou smyčku a ukažme, jak se transformuje magnetické pole uvnitř smyčky.

- Rotace kolem z: $+$
- Rotace kolem x: $+$
- Zrcadlení přes rovinu yz: $-$
- Zrcadlení přes rovinu xy: $-$
- Inverze: $-$

Konkrétní příklad homogenního magnetického pole pro ilustraci: **rotace**.

$$\boldsymbol{A}(x, y, z) = \frac{B}{2}(-y, x, 0)$$
$$\boldsymbol{B}(x, y, z) = B(0, 0, 1)$$

Provedeme rotaci souřadného systému kolem osy z:

$$x' = x\cos\varphi - y\sin\varphi$$
$$y' = x\sin\varphi + y\cos\varphi$$
$$z' = z$$

Dosadíme do výrazu pro vektorový potenciál:

$$\boldsymbol{A}(x', y', z') = \boldsymbol{A}(x\cos\varphi - y\sin\varphi, x\sin\varphi + y\cos\varphi, z') =$$
$$= \frac{B}{2}(-x\sin\varphi - y\cos\varphi, x\cos\varphi - y\sin\varphi, 0) = \frac{B}{2}(-y', x', 0)$$

Zřejmě tedy:

$$B(x', y', z') = B(0, 0, 1)$$

Konkrétní příklad homogenního magnetického pole pro ilustraci: **zrcadlení**.

$$\boldsymbol{A}(x,y,z) = \frac{B}{2}(-y,x,0)$$
$$\boldsymbol{B}(x,y,z) = B(0,0,1)$$

Provedeme zrcadlení souřadného systému přes rovinu yz:

$$x' = -x$$
$$y' = +y$$
$$z' = +z$$

Dosadíme do výrazu pro vektorový potenciál:

$$\boldsymbol{A}(x',y',z') = \boldsymbol{A}(-x,y,z) = \frac{B}{2}(-y,-x,0) = \frac{B}{2}(-y',x',0)$$

Vektorový součin ale mění v levotočivém systému zneménko, proto:

$$B(x',y',z') = B(0,0,-1)$$

Normální vektor se tranformuje jako $\boldsymbol{z} \to \boldsymbol{z}'$, magnetické pole se tedy transformuje jako vektor, až na znaménko.

Magnetické pole se transformuje shodně jako jeho vektorové pole, ale při operacích měnících paritu souřadného systému je třeba ještě výsledek přenásobit (-1).

POZOR! Symetrie magnetického pole je zde ukázána jenom z pohledu prostorového, v konkrétní aplikaci je třeba zahrnout ještě časovou symetrii (bude ukázáno později).

Základy teorie grup

Definice: Grupa

Grupou $\mathcal{G} = \left(\mathrm{M}, \star, =\right)$ označíme množinu M s binární operací $\star$ na této množině a s relací ekvivalence $=$, pokud jsou splněny následující podmínky:

- *Uzavřenost*: $\forall a, b \in \mathrm{M} : a \star b \in \mathrm{M}$.
- *Asociativita*: $\forall a, b, c \in \mathrm{M} : a \star (b \star c) = (a \star b) \star c$.
- *Existence neutrálního prvku*: $\exists e_0 \in \mathrm{M} : \forall a \in \mathrm{M} \; a = a \star e_0 = e_0 \star a$.
- *Existence inverzního prvku*: $\forall a \in \mathrm{M} \exists a^{-1} \in \mathrm{M} : a \star a^{-1} = a^{-1} \star a = e_0$.

Pokud navíc platí komutativní zákon $\forall a, b \in \mathrm{M} : a \star b = b \star a$, hovoříme o *komutativní grupě*.

Definice platí pro množiny čísel, ale obecně funguje i na vektorových prostorech, např. na Hilbertově prostoru funkcí a i v jiných prostorech mnohem abstraktnějších objektů.

Příklad: Reálná čísla a sčítání

Ověříme postupně všechny podmínky, *jedná se o grupu*, která je navíc *komutativní*.

Příklad: Reálná čísla a násobení

Platí všechny podmínky kromě poslední, pro jediné číslo 0 neexistuje inverzní prvek. *Nejedná se tedy o grupu*. Objekt $\left(\mathbb{R} \setminus 0, \cdot, = \right)$ ale grupou je.

Příklad: Reálná čísla a mocnění

Uzavřenost platí, asociativita ale ne, *nejedná se o grupu*.

Příklad: Komplexní čtvercové matice s $\det \mathbf{M} = 1$ a maticové násobení

Uzavřenost a asociativita v maticovém násobení platí univerzálně, uzavřenost je navíc podpořena identitou $\det \mathbf{A} \det \mathbf{B} = \det(\mathbf{AB})$. Neutrálním prvkem je zřejmě jednotková matice a inverzním prvkem je vždy matice inverzní, která existuje pro každou nesingulární matici, tedy i pro každou matici námi uvažovanou. Maticové násobení *není* komutativní, takže zde máme příklad *nekomutativní grupy*.

Příklad: Operace symetrie

Uvažujme rotace o 120° kolem fixní osy např. z a operaci $\star$ jako skládání prostorových tranformací.

- *Uzavřenost*: V grupě musí být všechny násobky rotace: $\hat{C}_3^0 = \hat{E}$, $\hat{C}_3$ a $\hat{C}_3^2$.
- *Asociativita*: Skládání prostorových transformací je asociativní.
- *Neutrální provek*: $\hat{E}$.
- *Inverzní prvek*: $\hat{E} \leftrightarrow \hat{E}$, $\hat{C}_3^2 \leftrightarrow \hat{C}_3$.

$(\{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2\}, \star, =)$ je grupa.

Definice: Prvek grupy

Definujme grupu $\mathcal{G} = \big(\mathrm{M}, \star, =\big)$. Potom $\forall a \in \mathrm{M}$ je prvkem grupy $\mathcal{G}$, značíme $a \in \mathcal{G}$.

Definice: Řád grupy

Řád grupy je počet jejích neidentických prvků. Řád grupy označujeme h.

- Grupy řádu $h \leq 4$ jsou vždy komutativní.

Příklad: Grupy řádu 2 a 3

Tabulky pro grupy se 3 prvky, $\mathcal{G}$ je řádu 3 a grupa $\mathcal{H}$ je řádu 2. Pozn.: grupy řádu 3 a méně mají pouze jědnu možnost pro multiplikační tabulku, grupy řádu 4 mají pouze 2 varianty.

$\mathcal{G}$	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

$\mathcal{H}$	E	A	B
E	E	A	B
A	A	E	E
B	B	E	E

Grupa $\mathcal{H}$ splňuje všechny požadavky na grupu a nevadí, že inverzní prvek není definovaný jednoznačně. Přitom ale prvky A a B se chovají naprosto shodně, v tabulce jsou nerozlišitelné kromě prvního řádku a prvního sloupce. Jsou tedy ekvivalentní a grupa $\mathcal{H}$ je řádu 2.

Definice: Podgrupa

Nechť jsou dány grupy $\mathcal{G} = (\{A_j\}, \star, =)$ a $\mathcal{H}$. Řekneme, že $\mathcal{H} \subset \mathcal{G}$, tedy že grupa $\mathcal{H}$ je podgrupou grupy $\mathcal{G}$, pokud $\mathcal{H} = (\{B_k\}, \star, =)$ a $B_k \in \mathcal{G}\ \forall k$.

- Grupa je podgrupou sebe samé.
- Řád grupy je stejný nebo vyšší než řád jejích podgrup.
- **Tvrzení** (bez důkazu, pro který bychom museli zavést další pojmy a dokázat podpůrná tvrzení, pro zájemce viz *třídy rozkladu grupy*): Řád podgrupy $\mathcal{H}$ je dělitelem řádu mateřské grupy $\mathcal{G}$.

Definice: Direktní součin

Nechť jsou dány dvě grupy $\mathcal{G} = (\{A_j\}, \star, =)$ a $\mathcal{H} = (\{B_\ell\}, \circ, =)$. Vnější (direktní) součin těchto grup, značený symbolem $\otimes$, je grupa $\mathcal{K}$ taková, že $\mathcal{G} \otimes \mathcal{H} = \mathcal{K} = (\{A_j B_\ell\}, \star\circ, =)$. Význam operace $(\star\circ)$ je přitom následující: $(A_i B_j) \star \circ (A_k B_\ell) = (A_i \star A_k)(B_j \circ B_\ell)$.

- Jsou-li A_j, B_ℓ čísla, definice je zřejmá.
- Jsou-li A_j, B_ℓ operátory, zdánlivě je problém s řazením, zda jsou prvky $A_j B_\ell$, nebo $B_\ell A_j$.
- Každý z operátorů působí pouze na „své" funkce, viz vysvětlivka k symbolu $(\star\circ)$, takže na pořadí nesejde.
- Zápis operátoru $\star\circ$ má svůj význam: uvažujeme-li matice např. 3×3 $(\mathcal{G})$ a 4×4 $(\mathcal{H})$, $\star$ a $\circ$ jsou dvě různé operace (závisí na veliksoti matice). Můžeme ale sestrojit prvky $A_j b_\ell$ jako direktní součin matic a pak je operace $(\star\circ)$ přímo maticové násobení matic 12×12.
- $\mathcal{G}, \mathcal{H} \not\subset \mathcal{K}$
- Objekt $\mathcal{G}_1 = \left(\{B_1 A_j\}, \star, =\right)$ je grupa. Stejně tak libovolný objekt $\mathcal{G}_\ell$. Navíc zřejmě $\mathcal{G}_\ell \subset \mathcal{K}$.
- Objekt $\mathcal{G}_{1,2} = \left(\{B_1 A_j, B_2 A_j\}, \star, =\right)$ není obecně grupa.

Příklad: Ukažte, že direktní součin dvou grup je grupa

Je třeba dokázat čtyři vlastnosti z definice grupy. Budeme uvažovat vždy prvek z jedné grupy jako A_j a prvek z druhé grupy jako B_ℓ.

1. *Uzavřenost*
$$A_1B_1 \star \circ A_2B_2 = (A_1 \star A_2)(B_1 \circ B_2) = A_3B_3 ,$$
prvek na pravé straně ale evidentně patří do direktního součinu grup.

2. *Asociativita*
$$A_1B_1 \star\circ (A_2B_2 \star\circ A_3B_3) = A_1B_1 \star\circ [(A_2 \star A_3)(B_2 \circ B_3)] = (A_1 \star A_2 \star A_3)(B_1 \circ B_2 \circ B_3) .$$

3. *Neutrální prvek*
$$A_1B_1 \star \circ A_0B_0 = (A_1 \star A_0)(B_1 \circ B_0) = A_1B_1 .$$

4. *Inverzní prvek*
$$A_1B_1 \star \circ A_1^{-1}B_1^{-1} = (A_1 \star A_1^{-1})(B_1 \circ B_1^{-1}) = A_0B_0 .$$

Definice: Řád prvku

Řád prvku $a \in \mathcal{G}$ je takové nejmenší $n \in \mathbb{N} \setminus 0$, že $a^n = E$, kde $E \in \mathcal{G}$ je neutrální prvek grupy.

Příklad: Řády operací symetrie

- Uvažujeme grupy obsahující operace symetrie, kde operací „$\star$“ je oprace skládání prostorových transformací.
- $\hat{E}: \quad n = 1$
- $\hat{\imath}: \quad n = 2$
- $\hat{C}_2: \quad n = 2$
- $\hat{\sigma}_j: \quad n = 2$
- $\hat{C}_m: \quad n = m$
- $\hat{S}_4: \quad n = 4$
- $\hat{S}_3: \quad n = 6$

Definice: Isomorfismus

Pokud pro prvky $A_j \in \mathcal{G} = \big(\{A_\ell\}, \star, =\big)$ a $B_J \in \mathcal{H} = \big(\{B_m\}, \circ, =\big)$ existuje vzájemně jednoznačné zobrazení $A_j \leftrightarrow B_J$ takové, že $A_j \star A_k = A_n$ a $B_J \circ B_K = B_N$, řekneme, že grupy $\mathcal{G}$ a $\mathcal{H}$ jsou isomorfní.

- Grupy musejí mít stejný počet prvků.
- Grupy musejí mít stejné multiplikační tabulky.
- Grupy jsou tedy stejného řádu.
- Grupy shodného řádu $1-3$ isomorfní, pokud obsahují neekvivalentní prvky.

Definice: Homomorfismus

Nechť jsou dány grupy $\mathcal{G} = (\{A_\ell\}, \star, =)$ a $\mathcal{H} = (\{B_m\}, \circ, =)$. Pokud existuje zobrazení ϕ grupy $\mathcal{G}$ na $\mathcal{H}$: $\{A_m\} \rightarrow \{B_n\}$, $A_m \in \mathcal{G}$, $B_n \in \mathcal{H}$ takové, že $\phi(A_k \star A_\ell) = \phi(A_k) \circ \phi(A_\ell)$, pak řekneme, že grupa $\mathcal{H}$ je homomorfní s grupou $\mathcal{G}$.

- U homomorfismu není vyžadováno, aby grupy byly stejného řádu nebo měly shodné multiplikační tabulky.
- Jedinou podmínkou je existence zobrazení, které „rozumně" převádí operaci $\star$ na operaci $\circ$.
- Zřejmě se zachovává neutrální prvek:

$$\phi(A_k) = \phi(A_k \star A_0) = \phi(A_k) \circ \phi(A_0) = \phi(A_k) \ \forall k$$

- Zobrazení musí zachovat i inverzní prvek:

$$\phi(A_0) = \phi(A_k \star A_k^{-1}) = \phi(A_k) \circ \phi(A_k^{-1})$$

- Isomorfismus je speciální případ homomorfismu, zobrazení musí být prosté a na.

Příklady isomorfních a homomorfních grup

- $\mathcal{G} = \left(\{1, -1\}, \cdot, =\right)$ a $\mathcal{H} = \left(\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right\}, \cdot, =\right)$ jsou isomorfní.

- Číselná grupa $\mathcal{G} = \left(\{1, \exp[2\pi i/3], \exp[4\pi i/3]\}, \cdot, =\right)$ a grupa operací $\mathcal{C}_3 = (\{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2\}, \circ, =)$ jsou isomorfní; operace $\circ$ značí operaci skládání rotací.

- Grupa $\mathcal{C}_{\mathrm{E}} = \left(\{1\}, \cdot, =\right)$ je homomorfní s číselnou grupou $\mathcal{H} = \left(\{1, \exp[2\pi i/3], \exp[4\pi i/3]\}, \cdot, =\right)$. $\mathcal{C}_{\mathrm{E}}$ je zřejmě grupa a zobrazení evidentně zachovává multiplikační tabulku.

- Obecně jednoprvkové grupy jsou vždy homomorfní s jakoukoliv jinou grupou a isomorfní se všemi jednoprvkovými grupami.

Definice: Sdružení

Řekneme, že prvky $A, A' \in \mathcal{G}$ jsou sdružené, pokud $\exists A'' \in \mathcal{G} : A = A''^{-1} A' A''$.

- Tato relace je evidentně symetrická: $A' = A'' A A''^{-1}$.
- Důležité $A'' \in \mathcal{G}$, tj. není to libovolný objekt, pro který je definovaná operace v grupě.

Definice: Třída prvků

Třídou prvků je množina všech vzájemně sdružených prvků.

Definice: Invariantní podgrupa

Nechť grupa $\mathcal{H}$ je podgrupou grupy $\mathcal{G}$. Řekneme, že $\mathcal{H}$ je invariantní podgrupou grupy $\mathcal{G}$, pokud $\mathcal{H}$ obsahuje pouze úplné třídy prvků grupy $\mathcal{G}$.

Tvrzení: Abelovy grupy mají stejný počet tříd jako prvků

Pokud vezmeme libovolné dva prvky X a A Abelovy (tj. komutativní) grupy, pak platí:

$$X^{-1}AX = X^{-1}XA = A\,.$$

Z toho plyne, že každý prvek sám o sobě tvoří třídu a nemůže být sdružen s jiným prvkem.

Příklad: Třídy prvků grupy $\mathcal{C}_{3\mathrm{v}}$

- $\mathcal{C}_{3\mathrm{v}}$ je grupa s hlavní trojčetnou osou (operace symetrie $\hat{E}$, $\hat{C}_3$, $\hat{C}_3^2$) a se třemi vertikálními rovinami zrcadlení, které značíme $\underline{\sigma}_{a,b,c}$.
- Pro identitu platí:
$$\hat{X}^{-1}\hat{E}\hat{X} = \hat{X}^{-1}\hat{X} = \hat{E}$$
a tvoří tak samostatnou třídu.
- Pro každou operaci $\hat{X} \in \mathcal{C}_{3\mathrm{v}}$ s libovolnou paritou ± 1 platí, že parita $\hat{X}^{-1}\hat{X}$ je $+1$.
- Nelze sdružit rotace a zrcadlení z důvodu parity.
- Všechna zrcadlení tvoří jednu třídu:
$$\begin{aligned} \hat{E}^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{E} &= \hat{\sigma}_a \,, \\ \hat{C}_3^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{C}_3 &= \hat{\sigma}_c \,, \\ \left(\hat{C}_3^2\right)^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{C}_3^2 &= \hat{\sigma}_b \,. \end{aligned}$$
- Obě operace rotace spolu tvoří jednu třídu, podobnostní transformaci lze provést s libovolným zrcadlením.

Příklad: Invariantní podgrupy $\mathcal{C}_{3\mathrm{v}}$

- Podgrupy $\mathcal{C}_{3\mathrm{v}}$: $\{\hat{E}\}$, $\{\hat{E}, \hat{\sigma}_a\}$, $\{\hat{E}, \hat{\sigma}_b\}$, $\{\hat{E}, \hat{\sigma}_c\}$, $\{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2\}$, $\mathcal{C}_{3\mathrm{v}}$.
- Podgrupy se zrcadleními neobsahují celé třídy prvků, nemohou být samy o sobě invariantními podgrupami.
- Podgrupa $\{\hat{E}\}$ a podgrupa rotací a identity $\{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2\}$ invariantní podgrupy jsou.
- Množina $\{\hat{E}, \hat{\sigma}_a, \hat{\sigma}_b, \hat{\sigma}_c\}$ netvoří invariantní podgrupu, není totiž grupou. Operace skládání totiž na této množině není uzavřená kvůli paritě (např. $\hat{\sigma}_a\hat{\sigma}_b = \hat{C}_3^2$).
- Invariantní podgrupy: $\{\hat{E}\}, \{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2\}, \mathcal{C}_{3\mathrm{v}}$

Základy teorie reprezentací

- Nebudeme budovat obecný matematický aparát, budeme uvažovat pouze grupy, jejichž prvky jsou prostorové transformace.
- Operace symetrie provádí transformaci $\hat{R}(x, y, z) \to (x', y', z')$.
- Převod (kartézských) souřadnic lze vyjádřit vztahem $\boldsymbol{q}' = \mathbf{R}\boldsymbol{q}$.
- $\mathbf{R}$ je matice, která (v konkrétním souřadném systému) *reprezentuje* oepraci symetrie $\hat{R}$.
- Operace symetrie je lineární operace, maticové násobení je také lineární operace. Skládání operací je maticovým násobením:

$$\hat{R}\hat{S}(x, y, z) = (x', y', z') \quad \to \quad \mathbf{RS}\boldsymbol{q} = \boldsymbol{q}'$$

.

- K operaci $\hat{R}$ přiřadíme kvantově-mechanický operátor $\hat{O}_R$:

$$\hat{O}_R f(\boldsymbol{r}) = f\left(\hat{R}^{-1}\boldsymbol{r}\right)$$

- Matice pro dříve zmíněné operace symetrie v rovině xy:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C}_n^m = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \alpha = \frac{2\pi m}{n}$$

$$\mathbf{\Sigma}_\mathrm{h} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{\Sigma}_\mathrm{v} = \begin{pmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{S}_n^m = \mathbf{\Sigma}_\mathrm{h}\mathbf{C}_n^m = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- α … úhel rotace.
- β … úhel mezi rovinou zrcadlení a osou x.

- Uvažujme grupu $\mathcal{C}_3$ a zapišme její prvky pomocí matic:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C}_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C}_3^2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Matice nejsou přímo operacemi symetrie, ale v daném souřadném systému je matematicky popisují.
- Množina matic $\Gamma = \left\{\mathbf{E}, \mathbf{C}_3, \mathbf{C}_3^2\right\}$ s rovností a maticovým násobením tvoří grupu $\mathcal{G}$ isomorfní s $\mathcal{C}_3$.
- Vlastnosti $\mathcal{G}$ a $\mathcal{C}_3$ jsou shodné, grupu $\mathcal{C}_3$ můžeme zkoumat s využitím pouze algebraických vlastností $\mathcal{G}$.
- Množina Γ je **reprezentací** grupy $\mathcal{C}_3$.

Definice: Reprezentace

Reprezentace grupy operací $\mathcal{G}$ je každá množina matic M, která tvoří grupu $\mathcal{M}$, která je homomorfní s grupou operací $\mathcal{G}$.

- Homomorfismus v definici je záměrně, reprezentace nemusí být nutně isomorfní (tedy algebraicky shodná) s grupou, kterou reprezentuje.
- Nejsme omezeni velikostí matice — v definici není zmínka např. o „nejmenší možné dimenzi matic" a nic podobného.
- V příkladu jsou matice 3×3, ale jelikož jde o rotace v rovině, mohli jsme sestrojit reprezentaci i o dimenzi nižší nebo vyšší.
- Není-li napsáno jinak, budeme uvažovat normované reprezentace, tedy $\det \mathbf{A}_j = 1 \,\forall j$. Později ukážeme, že můžeme dokonce chtít, aby reprezentace byly unitární.

Definice: Dimenze reprezentace

Dimenze reprezentace je dimenze matic reprezentace.

Definice: Ekvivalentní reprezentace

Řekneme, že dvě reprezentace $\mathrm{M_A}$ a $\mathrm{M_B}$ jsou ekvivalentní, pokud mezi jejich maticemi existuje podobnostní transformace, tj. $\exists \mathbf{P} : \ \forall j \ \mathbf{P}^{+}\mathbf{A}_j\mathbf{P} = \mathbf{B}_j$, přičemž $\mathbf{A}_j \in \mathrm{M_A}$ a $\mathbf{B}_j \in \mathrm{M_B}$.

- Transformační matice **P** je společná pro všechny matice reprezentací.
- Nepožadujeme, aby **P** byla z kterékoliv z reprezentací M_A ani M_B, je to libovolná matice odpovídající dimenze.

Příklad: Reprezentace grupy $\mathcal{C}_3$

- V příkladu jsme přiřadili matice a operace symetrie $\hat{E} \leftrightarrow \mathbf{E}$, $\hat{C}_3 \leftrightarrow \mathbf{C}_3$ a $\hat{C}_3^2 \leftrightarrow \mathbf{C}_3^2$, s maticovým násobením můžeme definovat grupu $\mathcal{G}$.
- Grupa $\mathcal{G}$ je isomorfní s grupou $\mathcal{C}_3$, množina matic je její reprezentace.
- Definujme jinou grupu $\mathcal{G}' = \left(\{\hat{E}, \hat{C}_3^2, \hat{C}_3\}, \cdot, =\right)$.
- Přiřazení $\hat{E} \leftrightarrow \mathbf{E}$, $\hat{C}_3^2 \leftrightarrow \mathbf{C}_3$ a $\hat{C}_3^2 \leftrightarrow \mathbf{C}_3$.
- Opět se jedná o množinu matic, tvořících reprezentaci grupy $\mathcal{C}_3$.
- Podobnostní transformace: libovolná matice $\mathbf{\Sigma}_\mathrm{v}$, reprezentace *jsou ekvivalentní*.
- Ekvivalentní reprezentace s $\mathcal{G}$ bude i:

$$\mathbf{M}_E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{M}_{C_3} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \qquad \mathbf{M}_{C_3^2} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

- Podobnostní matice $\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 0 & +1 \\ -1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$

Příklad: Jiné reprezentace grupy $\mathcal{C}_3$

- Každému prvku grupy $\mathcal{C}_3$ přiřadíme matici $\mathbf{E}$.
- Zobrazení není vzájemně jednoznačné, pro homomorfismus to není nutné.
- Zobrazení zachovává neutrální i inverzní prvek.
- Struktura operace skládání také zachována (násobení matic nemá sice tak „jemnou" strukturu, ale především nikdy není v rozporu s operací skládání v $\mathcal{C}_3$).
- Grupa $\left(\{\mathbf{E}\}, \cdot, =\right)$ je homomorfní s grupou $\mathcal{C}_3$.
- Množina $\Gamma = \{\mathbf{E}\}$ je také reprezentací grupy $\mathcal{C}_3$ s dimenzí 3.
- Můžeme provést jiné zobrazení: $\forall a \in \mathcal{C}_3 : a \to 1$. Grupa $\left(\{1\}, \cdot, =\right)$ je homomorfní s grupou $\mathcal{C}_3$, množina $\Gamma_1 = \{1\}$ je reprezentací grupy $\mathcal{C}_3$ s dimenzí 1 stejně jako libovolnou grupu bude reprezentovat jednotková matice libovolné dimenze.
- Reprezentace $\Gamma_1 = \{1\}$ *není ekvivalentní* s předchozími reprezentacemi, neexistuje podobnostní transformace (nejde matice vzájemně jednoznačně přiřadit).

Definice: Reducibilní reprezentace

Mějme zadanou reprezentaci tvořenou maticemi $\mathbf{A}_j$. Pokud existuje blokově diagonální ekvivalentní reprezentace tvořená maticemi $\mathbf{B}_j$, tj. existuje taková matice $\mathbf{X}$, že matice $\mathbf{X}^+\mathbf{A}_j\mathbf{X} = \mathbf{B}_j$ jsou (stejně) blokově diagonální, pak řekneme, že reprezentace je reducibilní.

Definice: Ireducibilní reprezentace

Reprezentace, která není reducibilní, je ireducibilní.

Příklad: Reducibilita matic v reprezentaci $\mathcal{C}_3$

- Matice $\mathbf{E}$, $\mathbf{C}_3$ a $\mathbf{C}_3^2$ jsou samy o sobě blokově diagonální, bloky 2×2 a 1×1.
- Tato reprezentace je evidentně reducibilní.
- Otázka reducibility bloku 2×2, tj. reprezentace:

$$\mathbf{M}_E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{M}_{C_3} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \qquad \mathbf{M}_{C_3^2} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

- Podobnostní transformace $P = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \mathrm{i} \\ 1 \end{pmatrix}$.
- Ireducibilní reprezentace je pak $\{1, \exp[2\pi\mathrm{i}/3], \exp[4\pi\mathrm{i}/3]\}$, která s násobením tvoří grupu, jak jsme ukázali dříve. Grupa je navíc isomorfní s $\mathcal{C}_3$.

Definice: Direktní součet

Direktní součet reprezentací $\{\mathbf{A}_j\}$ a $\{\mathbf{B}_j\}$ grupy $\mathcal{G}$ je reprezentace definovaná jako:

$$\{\mathbf{A}_j\} \oplus \{\mathbf{B}_j\} = \{\mathbf{C}_j\}\,,$$
$$\mathbf{C}_j = \begin{pmatrix} \mathbf{A}_j & 0 \\ 0 & \mathbf{B}_j \end{pmatrix}$$

- Způsob, jak z (i)reducibilních reprezentací vytvořit reprezentaci reducibilní nebo naopak reducibilní rozložit do součtu (i)reducibilních.

Příklad: Direktní součet matic

Direktní součet *není* komutativní, záleží na pořadí:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \oplus (5) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 3 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 5 \end{pmatrix}\,,$$
$$(5) \oplus \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 0 & 3 & 4 \end{pmatrix}\,.$$

Definice: Charakter reprezentace

Charakter operace $\hat{R}$ v reprezentaci Γ je definován jako $\chi_\Gamma(\hat{R}) = \mathrm{Tr}\,\mathbf{M}_R$, kde $\mathbf{M}_R$ je matice z reprezentace Γ sdružená s operací $\hat{R}$.

Příklad: Charaktery reprezentací

Určeme charaktery operací v nám doposud známých reprezentacích grupy $\mathcal{C}_3$.

Reprezentace	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$
$\{1\}$	1	1	1
$\{1, \exp[2\pi i/3], \exp[4\pi i/3]\}$	1	$\exp[2\pi i/3]$	$\exp[4\pi i/3]$
$\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\right\}$	3	3	3
$\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\right\}$	3	0	0
$\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}\right\}$	2	-1	-1

- I když jsou reprezentace isomorfní, charaktery stejných operací se mohou lišit.
- Reprezentace $\{1\}$ má všechny charaktery 1.
- Reprezentace $\{1\}$ je reprezentací *všech* grup, je ireducibilní.
- Nazýváme ji **úplně symetrická reprezentace**, označujeme zpravidla Γ_1, A, A_1.

Tvrzení: 1. Schurovo lemma

Nechť $\Gamma = \{\mathbf{A}_j\}$ je ireducibilní reprezentace grupy $\mathcal{G}$. Pokud pro matici $\mathbf{M} \neq 0$ platí, že $\forall j : [\mathbf{M}, \mathbf{A}_j] = 0$, pak $\mathbf{M} = c\mathbb{1}$, $c \in \mathbb{C}$.

Reprezentaci Γ uvažujme unitární (viz lemma dále), tj. $\mathbf{A}_j^+\mathbf{A}_j = \mathbf{A}_j\mathbf{A}_j^+ = \mathbb{1}$. Platí $\forall j$:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}\mathbf{A}_j &= \mathbf{A}_j\mathbf{M} && \Big/\ (\,)^+ \\ \mathbf{A}_j^+\mathbf{M}^+ &= \mathbf{M}^+\mathbf{A}_j^+ && \Big/\ \mathbf{A}_j(\,)\mathbf{A}_j \\ \mathbf{M}^+\mathbf{A}_j &= \mathbf{A}\mathbf{M}^+ \end{aligned}$$

Tedy pokud s reprezentací komutuje $\mathbf{M}$, pak komutuje i $\mathbf{M}^+$ a komutuje i libovolná lineární kombinace $\mathbf{M}$ a $\mathbf{M}^+$.

Definujme hermitovské matice $\mathbf{H}_1 = \mathbf{M} + \mathbf{M}^+$ a $\mathbf{H}_2 = -\mathrm{i}(\mathbf{M} - \mathbf{M}^+)$. Zřejmě $\mathbf{M} = \frac{1}{2}(\mathbf{H}_1 - \mathrm{i}\mathbf{H}_2)$ a každá komutující matice $\mathbf{M}$ je tedy lineární kombinací dvou hermitovských matic, které komutují s $\mathbf{M}$.$^{(\triangle)}$

Nehcť existuje hermitovská matice $\mathbf{H}$: $\mathbf{H}\mathbf{A}_j \overset{(*)}{=} \mathbf{A}_j\mathbf{H}$. Protože $\mathbf{H}$ je hermitovská, existuje unitární matice $\mathbf{U}$, která $\mathbf{H}$ diagonalizuje: $\mathbf{D} = \mathbf{U}^+\mathbf{H}\mathbf{U}$.

Potom:

$$(*)\quad \mathbf{U}^{+}\mathbf{H}\mathbf{A}_j\mathbf{U} = \mathbf{U}^{+}\mathbf{H}\mathbf{U}\mathbf{U}^{+}\mathbf{A}_j\mathbf{U} = \mathbf{U}^{+}\mathbf{A}_j\mathbf{H}\mathbf{U} = \overbrace{\mathbf{U}^{+}\mathbf{A}_j\mathbf{U}}^{\widetilde{\mathbf{A}}_j}\,\mathbf{U}^{+}\mathbf{H}\mathbf{U}$$

$$\Rightarrow\quad \mathbf{D}\widetilde{\mathbf{A}}_j = \widetilde{\mathbf{A}}_j\mathbf{D}$$

D diagonální, tj. $\mathbf{D}_{j\ell} = \mathbf{D}_{jj}\delta_{j\ell}$ a

$$\left(\mathbf{D}\widetilde{\mathbf{A}}_j\right)_{mn} = \sum_k \mathbf{D}_{mk}\left(\widetilde{\mathbf{A}}_j\right)_{kn} = \sum_k \mathbf{D}_{mm}\delta_{mk}\left(\widetilde{\mathbf{A}}_j\right)_{kn} = \left(\widetilde{\mathbf{A}}_j\right)_{mn}\mathbf{D}_{mm}$$

$$\left(\widetilde{\mathbf{A}}_j\mathbf{D}\right)_{mn} = \left(\widetilde{\mathbf{A}}_j\right)_{mn}\mathbf{D}_{nn} \qquad \Rightarrow$$

$$0 = \left(\widetilde{\mathbf{A}}_j\right)_{mn}\left(\mathbf{D}_{mm} - \mathbf{D}_{nn}\right) \qquad \forall j, m, n$$

1. $\underline{\mathbf{D}_{mm} \neq \mathbf{D}_{nn}\text{: }}$ $\left(\widetilde{\mathbf{A}}_j\right)_{mn} = 0$ pro $m \neq n$ a $\left(\widetilde{\mathbf{A}}_j\right)_{mn}$ je tedy diagonální a reducibilní. **SPOR**
2. $\underline{\mathbf{D}_{mm} = \mathbf{D}_{nn}\text{: }}$ $\mathbf{D} = d\mathbb{1}$ a tedy $\mathbf{H} = \mathbf{U}d\mathbb{1}\mathbf{U}^{+} = d\mathbb{1}$. Potom $\mathbf{M} \overset{(\triangle)}{=} \frac{1}{2}(d_1 - \mathrm{i}d_2)\mathbb{1} = c\mathbb{1}$. ✓
3. $\underline{\mathbf{D}_{mm} = \mathbf{D}_{nn} \text{ jen pro } m, n < p\text{: }}$ Pro $m, n \geq p$ musí pro $m \neq n$ být $\left(\widetilde{\mathbf{A}}_j\right)_{mn} = 0$, a tedy $\widetilde{\mathbf{A}}_j$ je blokově diagonální (shodně pro všechna j). **SPOR**

q.e.d.

Tvrzení: O unitárních reprezentacích

Ke každé reprezentaci Γ existuje ekvivalentní reprezentace Γ_U, která je unitární ($\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^{+}$).

Nechť $\Gamma = \{\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots, \mathbf{A}_h\}$ je reprezentace grupy $\mathcal{G}$. Definujme:

$$H = \sum_{\alpha=1}^{h} \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha^{+}$$

Matice je hermitovská: $\mathbf{H}^{+} = \sum_\alpha \left[\mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha^{+}\right]^{+} = \sum_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha^{+} = \mathbf{H}$. Lze ji diagonalizovat unitární transformací: $\mathbf{D} = \mathbf{U}^{+}\mathbf{H}\mathbf{U}$, tedy:

$$\mathbf{D} = \sum_\alpha \mathbf{U}^{+}\mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\alpha^{+}\mathbf{U} = \sum_\alpha \overbrace{\left(\mathbf{U}^{+}\mathbf{A}_\alpha \mathbf{U}\right)}^{\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha} \left(\mathbf{U}^{+}\mathbf{A}_\alpha^{+}\mathbf{U}\right) = \sum_\alpha \widetilde{\mathbf{A}}_\alpha \widetilde{\mathbf{A}}_\alpha^{+}$$

Diagonální prvky $\mathbf{D}$ kladné:

$$\mathbf{D}_{kk} = \sum_\alpha \sum_\ell \left(\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha\right)_{k\ell} \left(\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha^{+}\right)_{\ell k} = \sum_\alpha \sum_\ell \left(\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha\right)_{k\ell} \left(\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha\right)_{k\ell}^{*} = \sum_\alpha \sum_\ell \left|\left(\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha\right)_{k\ell}\right|^2$$

Nezápornost plyne ze sumy přes sloupcový index ℓ a nesingularity matic $\mathbf{A}_\alpha$ resp. $\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha$. Zřejmě existují matice $\mathbf{D}^{1/2}$ a $\mathbf{D}^{-1/2}$, přičemž např. $(\mathbf{D}^{1/2})_{mn} = (\mathbf{D}_{mn})^{1/2}$.

Velký teorém ortogonality

Můžeme definovat novou reprezentaci:

$$\Gamma_{\mathsf{U}} \ni \mathbf{B}_\alpha = \mathbf{D}^{-1/2}\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha \mathbf{D}^{1/2} = \mathbf{D}^{-1/2}\mathbf{U}^{+}\mathbf{A}_\alpha \mathbf{U}\mathbf{D}^{1/2}$$

která je ekvivalentní s reprezentací Γ. Zbývá dokázat, že $\mathbf{B}_\alpha$ jsou unitární: $\mathbf{B}_\alpha^{+}\mathbf{B}_\alpha^{+} = \mathbb{1}$.

$$\begin{aligned}
\mathbf{B}_\alpha \mathbf{B}_\alpha^{+} &= \left(\mathbf{D}^{-1/2}\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha \mathbf{D}^{1/2}\right)\left(\mathbf{D}^{1/2}\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha^{+}\mathbf{D}^{-1/2}\right) = \mathbf{D}^{-1/2}\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha \mathbf{D}\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha^{+}\mathbf{D}^{-1/2} = \\
&= \sum_\beta \mathbf{D}^{-1/2}\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha \widetilde{\mathbf{A}}_\beta \widetilde{\mathbf{A}}_\beta^{+}\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha^{+}\mathbf{D}^{-1/2} = \sum_\beta \mathbf{D}^{-1/2}\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha \widetilde{\mathbf{A}}_\beta \left(\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha \widetilde{\mathbf{A}}_\beta\right)^{+}\mathbf{D}^{-1/2}
\end{aligned}$$

Jelikož reprezentace tvoří grupu, nutně musí $\widetilde{\mathbf{A}}_\alpha \widetilde{\mathbf{A}}_\beta = \widetilde{\mathbf{A}}_\gamma$ a $\sum_\beta \to \sum_\gamma$. Potom:

$$\mathbf{B}_\alpha \mathbf{B}_\alpha^{+} = \mathbf{D}^{-1/2}\underbrace{\sum_\gamma \widetilde{\mathbf{A}}_\gamma \widetilde{\mathbf{A}}_\gamma^{+}}_{\mathbf{D}}\mathbf{D}^{-1/2} = \mathbb{1}$$

q.e.d.

Tvrzení: 2. Schurovo lemma

Buďte $\Gamma_1 = \{\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots, \mathbf{A}_h\}$ a $\Gamma_2 = \{\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, \dots, \mathbf{B}_h\}$ ireducibilní reprezentace téže grupy, dimenze reprezentací jsou ℓ_1 a ℓ_2. Pokud $\exists \mathbf{M} \, \forall j : \mathbf{M}\mathbf{A}_j = \mathbf{B}_j\mathbf{M}$, potom:

- V případě že $\ell_1 = \ell_2$, je buďto $\mathbf{M} = 0$ nebo $\Gamma_1 = \Gamma_2$ (ve smyslu ekvivalence reprezentací).
- Pokud $\ell_1 \neq \ell_2$, je $\mathbf{M} = 0$.

$$\mathbf{M}\mathbf{A}_j \overset{(\triangle)}{=} \mathbf{B}_j\mathbf{M} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{A}_j^+\mathbf{M}^+ \overset{(\circ)}{=} \mathbf{M}^+\mathbf{B}_j^+$$

Uvažujme bez újmy na obecnosti $\mathbf{A}_j, \mathbf{B}_j$ unitární (vynásobíme předchozí rovnice $\mathbf{B}_j^+(\triangle)\mathbf{A}_j^+$ a $\mathbf{M}(\circ)$:

$$\mathbf{B}_j^+\mathbf{M} \overset{(\triangle)}{=} \mathbf{M}\mathbf{A}_j^+ \quad , \quad \mathbf{M}\mathbf{A}_j^+\mathbf{M}^+ \overset{(\circ)}{=} \mathbf{M}\mathbf{M}^+\mathbf{B}_j^+$$

Rovnici $(\triangle)$ vynásobíme zprava $\mathbf{M}^+$ a spolu s rovnicí $(\circ)$ dostaneme:

$$\mathbf{B}_j^+\mathbf{M}\mathbf{M}^+ = \mathbf{M}\mathbf{M}^+\mathbf{B}_j^+$$

Matice $\left(\mathbf{M}\mathbf{M}^+\right)$ je dimenze $\ell_2 \times \ell_2$ a dle 1. Schurova lemmatu je diagonální $\left(\mathbf{M}\mathbf{M}^+\right) = c\mathbb{1}$.

Rozlišme několik případů:

- $\ell_1 = \ell_2$ a $c \neq 0$: Pokud $\mathbf{M}\mathbf{M}^{-1} = \mathbb{1} = \frac{1}{c}\mathbf{M}\mathbf{M}^{+}$, lze napsat $\mathbf{M}^{-1} = \frac{1}{c}\mathbf{M}^{+}$, existuje tedy $\mathbf{M}^{-1}$. Z ($\triangle$) ale $\mathbf{A}_j = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}_j\mathbf{M}$ a matice $\mathbf{A}_j$ a $\mathbf{B}_j$ jsou (stejně) podobné $\forall j$, tj. reprezentace jsou ekvivalentní.
- $\ell_1 = \ell_2$ a $c = 0$: Pokud $(\mathbf{M}\mathbf{M}^{+})_{mn} = 0$, nutně musí $\mathbf{M} = \mathbf{M}^{+} = 0$, neboť:

$$\left(\mathbf{M}\mathbf{M}^{+}\right)_{nn} = \sum_k \mathbf{M}_{nk}\left(\mathbf{M}^{+}\right)_{kn} = \sum_k \left|\mathbf{M}_{nk}\right|^2 = 0$$

  Členy v sumě jsou nezáporné, suma bude nulová pokud všechny členy budou nulové. Jelikož rovnost platí $\forall n$, jsou všechna $\mathbf{M}_{mn} = 0$.
- $\ell_1 \neq \ell_2$: Uvažujme $\ell_1 < \ell_2$ BÚNO; matici $\mathbf{M}$ o dimenzi $\ell_2 \times \ell_1$ doplním na rozměr $\ell_2 \times \ell_2$: $\mathbf{N} = (\mathbf{M}0)$. Potom

$$\mathbf{N}\mathbf{N}^{+} = (\mathbf{M}0)\begin{pmatrix}\mathbf{M}^{+}\\ 0\end{pmatrix} = \mathbf{M}\mathbf{M}^{+} = c\mathbb{1}$$

  Zřejmě $\det(\mathbf{M}\mathbf{M}^{+}) = c^{\ell_2}$ a $\det(\mathbf{N}\mathbf{N}^{+} = 0$. Pak tedy $c = 0$, $(\mathbf{M}\mathbf{M}^{+}) = 0$ a nutně nakonec $\mathbf{M} = 0$.

q.e.d.

Tvrzení: Velký teorém ortogonality

Buďtež $\Gamma_1 = \{\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \ldots, \mathbf{A}_h\}$ a $\Gamma_2 = \{\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, \ldots, \mathbf{B}_h\}$ neekvivalentní ireducibilní reprezentace téže grupy $\mathcal{G} = \{R_1, R_2, \ldots, R_h\}$ o dimenzích ℓ_1 a ℓ_2. Matice reprezentací se na prvky grupy zobrazují jako $\mathbf{A}_j \to R_j$ a $\mathbf{B}_j \to R_j$. Potom:

- $\sum_j \left(\mathbf{A}_j\right)^*_{mn} \left(\mathbf{B}_j\right)_{m'n'} = 0 \qquad \forall m, m', n, n'$
- $\sum_j \left(\mathbf{A}_j\right)^*_{mn} \left(\mathbf{A}_j\right)_{m'n'} = \frac{h}{\ell_1} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$

Uvažujme libovolnou matici $\mathbf{X}$ o dimenzi $\ell_2 \times \ell_1$ a definujme matici $\mathbf{M} = \sum_j \mathbf{B}_j \mathbf{X} \mathbf{A}_j^{-1}$ dimenze $\ell_2 \times \ell_2$. Pak:

$$\mathbf{B}_n \mathbf{M} \overset{(*)}{=} \sum_j \mathbf{B}_n \mathbf{B}_j \mathbf{X} \mathbf{A}_j^{-1} = \sum_j \mathbf{B}_n \mathbf{B}_j \mathbf{X} \mathbf{A}_j^{-1} \mathbf{A}_n^{-1} \mathbf{A}_n = \sum_j \mathbf{B}_n \mathbf{B}_j \mathbf{X} \left(\mathbf{A}_n \mathbf{A}_j\right)^{-1} \mathbf{A}_n$$

Opět využijeme faktu, že $\mathbf{A}_j \mathbf{A}_n = \mathbf{A}_k$ a podobně jsou matice $\mathbf{B}_k$, navíc díky vlastnostem homomorfismu je indexování (index k) stejné pro obě tyto reprezentace. Množiny $\mathbf{A}_k$ a $\mathbf{B}_k$ tvoří úplné reprezentace $\Gamma_{1,2}$, pokud započítáme všechny indexy j. Pak ale $\sum_j \mathbf{B}_n \mathbf{B}_j \mathbf{X} \left(\mathbf{A}_n \mathbf{A}_j\right)^{-1} = \sum_k \mathbf{B}_k \mathbf{X} \mathbf{A}_k^{-1} = \mathbf{M}$ a tudíž $\mathbf{B}_n \mathbf{M} = \mathbf{M} \mathbf{A}_n$.

Uvažujme dva případy:

1. Buďto $\ell_1 \neq \ell_2$, nebo $\ell_1 = \ell_2$ a $\Gamma_1 \neq \Gamma_2$: ze 2. Schurova lemmatu plyne $\mathbf{M} = 0$:

$$\mathbf{M}_{mm'} = \sum_j \sum_{nn'} \left(\mathbf{B}_j\right)_{mn} \mathbf{X}_{nn'} \left(\mathbf{A}_j^{-1}\right)_{n'm'} = 0 = \sum_{nn'} \mathbf{X}_{nn'} \underbrace{\sum_j \left(\mathbf{B}_j\right)_{mn} \left(\mathbf{A}_j^{-1}\right)_{n'm'}}_{=0 \text{ protože rovnost platí } \forall \mathbf{X}}$$

   Jsou-li $\mathbf{A}_j, \mathbf{B}_j$ unitární, pak $\mathbf{A}_j^{-1} = \mathbf{A}_j^{+}$ a nutně $\sum_j \left(\mathbf{A}_j\right)^*_{m'n'} \left(\mathbf{B}_j\right)_{mn} = 0$.

2. Nechť $\ell_1 = \ell_2$ a $\Gamma_1 = \Gamma_2$: Dle 1. Schurova lemmatu $\mathbf{M} = c\mathbb{1} \overset{(\triangle)}{=} \sum_j \mathbf{A}_j \mathbf{X} \mathbf{A}_j^{-1}$. Spočtěme stopu:

$$c\ell_1 = \mathrm{Tr} \sum_j \mathbf{A}_j \mathbf{X} \mathbf{A}_j^{-1} = \mathrm{Tr} \sum_j \mathbf{X} \mathbf{A}_j^{-1} \mathbf{A}_j = \mathrm{Tr} \sum_j \mathbf{X} = h \mathrm{Tr}\, \mathbf{X}$$

   a tedy:

$$c = \frac{h}{\ell_1} \mathrm{Tr}\, \mathbf{X}$$

Potom:

$$\mathbf{M}_{mm'} = \sum_{nn'} \mathbf{X}_{nn'} \sum_j \left(\mathbf{A}_j\right)_{mn} \left(\mathbf{A}_j^{-1}\right)_{n'm'} \stackrel{(\triangle)}{=} \frac{h}{\ell_1} \delta_{mm'} \sum_n \mathbf{X}_{nn}$$

Z toho plyne porovnáním obou stran:

$$\sum_{nn'} \mathbf{X}_{nn'} \left[\sum_j \left(\mathbf{A}_j\right)_{mn} \left(\mathbf{A}_j^{-1}\right)_{n'm'} - \frac{h}{\ell_1} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \right] = 0$$

Rovnost platí pro libovolné $\mathbf{X}$, tedy závorka je nulová:

$$\sum_j \left(\mathbf{A}_j\right)_{mn} \left(\mathbf{A}_j^{-1}\right)_{n'm'} = \frac{h}{\ell_1} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$$

Pro unitární reprezentace tedy:

$$\sum_j \left(\mathbf{A}_j\right)^*_{m'n'} \left(\mathbf{A}_j\right)_{mn} = \frac{h}{\ell_1} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$$

q.e.d.

Tvrzení: Charakter operací stejné třídy

Pokud operace $\hat{R}_1$ a $\hat{R}_2$ náleží do stejné třídy grupy $\mathcal{G}$, pak $\chi_\Gamma(\hat{R}_1) = \chi_\Gamma(\hat{R}_2)$.

Náleží-li operace do shodné třídy, pak existuje $\hat{R}_3 \in \mathcal{G}$ takové, že:

$$\hat{R}_3^{-1}\hat{R}_2\hat{R}_3 = \hat{R}_1$$

Nyní uvážíme invarianci stopy vzhledem k cyklické záměně matic v jejím argumentu:

$$\mathrm{Tr}\,\hat{R}_3^{-1}\hat{R}_2\hat{R}_3 = \mathrm{Tr}\,\hat{R}_1 = \mathrm{Tr}\,\hat{R}_2\hat{R}_3\hat{R}_3^{-1} = \mathrm{Tr}\,\hat{R}_2$$

q.e.d.

Tvrzení: Charaktery ekvivalentních reprezentací

Ekvivalentní reprezentace mají pro stejný prvek grupy stejné charaktery.

Ekvivalentní reprezentace jsou spjaty podobnostní transformací, důkaz provedeme stejně jako u tvrzení výše.
q.e.d.

Tvrzení: Ekvivalence reprezentací na základě charakterů

Nechť jsou Γ_1 a Γ_2 ireducibilní reprezentace. Reprezentace jsou ekvivalentní právě tehdy, když

$$\sum_{\hat{R}} \chi^*_{\Gamma_1}(\hat{R})\chi_{\Gamma_2}(\hat{R}) \neq 0$$

Uvažujme reprezentace jako množiny matic: $\Gamma_1 = \{\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \ldots, \mathbf{A}_h\}$ a $\Gamma_2 = \{\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, \ldots, \mathbf{B}_h\}$. Sumu spočtěme explicitně:

$$\sum_{\hat{R}} \chi^*_{\Gamma_1}(\hat{R})\chi_{\Gamma_2}(\hat{R}) = \sum_j \sum_m \left(\mathbf{A}_j\right)^*_{mm} \sum_n \left(\mathbf{B}_j\right)_{nn} = \sum_{m,n} \left[\sum_j \left(\mathbf{A}_j\right)^*_{mm} \left(\mathbf{B}_j\right)_{nn}\right].$$

Pro neekvivalentní reprezentace Γ_1 a Γ_2 je poslední hranatá závorka zřejmě 0 na základě Velkého teorému ortogonality, čímž je tvrzení jednostranně dokázané pro neekvivalentní reprezentace. Pokud budou reprezentace ekvivalentní, musí mít nutně stejnou dimenzi ℓ a pak zřejmě:

$$\sum_{m,n} \left[\sum_j \left(\mathbf{A}_j\right)^*_{mm} \left(\mathbf{B}_j\right)_{nn}\right] = \frac{h}{\ell} \sum_{m,n} \delta_{m,n} = h\,.$$

Jiná možnost nastat nemůže, máme tím dokázáno vše (oba směry) i vyjádřený součet sumy explicitně.
q.e.d.

Tvrzení: Počet reprezentací

Počet tříd grupy je roven počtu neekvivalentních tříd grupy.

K provedení důkazu je zapotřebí zavést třídové funkce $\phi_\Gamma(\hat{R})$, které mají stejnou hodnotu pro všechny prvky dané třídy grupy. (Charakter operace je třídová funkce.) Lze ukázat, že třídové funkce tvoří prostor o dimenzi shodné s počtem tříd grupy. Spolu s předchozím tvrzením vidíme, že se nutně tato dimenze musí shodovat s počtem neekvivalentních ireducibilních reprezentací grupy.

Tvrzení: (I)reducibilita grupy z charakterů

Reprezentace Γ grupy je ireducibilní, právě tehdy když $\sum_{\hat{R}} \left|\chi_\Gamma(\hat{R})\right|^2 = h$.

Uvažujme direktní součet dvou ireducibilních reprezentací Γ_1 a Γ_2, pro obecný součet libovolného počtu ireducibilních reprezentací stačí pak udělat jenom indukční krok. Zřejmě:

$$\begin{aligned}\sum_{\hat{R}} \left|\chi_\Gamma(\hat{R})\right|^2 &= \sum_{\hat{R}} \left(\chi^*_{\Gamma_1}(\hat{R}) + \chi^*_{\Gamma_2}(\hat{R})\right)\left(\chi_{\Gamma_1}(\hat{R}) + \chi_{\Gamma_2}(\hat{R})\right) = \\ &= \sum_{\hat{R}} \left[\left|\chi_{\Gamma_1}(\hat{R})\right|^2 + \left|\chi_{\Gamma_2}(\hat{R})\right|^2 + 2\mathrm{Re}\,\chi^*_{\Gamma_1}(\hat{R})\chi_{\Gamma_2}(\hat{R})\right] = \\ &= 2h + 2h\delta_{\Gamma_1,\Gamma_2}\end{aligned}$$

kde poslední δ je Kroneckerovo delta ve smyslu ekvivalence reprezentací. Poslední člen vpravo je tedy nezáporný, suma vyjde nejméně $2h$, a tedy součet $\sum_{\hat{R}} \left|\chi_\Gamma(\hat{R})\right|^2 = h$ je možný pouze pro ireducibilní reprezentaci.
q.e.d.

Vybraná tvrzení

Definice: Regulární reprezentace

Sestrojme multiplikační tabulku příslušné grupy. Regulární reprezentací Γ_{reg} pak nazveme množinu matic, která vychází z této tabulky následujícím způsobem. V tabulce seřadíme řádky tak, aby na diagonále byly neutrální prvky. Každému prvku $\hat{R}$ grupy pak přiřadíme matici, která má tvar shodný s multiplikační tabulkou (rozměr je $h \times h$) a kde jsou na pozicích prvku $\hat{R}$ jedničky, jinde nuly.

Příklad: Regulární reprezentace

Tabulka:

	$\hat{E}$	$\hat{A}$	$\hat{B}$	$\hat{C}$	$\hat{D}$	$\hat{F}$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{A}$	$\hat{B}$	$\hat{C}$	$\hat{D}$	$\hat{F}$
$\hat{A}$	$\hat{A}$	$\hat{E}$	$\hat{D}$	$\hat{F}$	$\hat{B}$	$\hat{C}$
$\hat{B}$	$\hat{B}$	$\hat{F}$	$\hat{E}$	$\hat{D}$	$\hat{C}$	$\hat{A}$
$\hat{C}$	$\hat{D}$	$\hat{D}$	$\hat{F}$	$\hat{E}$	$\hat{A}$	$\hat{B}$
$\hat{F}$	$\hat{F}$	$\hat{B}$	$\hat{C}$	$\hat{A}$	$\hat{E}$	$\hat{D}$
$\hat{D}$	$\hat{D}$	$\hat{C}$	$\hat{A}$	$\hat{B}$	$\hat{F}$	$\hat{E}$

$$\mathbf{M}_E = \begin{pmatrix} 1&0&0&0&0&0 \\ 0&1&0&0&0&0 \\ 0&0&1&0&0&0 \\ 0&0&0&1&0&0 \\ 0&0&0&0&1&0 \\ 0&0&0&0&0&1 \end{pmatrix}, \mathbf{M}_A = \begin{pmatrix} 0&1&0&0&0&0 \\ 1&0&0&0&0&0 \\ 0&0&0&0&0&1 \\ 0&0&0&0&1&0 \\ 0&0&0&1&0&0 \\ 0&0&1&0&0&0 \end{pmatrix}$$

- Je třeba dokázat, že regulární reprezentace je reprezentací dané grupy.

Uzavřenost

$$\left(\mathbf{M}_{R_1 R_2}\right)_{ij} = \sum_k \left(\mathbf{M}_{R_1}\right)_{ik} \left(\mathbf{M}_{R_2}\right)_{kj}$$

Levá strana je 1 pokud $\hat{R}_1\hat{R}_2 = \hat{R}_i\hat{R}_j^{-1}$ a jinak je 0. Stejně tak pravá strana je 1, pokud existuje k, aby $\hat{R}_1 = \hat{R}_i\hat{R}_k^{-1}$ a zároveň $\hat{R}_2 = \hat{R}_k\hat{R}_j^{-1}$ a jinak je 0. Jelikož v každém řádku, resp. sloupci je pouze jedna jednička (kvůli existenci inverzního prvku) a sčítáme přes index k, zřejmě vždy existuje takové k, které splní poslední rovnost. Pro nenulov7 prvek potom dosadíme:

$$\hat{R}_1\hat{R}_2 = \hat{R}_i\hat{R}_k^{-1}\hat{R}_k\hat{R}_j^{-1} = \hat{R}_i\hat{R}_j^{-1} .$$

Asociativita
Plyne z asociativity maticového násobení.

Neutrální prvek
Matice $\mathbf{M}_E$ je z definice jednotková. Taková existuje vždy, jelikož operace symetrie tvoří grupu a ta má ke každému prvku právě jeden inverzní.

Inverzní prvek V uzavřenosti je dokázán isomorfismus regulární reprezentace a dané grupy. Tím pádem inverzní matice k $\mathbf{M}_R$ je matice $\mathbf{M}_R^{-1} = \mathbf{M}_{R^{-1}}$.
q.e.d.

Tvrzení: Charakter identity

Charakter identity v libovolné reprezentaci je vždy dimenze této reprezentace.

Homomorfismus musí vždy zachovat neutrální prvek. V grupách matic je neutrálním prvkem jednotková matice, která nutně musí být neutrálním prvkem v libovolné reprezentaci, aby homomorfismus fungoval. Charakter jednotkové matice je roven její dimenzi.
q.e.d.

Dekompozice na ireducibilní reprezentace

- Mějme reprezentaci Γ grupy $\mathcal{G}$, kterou jsme zkonstruovali podle nějakého návodu a není obecně ireducibilní. Pak ji můžeme zapsat (ve smaslu ekvivalence) jako:

$$\Gamma = a_1\Gamma_1 \oplus a_2\Gamma_2 \oplus a_3\Gamma_3 \oplus \dots ,$$

  kde Γ_j jsou ireducibilní reprezentace.
- Pro charaktery platí:

$$\chi_\Gamma(\hat{R}) = \sum_j a_j \chi_{\Gamma_j}(\hat{R}) .$$

- Vezměme jednu pevnou ireducibilní reprezentaci Γ_m a proveďme součet:

$$\sum_{\hat{R}} \chi^*_{\Gamma_m}(\hat{R})\chi_\Gamma(\hat{R}) = \sum_{\hat{R}} \chi^*_{\Gamma_m}(\hat{R}) \sum_j a_j \chi_{\Gamma_j}(\hat{R}) =$$

$$= \sum_j a_j \underbrace{\sum_{\hat{R}} \chi^*_{\Gamma_m}(\hat{R})\chi_{\Gamma_j}(\hat{R})}_{=h\delta_{j,m}} = h a_m .$$

- Tímto najdeme parametry dekompozice. Explicitní vzorec:

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi^*_{\Gamma_j}(\hat{R})\chi_\Gamma(\hat{R}) .$$

Tvrzení: Součet čtverců dimenzí

Označme Γ_j kompletní sadu neekvivalentních ireducibilních reprezentací o dimenzích ℓ_j grupy $\mathcal{G}$. Potom $\sum_j \ell_j^2 = h$.

Nejdříve ukážeme, že tvrzení platí pro $\mathcal{G}_E = \{\hat{E}\}$. Jedinou ireducibilní reprezentací této grupy je reprezentace $\Gamma_1 = \{1\}$ s dimenzí 1, řád grupy je 1. Zřejmě $1^2 = 1$ a tvrzení platí.

Pak dokážeme, že regulární reprezentace je reducibilní. Musí platit na základě konstrukce regulární reprezentace $\chi_{\Gamma_{\text{reg}}}(\hat{R}) = 0$ pro $\hat{R} \neq \hat{E}$, jinak $\chi_{\Gamma_{\text{reg}}}(\hat{E}) = h$.

Spočteme pro $h > 1$:

$$\sum_{\hat{R}} \chi^*_{\Gamma_{\text{reg}}}(\hat{R}) \chi_{\Gamma_{\text{reg}}}(\hat{R}) = \left|\chi_{\Gamma_{\text{reg}}}(\hat{E})\right|^2 = h^2 > h\,,$$

a tedy reprezentace je reducibilní.

Dalším krokem je dekompozice na ireducibilní reprezentace. Zaveďme:

$$\chi_{\Gamma_{\mathrm{reg}}}(\hat{R}) = \sum_j a_j \chi_{\Gamma_j}(\hat{R})$$

a konkrétně pro identitu:

$$\chi_{\Gamma_{\mathrm{reg}}}(\hat{E}) = h = \sum_j a_j \chi_{\Gamma_j}(\hat{E}) = \sum_j a_j \ell_j \, .$$

Koeficienty zjistíme dekompozicí, zároveň si uvědomíme $\chi^*_{\Gamma_{\mathrm{reg}}}(\hat{E}) = h$ a 0 pro ostatní operace symetrie:

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi^*_{\Gamma_j}(\hat{R}) \chi_{\Gamma_{\mathrm{reg}}}(\hat{R}) = \frac{1}{h} \chi^*_{\Gamma_j}(\hat{E}) \chi_{\Gamma_{\mathrm{reg}}}(\hat{E}) = \frac{1}{h} h \ell_j = \ell_j \, .$$

Dosadíme do druhé rovnice:

$$\sum_j a_j \ell_j = h = \sum_j \ell_j^2 \, .$$

q.e.d.

- Z předchozích tvrzení plyne, že pro každou konečnou grupu existuje konečný počet reprezentací, které jsou ireducibilní a neekvivalentní.
- Navíc má množina takových reprezentací přesně daný počet prvků.
- Tyto reprezentace tvoří bázi všech možných reprezentací dané grupy, neboli z nich lze sestrojit *libovolnou* jinou reprezentaci grupy.
- Pro nás bude stěžejní rozklad do „bázových“ reprezentací, který provedeme pomocí charakterů.
- Podle jednoho z tvrzení mají ekvivalentní reprezentace shodné charaktery, můžeme proto pro každou grupu sestrojit jednoznačnou tabulku:

$\mathcal{C}_{3v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	-1
E	2	-1	-1	0	0	0

$\mathcal{C}_{3v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	-1
E	2	-1	-1	0	0	0

- Další tvrzení říká, že prvky stejné třídy mají shodné charaktery, tabulku můžeme zjednodušit uvážením pouze celých tříd ve sloupcích, uvádíme i počet prvků třídy v záhlaví.

$\mathcal{C}_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Tabulky charakterů

- Tabulky charakterů je možné spočítat, jsou ale vydávány i knižně, počet bodových grup je omezený (pro pevné látky jich je přesně 32).
- Někdy se vyskytují svorky, např. u grupy $\mathcal{C}_3$:

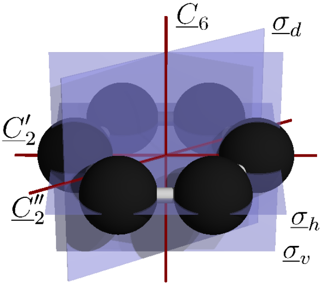
$\mathcal{C}_3$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\varepsilon = \exp[2\pi \mathrm{i}/3]$	
A	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E	1	ε	ε^*	$x+\mathrm{i}y, R_x+\mathrm{i}R_y$	(x^2-y^2, xy)
	1	ε^*	ε	$x-\mathrm{i}y, R_x-\mathrm{i}R_y$	(yz, xz)

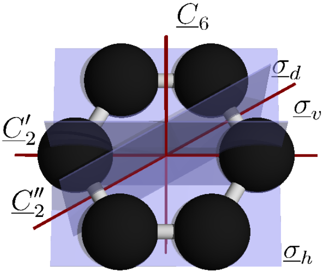
- Řád grupy $\mathcal{C}_3$ je $h=3$, počet tříd (tím pádem počet ireducibilních neekvivalentních reprezentací) je 3. Takže grupa má mít 3 reprezentace dimenze 1, v tabulce jsou ale dva řádky spojené svorkou a označené reprezentací E.
- Ve skutečnosti dva řádky odpovídají reprezentacím B_1 a B_2, kvůli komplexním charakterům se ale obvykle spojují do jedné dvojrozměrné reprezentace $\mathrm{E} = \mathrm{B}_1 \oplus \mathrm{B}_2$, která má charaktery reálné.
- Pravé dva sloupce jsou bázové funkce liché a sudé, o těch později.

- Standardně se označují reprezentace písmeny s indexy (nebo jako Γ s indexy), jsou na to pravidla.
- Úplně symetrická reprezentace je v tabulkách vždy A, A_1 nebo A_1^g (Γ_1).
- Ostatní reprezentace dle dimenze: pro $\ell = 1$ je to A nebo B, rozhoduje charakter operace $\hat{C}_n$: pro kladný je to A, pro záporný B.
- E pro $\ell = 2$, F nebo T pro $\ell = 3$, G pro $\ell = 4$, H pro $\ell = 5$, ...
- Pokud je inverze operací symetrie, přidáme horní index; rozlišujeme liché $\chi(\hat{\imath}) = -\ell$ („u“) a sudé $\chi(\hat{\imath}) = +\ell$ („g“).
- Apostrofy se používají pro rozlišení kladného (jeden apostrof) nebo záporného (dva apostrofy) charakteru $\hat{\sigma}_\mathrm{h}$.
- Čísla v dolním indexu použijeme, pokud má grupa více reprezentací stejné symetrie a dimenze.

Příklad: Symetrie benzenu a ireducibilní reprezentace

- Základní symetrie šetičetná, obsahuje inverzi, zrcadlení, vlastní i nevlastní a vedlejší rotace (osy leží v rovině σ_h).
- Neekvivalentní operace symetrie jsou: $\hat{E}$, $2\hat{C}_6$, $2\hat{C}_3$, $\hat{C}_2$, $3\hat{C}_2'$, $3\hat{C}_2''$, $\hat{\sigma}_\mathrm{h}$, $3\hat{\sigma}_\mathrm{v}$, $3\hat{\sigma}_\mathrm{d}$, $2\hat{S}_6$, $2\hat{S}_3$, $\hat{\imath}$.
- Řád grupy je tedy 24 (tj. počet neekvivalentních operací symetrie), operace tvoří 12 tříd.
- Je možné provést jediný možný rozklad — grupa má osm jednorozměrných a čtyři dvojrozměrné reprezentace ($8 \cdot 1 + 4 \cdot 2^2 = 24$ a $8 + 4 = 12$).
- V tabulkách molekule benzenu odpovídá grupa $\mathcal{D}_{6\mathrm{h}}$.





Příklad: Rozklad reprezentace Γ_{trans} grupy $\mathcal{C}_{3\text{v}}$ na ireducibilní reprezentace

- Zavedeme reprezentaci Γ_{trans}, což jsou tansformační matice pro bázové vektory euklidovského prostoru.
- Matice reprezentace jsou $\mathbf{E}$, $\mathbf{C}_3$ a $\mathbf{C}_3^2$ definované na začátku kapitoly.
- Tabulka charakterů spolu s ireducibilními reprezentacemi vpravo.
- Aplikací vzorce:

$$
\begin{aligned}
a_{\text{A}_1} &= \frac{1}{6}\left[1\cdot 3 + 2\cdot 0 + 3\cdot 1\right] = 1\,,\\
a_{\text{A}_2} &= \frac{1}{6}\left[1\cdot 3 + 2\cdot 0 + 3\cdot(-1)\right] = 0\,,\\
a_{\text{E}} &= \frac{1}{6}\left[1\cdot 6 + 2\cdot 0 + 3\cdot 0\right] = 1\,.
\end{aligned}
$$

- V závorce v součinech první číslo je počet prvků třídy, druhé číslo součin charakterů.
- Výsledek celočíselný (tak by měl vždy vyjít): $\Gamma_{\text{trans}} = \text{A}_1 \oplus \text{E}$.

$\mathcal{C}_{3\text{v}}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_\text{v}$
Γ_{trans}	3	0	1
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Definice: Direktní součin reprezentací

Direktní součin reprezentací $\mathrm{A} \otimes \mathrm{B} = \mathrm{C}$ je reprezentace tvořená maticemi, které vzniknou direktním součinem příslušných matic $\mathbf{C}_R = \mathbf{A}_R \otimes \mathbf{B}_R$.

Tvrzení: Direktní součin reprezentací

Direktní součin reprezentací $\mathbf{A}$ a $\mathbf{B}$ grupy $\mathbf{G}$ je reprezentace grupy $\mathbf{G}$.

Uvažujme reprezentace $\mathrm{A} = \{\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots, \mathbf{A}_{\ell_A}\}$ a $\mathrm{B} = \{\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, \dots, \mathbf{B}_{\ell_B}\}$. Výsledná množina matic bude mít tvar:

$$\left(\mathbf{C}_R\right)_{ij,kl} = \left(\mathbf{A}_R \otimes \mathbf{B}_R\right)_{ij,kl} = \left(\mathbf{A}_R\right)_{ik} \left(\mathbf{B}_R\right)_{jl}.$$

Pokud se zachová zobrazení (mapování) matic na grupu $\mathcal{G}$, splní množina matic C podmínky pro grupu a zároveň bude homomorfní s $\mathcal{G}$, bude to tedy její reprezentace.

$$\begin{aligned}
\left(\mathbf{C}_p\mathbf{C}_q\right)_{ij,kl} &= \sum_{m,n} \left(\mathbf{C}_p\right)_{ij,mn} \left(\mathbf{C}_q\right)_{mn,kl} = \\
&= \sum_{m,n} \left(\mathbf{A}_p\right)_{im} \left(\mathbf{B}_p\right)_{jn} \left(\mathbf{A}_q\right)_{mk} \left(\mathbf{B}_q\right)_{nl} = \left(\mathbf{A}_p\mathbf{A}_q\right)_{ik} \left(\mathbf{B}_p\mathbf{B}_q\right)_{jl} = \\
&= \left(\left(\mathbf{A}_p\mathbf{A}_q\right) \otimes \left(\mathbf{B}_p\mathbf{B}_q\right)\right)_{ij,kl}
\end{aligned}$$

q.e.d.

Tvrzení: Charakter v direktním součinu reprezentací

$\underline{\chi_{\Gamma_F \otimes \Gamma_G}(\hat{R}) = \chi}_{\Gamma_F}(\hat{R})\chi_{\Gamma_G}(\hat{R}) = \chi_{\Gamma_G}(\hat{R})\chi_{\Gamma_F}(\hat{R})$.

Označme matice reprezentcí: $\Gamma_F = \{\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \ldots\}$, $\Gamma_G = \{\mathrm{B}_1, \mathrm{B}_2, \ldots\}$ a $\Gamma_F \otimes \Gamma_G = \Gamma = \{\mathrm{C}_1, \mathrm{C}_2, \ldots\}$, přičemž $\mathrm{C}_j = \mathrm{A}_j \otimes \mathrm{B}_j$. Chceme dokázat, že $\mathrm{Tr}\,\mathrm{C}_j = \left(\mathrm{Tr}\,\mathrm{A}_j\right)\left(\mathrm{Tr}\,\mathrm{B}_j\right)$. Rozepíšeme levou stranu explicitně:

$$\mathrm{Tr}\,\mathrm{A}_j \otimes \mathrm{B}_j = \sum_{m,n} \left(\mathrm{A}_j \otimes \mathrm{B}_j\right)_{mn,mn} = \sum_{m,n} \left(\mathrm{A}_j\right)_{mm} \left(\mathrm{B}_j\right)_{nn}.$$

Pravá strana je zřejmě hledaný výraz $\left(\mathrm{Tr}\,\mathrm{A}_j\right)\left(\mathrm{Tr}\,\mathrm{B}_j\right)$.
q.e.d.

Tvrzení: Úplně symetrická reprezentace v direktním součinu reprezentací

Reprezantace A_1 je součástí rozkladu direktního součinu ireducibilních reprezentací $\Gamma_F \otimes \Gamma_G$ právě tehdy, když $\Gamma_F = \Gamma_G^*$.

Určeme koeficient

$$a_{A_1} = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \underbrace{\chi^*_{A_1}(\hat{R})}_{=1} \underbrace{\chi_{\Gamma_F \otimes \Gamma_G}(\hat{R})}_{\chi_{\Gamma_F}(\hat{R})\chi_{\Gamma_G}(\hat{R})}$$

Pravá strana je na základě jednoho z dřívějších tvrzení rovna 1 právě tehdy, když $\Gamma_G^* = \Gamma_F$, jinak je nula.
q.e.d.

- Pro reducibilní reprezentace můžeme tedy vyslovit tvrzení, že pplně symetrická reprezentace je obsažena v rozkladu jejich direktního součinu do ireducibilních reprezentací právě tehdy když obě reducibilní reprezentace ve svém rozkladu obsahují tutéž ireducibilní reprezentaci.

Báze reprezentací

- Uvažujme reálný systém, popsaný hamiltoniánem $\hat{H}$.
- Proveďme transformaci souřadnic operací $\hat{R}$, tedy aplikací unitárního operátoru $\hat{O}_R$:

$$\hat{H}' = \hat{O}_R \hat{H} \hat{O}_R^+ .$$

- Pokud je operace $\hat{R}$ operací symetrie, musí nutně zůstat výsledný stav fyzikálně nerozlišitelný od původního, tj. ani hamiltonián se nemůže změnit, tedy $\hat{H}' = \hat{H}$ a

$$\left[\hat{H}, \hat{O}_R\right] = 0 .$$

- Stacionární schrödingerova rovnice:

$$\hat{H}\psi_{j,\nu} = E_\nu \psi_{j,\nu}$$

pro ν-tou energetickou hladinu (obecně degenerovanou).

- Celou rovnici vynásobíme operátorem operace symetrie:

$$\hat{O}_R \hat{H} \psi_{j,\nu} = \hat{H} \hat{O}_R \psi_{j,\nu} = \hat{O}_R E_\nu \psi_{j,\nu} = E_\nu \hat{O}_R \psi_{j,\nu} .$$

- Vlnová funkce $\hat{O}_R\psi_{j,\nu}$ má stejnou energii jako $\psi_{j,\nu}$ a obecně se tyto vlnové funkce liší.

Báze reprezentací

- Najdeme úplnou sadu n lineárně nezávislých vlnových funkcí.
- Všechny operace symetrie budeme reprezentovat maticemi $n \times n$, které odpovídajícím způsobem transformují libovolnou lineární kombinaci vlnových funkcí naší sady jednoduše násobením s vektorem, který má složky tvořené koeficienty lineární kombinace.
- Jednou z operací symetrie je jistě identita, kterou zřejmě budeme reprezentovat jednotkovou maticí o dimenzi $n \times n$.
- Množina matic je zřejmě reprezentací dané grupy operací symetrie: způsobem tvorby matic jsme dokonce našli zobrazení homomorfismu, navíc se dá snadno ukázat, že transformace:

$$\hat{R}\hat{S}\hat{H}\hat{R}^{+}\hat{S}^{+}\hat{R}\hat{S}\psi_{j,\nu} = \hat{R}\hat{S}\hat{H}\psi_{j,\nu} = \hat{H}\hat{R}\hat{S}\psi_{j,\nu} = \hat{H}\hat{T}\psi_{j,\nu} \,,$$

  kde operace $\hat{T}$ je zřejmě operací symetrie, a tedy pro ní existuje příslušná matice, která je součinem matic pro operace $\hat{R}$ a $\hat{S}$.

Báze reprezentací

- Vzniklé matice $n \times n$ jsou principiálně *ireducibilní* reprezentací grupy symetrie hamiltoniánu díky způsobu, jak byly vygenerovány z jedné vlnové funkce.
- Přesto se může stát, že dojde k tzv. náhodné degeneraci a buďto se podaří ukázat, že reprezentace je reducibilní, anebo nenajdeme všechny vlnové funkce a je třeba najít ještě další lineárně nezávislou generující funkci.
- Náhodná degenerace se vyskytuje, pokud si nevšimneme nějaké symetrie.
- Počet lineárně nezávislých vlnových funkcí je n, což je dimenze ireducibilní reprezentace a je to degenerační faktor hladiny.
- Vlnové funkce se vzájemně na sebe transformují maticemi reprezentace, pokud je ortonormalizujeme, zřejmě tvoří bázi vektorového prostoru, ve kterém jsou prostorové transformace vyjádřeny maticemi reprezentace.
- Množině takovýchto vlnových funkcí říkáme *báze reprezentace*.

- Úvaha o bázích reprezentací nám umožňuje nalézt symetrii a degeneraci energetických hladin.
- Na základě symetrií daného systému nalezneme úplnou sadu operací symetrie hamiltoniánu.
- Poté nalezneme bodovou grupu v tabulkách, která se operacemi symetrie s naší sadou shoduje.
- Jednotlivé ireducibilní reprezentace dané grupy pak odpovídají sadám vlnových funkcí s příslušnou symetrií (jak se na sebe navzájem tranformují při různých operacích symetrie).
- Dimenze ireducibilních reprezentací pak určují degeneraci příslušné hladiny.

Symetrický součin

- Uvažujme dva neinteragující bosony, např. dva fotony, které jsou v totožném mikroskopickém stavu.
- Každý z fotonů má vlnovou funkci rozprostřenou ve svém souřadném systému.
- Hamiltoniány jsou totožné, operace symetrie také.
- Prostor (souřadný systém) dvojice fotonů je zřejmě direktní součin jednotlivých souřadných systémů.
- Operace symetrie dvojice fotonů jsou direktním součinem jednotlivých operací.
- Operace symetrie tvoří grupu, její reprezentace jsou direktním součinem reprezentací jednotlivých fotonů.
- Báze reprezentací dvoufotonového stavu je direktním součinem jednofotonových bází.
- **ALE:** dvoubosonová vlnová funkce musí být symetrická, dvufermionová pak antisymetrická!

Symetrický součin

- Souřadnice fotonu j je $\boldsymbol{r}_j$, bázové funkce reprezentace Γ_G pak $g_m(\boldsymbol{r}_j)$.
- Báze reprezentace $\Gamma_G \otimes \Gamma_G$ je potom $g_m(\boldsymbol{r}_1) g_n(\boldsymbol{r}_2)$
- Fyzikálně relevantní stavy kvůli *permutační symetrii* (která není obsažena v prstorové symetrii, proto ji musíme nad její rámec uvážit) jsou pouze symetrické:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[g_m(\boldsymbol{r}_1) g_n(\boldsymbol{r}_2) + g_m(\boldsymbol{r}_2) g_n(\boldsymbol{r}_1) \right] .$$

- Při uvážení permutační symetrie musíme pro součin reprezentace se sebou samou symetrizovat (jinde to nemá smysl, protože symetrizaci musíme udělat přímo v součinu).
- Definujeme symetrický a antisymetrický direktní součin: $\left[\Gamma_G \otimes \Gamma_G\right]^+ \equiv \Gamma_G^2$, resp. $\left[\Gamma_G \otimes \Gamma_G\right]^-$.
- Pokud je dimenze reprezentace Γ_G rovna 1, je vždy direktní součin báze symetrický, takže $\left[\Gamma_G \otimes \Gamma_G\right]^+ = \Gamma_G \otimes \Gamma_G$ a $\chi_{\Gamma_G^n}(\hat{R}) = \chi^n_{\Gamma_G}(\hat{R})$.

- <u>Pro dimenzi 2:</u> originální matice $\mathbf{M}_R$ pro operaci $\hat{R}$ reprezentace Γ_G je:

$$\begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}.$$

- Bázové funkce jsou g_1 a g_2.
- Potom $\chi_{\Gamma_G}(\hat{R}) = m_{11} + m_{22}$ a dále s mezivýpočtem

$$\begin{aligned} \mathrm{M}_R \mathrm{M}_R = \mathrm{M}_{R^2} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \\ = \begin{pmatrix} m_{11}m_{11} + m_{12}m_{21} & m_{11}m_{12} + m_{12}m_{22} \\ m_{21}m_{11} + m_{22}m_{21} & m_{21}m_{12} + m_{22}m_{22} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

  máme $\chi_{\Gamma_G}(\hat{R}^2) = m_{11}m_{11} + m_{12}m_{21} + m_{21}m_{12} + m_{22}m_{22}$.

- Báze direktního součinu je $\{g_1g_1; g_1g_2; g_2g_1; g_2g_2\}^{\mathrm{T}}$, kde g_1g_2 explicitně znamená $g_1(\boldsymbol{r}_1)g_2(\boldsymbol{r}_2) \neq g_1(\boldsymbol{r}_2)g_2(\boldsymbol{r}_1)$.
- Symetrizovaná báze vznikne transformací: $\{g_1g_1; (g_1g_2 + g_2g_1)/\sqrt{2}; g_2g_2; (g_1g_2 - g_2g_1)/\sqrt{2}\}^{\mathrm{T}}$.

- Provedeme-li transformaci báze, musíme transformovat i matice:

$$\mathsf{M}_R \otimes \mathsf{M}_R =$$

$$= \begin{pmatrix} m_{11}m_{11} & (m_{11}m_{12}+m_{12}m_{11})/\sqrt{2} & m_{12}m_{12} & (m_{11}m_{12}-m_{12}m_{11})/\sqrt{2} \\ \begin{matrix}(m_{11}m_{21}+\\ m_{21}m_{11})/\sqrt{2}\end{matrix} & \begin{matrix}(m_{11}m_{22}+m_{12}m_{21}+\\ m_{21}m_{12}+m_{22}m_{11})/2\end{matrix} & \begin{matrix}(m_{12}m_{22}+\\ m_{22}m_{12})/\sqrt{2}\end{matrix} & \begin{matrix}(m_{11}m_{22}-m_{12}m_{21}+\\ m_{21}m_{12}-m_{22}m_{11})/2\end{matrix} \\ m_{21}m_{21} & (m_{21}m_{22}+m_{22}m_{21})/\sqrt{2} & m_{22}m_{22} & (m_{21}m_{22}-m_{22}m_{21})/\sqrt{2} \\ \begin{matrix}(m_{11}m_{21}-\\ m_{21}m_{11})/\sqrt{2}\end{matrix} & \begin{matrix}(m_{11}m_{22}+m_{12}m_{21}-\\ m_{21}m_{12}-m_{22}m_{11})/2\end{matrix} & \begin{matrix}(m_{12}m_{22}-\\ m_{22}m_{12})/\sqrt{2}\end{matrix} & \begin{matrix}(m_{11}m_{22}-m_{12}m_{21}-\\ m_{21}m_{12}+m_{22}m_{11})/2\end{matrix} \end{pmatrix}.$$

- Poslední řádek a poslední sloupec odpovídají antisymetrickému stavu, symetrizovaná matice je jenom levá horní část 3×3.
- Stopa symetrizované matice:

$$\chi_{\Gamma_G^2}(\hat{R}) = m_{11}m_{11} + m_{22}m_{22} + \frac{1}{2}\left(m_{11}m_{22} + m_{12}m_{21} + m_{21}m_{12} + m_{22}m_{11}\right) =$$
$$= \frac{1}{2}\left[\chi^2_{\Gamma_G}(\hat{R}) + \chi_{\Gamma_G}(\hat{R}^2)\right].$$

- Další vzorce pro vyšší dimenze a mocniny:

$$\dim \Gamma_G = 1: \qquad \chi_{\Gamma_G^n}(\hat{R}) = \left[\chi_{\Gamma_G}(\hat{R})\right]^n$$

$$\dim \Gamma_G = 2: \qquad \chi_{\Gamma_G^n}(\hat{R}) = \frac{1}{2}\left[\chi_{\Gamma_G}(\hat{R})\chi_{\Gamma_G^{n-1}}(\hat{R}) + \chi_{\Gamma_G}(\hat{R}^n)\right]$$

$$\dim \Gamma_G = 3: \qquad \chi_{\Gamma_G^n}(\hat{R}) = \frac{1}{3}\Big\{2\chi_{\Gamma_G}(\hat{R})\chi_{\Gamma_G^{n-1}}(\hat{R}) - \frac{1}{2}\chi_{\Gamma_G^{n-2}}(\hat{R})\left[\chi_{\Gamma_G}(\hat{R})\right]^2 + \\ + \frac{1}{2}\chi_{\Gamma_G}(\hat{R}^2)\chi_{\Gamma_G^{n-2}}(\hat{R}) + \chi_{\Gamma_G}(\hat{R}^n)\Big]$$

$$\vdots$$

- Pro antisymetrický součin zřejmě platí

$$\chi_{[\Gamma_G \otimes \Gamma_G]^-}(\hat{R}) = \chi_{[\Gamma_G \otimes \Gamma_G]}(\hat{R}) - \chi_{\Gamma_G^2}(\hat{R}) \,.$$

Symetrický součin

- Symetrizace součinu podle výše uvedených vztahů platí pro ireducibilní, ale i reducibilní reprezentace.
- Součin je třeba symetrizovat nejenom v případě, že se reprezentace násobí sama se sebou.
- Pokud jsou Γ_α a Γ_β ireducibilní a neekvivalentní, pak zřejmě nová báze bude obsahovat funkce $g_\alpha g_\beta$, kde jsou částice rozlišitelné právě podle stavu α, resp. β, a tudíž nevyžadujeme symetrizaci.
- Pokud ale $\Gamma_A = \Gamma_\alpha \oplus \Gamma_\beta$ a $\Gamma_B = \Gamma_\beta \oplus \Gamma_\gamma$, musíme vzít do úvahy nerozlišitelnost částic ze stavu β.
- Obecně bychom psali součin

$$\Gamma_A \otimes \Gamma_B = (\Gamma_\alpha \oplus \Gamma_\beta) \otimes (\Gamma_\beta \oplus \Gamma_\gamma) = (\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_\beta) \oplus (\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_\gamma) \oplus (\Gamma_\beta \otimes \Gamma_\beta) \oplus (\Gamma_\beta \otimes \Gamma_\gamma)$$

- Symetrizace součinu vyžaduje symetrizaci $\Gamma_\beta \otimes \Gamma_\beta \to \Gamma_\beta^2$:

$$[\Gamma_A \otimes \Gamma_B]^\pm = (\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_\beta) \oplus (\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_\gamma) \oplus (\Gamma_\beta \otimes \Gamma_\gamma) \oplus [\Gamma_\beta \otimes \Gamma_\beta]^\pm$$

Symetrie a vlastní stavy v kvantové mechanice

- Z transformačních vlastností hamiltoniánu je možné určit symetrii a degeneraci vlastních stavů systému.
- Systém elektronů a jader ovšem obsahuje příliš stupňů volnosti, snaha je jejich počet omezit.
- Např. pohyb lehkých elektronů v potenciálu těžkých jader nás opravňuje považovat polohy jader za víceméně pevné a tím separovat stupně volnosti elektronové a jaderné.
- Tato separace se jmenuje Bornova–Oppenhaimerova aproximace.
- Základní myšlenka spočívá v předpokladu $m \ll M$, kde m je hmotnost elektronu a M je typická hmotnost jádra.
- Elektrony a jádra se pohybují ve stejném elektrostatickém potenciálu se stejnými prostorovými variacemi.
- Díky $m \ll M$ jsou vlnové funkce jader více lokalizované než elektronové.

Bornova–Oppenhaimerova aproximace

- Obecnou vlnovou funkci aproximujeme $\Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) \approx \chi^{(j)}(\boldsymbol{R})\varphi^{(e)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R})$, kde $\boldsymbol{r}$ jsou souřadnice elektronů a $\boldsymbol{R}$ jsou souřadnice jader.
- Delokalizované vlnové funkce elektronů určují efektivní přitažlivý potenciál jader s malými prostorovými variacemi, můžeme je považovat za nezávislé na konkrétním stavu elektronového obalu.
- Naopak ostré lokální variace odpudivého potenciálu jader definují jejich rovnovážné polohy, nezávisle na elektronech.
- Díky delokalizaci elektronů a tudíž i malé citlivosti na výchylky jader od rovnovážných poloh můžeme psát $\chi^{(j)}(\boldsymbol{R})\varphi^{(e)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) \approx \chi^{(j)}(\boldsymbol{R})\varphi^{(e)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}_0)$, kde $\boldsymbol{R}_0$ jsou rovnovážné polohy jader.
- K separaci lze dojít i odhadem rychlosti elektronů a jader: podle ekvipartičního teorému $\langle P^2/2M \rangle = \langle p^2/2m \rangle$ a protože $m \ll M$, nutně $v \gg V$.
- Elektrony tedy mnohem rychleji reagují na změnu okolních podmínek — pokud se změní poloha jader, elektrony okamžitě reagují, kdežto fluktuace elektronů zůstávají bez odezvy jader.
- Pochopitelně existují výjimky, kdy Bornovu–Oppenhaimerovu aproximaci nelze použít, např. pro molekuly daleko od základního stavu, vysoce ionizované molekuly, atd.

Obsah kapitoly

- Atomy ve vnějších polích.
- Elektronový obal molekul — metoda MO–LCAO.
- Vibrační stavy molekul.

- Elektrostatický potenciál generovaný atomovým jádrem má úplnou bodovou symetrii, tj. je invariantní vůči všem bodovým operacím.
- Grupa symetrie, která obsahuje všechny bodové operace, se označuje $\mathcal{K}_\mathrm{h}$.
- Index „h“ označuje, že nad rámec rotací (což by odpovídalo grupě SO(3)) grupa obsahuje i zrcadlení.

$\mathcal{K}_\mathrm{h}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{C}_4$	$\hat{C}_4^3$	$\hat{C}_6$	$\hat{C}_6^5$	$\hat{S}_2$	$\hat{S}_3$	$\hat{S}_4$	$\hat{S}_6$	$\hat{\sigma}_\mathrm{h}$	$\hat{\sigma}_\mathrm{v}$	$\hat{\imath}$
Σ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Π	3	−1	0	0	1	1	2	2	−3	−2	−1	0	1	1	−3
Δ	5	1	−1	−1	−1	−1	1	1	5	1	−1	−1	1	1	5
Φ	7	−1	1	1	−1	−1	−1	−1	−7	1	1	−1	1	1	−7

- Elektronové hladiny budou mít symetrii a degeneraci odpovídající jednotlivým reprezentacím.
- Bázové funkce reprezentací jsou sférické funkce $Y_{\ell,m}(\vartheta,\varphi)$, kde $\ell = 0$ pro reprezentaci Σ (orbital S), $\ell = 1$ pro reprezentaci Π (orbital P), atd.

Atomy ve vnějších polích

- V přítomnosti vnějšího pole dochází k sejmutí degenerace.
- Štěpení hladin ve vnějším poli je dáno symetrií (degenerace a symetrie výsledných stavů) a silou interakce s polem (velikost posuvu energie).
- Orbitaly S zřejmě jenom posouvají svoji energii.
- Degenerované orbitaly mohou o degenraci částečně nebo úplně přijít.

Příklad: Určete efekt statického elektrického pole na orbitaly atomu dusíku.

- Elektrické pole zorientujeme ve směru osy z a určíme grupu symetrie podle transformačních vlastností potenciálu, který je rostoucí funkce souřadnice z, jinak je konstantní.
- Potenciál (hamiltonián) lze libovolně rotovat kolem osy z, lze provádět zrcadlení přes všechny roviny obsahující osu z.
- Nelze ale provést inverzi ani rotaci kolem jiné osy.
- Odpovídající grupa symetrie je $\mathcal{C}_{\infty \mathrm{v}}$.
- $2\ell + 1$ vlnových funkcí tvořící bázi reprezentace v grupě $\mathcal{K}_{\mathrm{H}}$ tvoří bázi stejné reprezentace i v libovolné jiné grupě.
- To z toho důvodu, že grupa $\mathcal{K}_{\mathrm{h}}$ obsahuje *všechny* bodové operace symetrie a množina $2\ell + 1$ bázových funkcí je vůči těmto operacím uzavřená.
- Libovolná jiná grupa neobsahuje žádné operace symetrie navíc (má tedy nižší symetrii než $\mathcal{K}_{\mathrm{h}}$), a tedy i v této grupě je uvažovaná množina funkcí uzavřená vůči libovolné operaci symetrie.
- Tj. pro každou operaci symetrie existuje matice nad množinou bázových funkcí, která vektor funkcí transformuje, tyto matice tvoří reprezentaci dané grupy.
- Ireducibilní reprezentace např. Π z grupy $\mathcal{K}_{\mathrm{h}}$ je jistě reprezentací i jiné grupy (označíme ji Γ_{P}), ale *není nutně ireducibilní*.
- Sejmutí degenerace orbitalu získáme rozkladem jeho reprezentace z grupy $\mathcal{K}_{\mathrm{h}}$ do ireducibilních reprezentací nové grupy $\mathcal{C}_{\infty \mathrm{v}}$.

- Atomové číslo dusíku je 7, obsazené orbitaly jsou $1s^2 2s^2 2p^3$.
- Do tabulky pro grupu $\mathcal{C}_{\infty v}$ zapíšeme reprezentace Γ_S a Γ_P (Σ a Π grupy $\mathcal{K}_h$) a doplníme charaktery.
- Následně provedeme rozklad do ireducibilních reprezentací.

$\mathcal{C}_{\infty v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_\infty(\phi)$	$2\hat{C}_\infty(2\phi)$	$\cdots$	$\infty\hat{\sigma}_v$	
A_1 (Σ^+)	1	1	1	$\cdots$	1	
A_2 (Σ^-)	1	1	1	$\cdots$	-1	
E_1 (Π)	2	$2\cos\phi$	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0	
E_2 (Δ)	2	$2\cos 2\phi$	$2\cos 4\phi$	$\cdots$	0	
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	
E_n	2	$2\cos n\phi$	$2\cos 2n\phi$	$\cdots$	0	
Γ_S	1	1	1	$\cdots$	1	Σ^+
Γ_P	3	$1+2\cos\phi$	$1+2\cos 2\phi$	$\cdots$	1	$\Sigma^+ \oplus \Pi$

- Hladiny P se štěpí na jedenkrát a dvakrát degenerovanou hladinu se symetriemi Σ^+ a Π.
- Pohledem do bázových funkcí v tabulce zjistíme, že v elektrickém poli se odštěpí orbital P_z, orbitaly P_x a P_y zůstanou degenerované.

Příklad: Určete efekt statického magnetického pole na orbitaly atomu dusíku.

- Symetrie magnetického pole by měla odpovídat opět lineární grupě, protože jej lze otáčet libovolně okolo osy z.
- Magnetické pole je sice invariantní vůči inverzi, a mělo by tudíž patřit do grupy $\mathcal{D}_{\infty \mathrm{h}}$, ale nemá vedlejší osy rotace (v rovině xy), takže musí patřit do prostorové grupy $\mathcal{C}_{\infty \mathrm{v}}$.
- Výsledek výpočtu se tedy nebude lišit od předchozího příkladu, tedy orbital P se štěpí na dvě hladiny.
- Ve skutečnosti ale víme, že Zeemanův jev rozštěpí P orbital na triplet: prostorové grupy evidentně někde zachovávají degeneraci, zatímco ta je ve skutečnosti sejmuta narušením jiné než prostorové symetrie.
- V případě magnetického pole se občas stane, že se skryje narušení časoprostorové symetrie: prostorové grupy jsou invariantní vůči inverzi času, magnetické pole ne (proud v proudové smyčce při otočení časové osy teče opačně a generuje tedy opačné pole).
- Pro úplně správný výpočet je třeba použít relevantní *magnetické* grupy.
- Nedostatečnost prostorových grup byla vidět i na tom, že zatímco inverze je operací symetrie, rotace o 180° kolem vedlejší osy ne — tomu přesně neodpovídá žádná prostorová grupa.

Příklad: Určete, jak se změní degenerace hladin atomu chromu, který substituuje uhlík v diamantu.

- Diamantová krystalická mřížka má operace symetrie, tvořící grupu $\mathcal{T}_\mathrm{d}$.
- Chrom má atomové číslo 24 a elektronovou konfiguraci $[\mathrm{Ar}]3\mathrm{d}^5 4\mathrm{s}^1$. Zajímáme se tedy o štěpení orbitalů S, P a D v krystalovém poli diamantové mříže.
- Výsledky jsou v tabulce níže.

$\mathcal{T}_\mathrm{d}$	$\hat{E}$	$8\hat{C}_3$	$6\hat{\sigma}_\mathrm{d}$	$6\hat{S}_4$	$3\hat{C}_2$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	-1	1	
E	2	-1	0	0	2	
T_1	3	0	-1	1	-1	
T_2	3	0	1	-1	-1	
Γ_S	1	1	1	1	1	A_1
Γ_P	3	0	1	-1	-1	T_2
Γ_D	5	-1	1	-1	1	$\mathrm{E} \oplus \mathrm{T}_2$

- Orbitaly S a P zůstávají degenerované, orbital D se rozštěpí na dva.
- Otázkou zde je, jak se změní energetické spektrum hladin: zatímco zpola zaplněná hladina 3d má kvůli spin-orbitální interakci energii nižší než 4s a další elektron na 3d hladinu má energii výše než 4s stav, pořadí hladin se může změnit po vložení do krystalového pole.
- Konkrétní energie hladin bychom museli určit kvantově-mechanickým výpočtem, kdy z kulových funkcí $Y_{2,m}$ sestrojíme báze reprezentací E a T_2, vynásobíme radiální částí pro stav $n = 3$ a spočteme střední hodnotu hamiltoniánu.

Příklad: Určete, jak se štěpí hladiny atomu vanadu v CdSe.

- CdSe je polovodič typu II–VI s hexagonální krystalickou mřížkou (struktura wurtzitu). Grupa symetrie je $\mathcal{C}_{6v}$.
- Elektronová struktura vanadu je [Ar]$3d^3 4s^2$ a nahrazuje atomy kadmia s oxidačním číslem $+2$.

$\mathcal{C}_{6v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_6$	$2\hat{C}_3$	$\hat{C}_2$	$3\hat{\sigma}_v$	$3\hat{\sigma}_d$	
A_1	1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	-1	1	
E_1	2	1	-1	-2	0	0	
E_2	2	-1	-1	2	0	0	
Γ_S	1	1	1	1	1	1	A_1
Γ_P	3	2	0	-1	1	1	$A_1 \oplus E_1$
Γ_D	5	1	-1	1	1	1	$A_1 \oplus E_1 \oplus E_2$

- V důsledku silné anizotropie krystalu dochází ke štěpení orbitalů P na dvě hladiny a orbitalů D na tři hladiny.
- V důsledku toho bude docházet k optickým přechodům mezi hladinami S $\leftrightarrow$ P na dvou blízkých energiích a přeskoky mezi hladinami P $\leftrightarrow$ D hypoteticky až na 6 různých energiích, zatímco přechody v neporušeném atomu byly vždy degenerované.
- Dodatečné výběrové pravidlo podle magnetického kvantového čísla zredukuje počet povolených přechodů na menší číslo (bude ukázáno v další kapitole).

Metoda MO–LCAO

- Molekula: seskupení atomů s částečným překryvem elektronových vlnových funkcí.
- Vnitřní slupky elektronových obalů lokalizované na mateřských atomech.
- Valenční elektrony mohou tunelovat mezi jednotlivými atomy skrz bariéru — nejedná se o volný pohyb.
- Elektrony delokalizované mezi atomy, vlnová funkce je přibližně lineární kombinací atomových orbitalů:

$$\Psi_\alpha = \sum_{jn\ell m} c_{\alpha,jn\ell m}\psi_{jn\ell m}\,.$$

  MO–LCAO: Molecular Orbital — Linear Combination of Atomic Orbitals
- $\psi_{jn\ell m}$: vlnová funkce elektronu u j-tého atomu ve stavu $(n\ell m)$.
- Ψ_α: vlnová funkce elektronu v α-tém molekulárním orbitalu.

Metoda MO–LCAO

- Hledáme vlastní stavy hamiltoniánu, které jsou lineární kombinací atomových vlnových funkcí.
- Zřejmě máme bázové funkce $\psi_{jn\ell m}$ a hamiltonián molekuly, který má symetrii danou tvarem molekuly.
- Pro vektor bázových funkcí sestrojíme tranformační matice.
- Množina bázových funkcí musí být k operacím symetrie nutně uzavřená, jelikož definuje úplný systém funkcí.
- Transformační matice tvoří reprezentaci Γ_{AO} grupy symetrie hamiltoniánu.
- Jednotlivé ireducibilní reprezentace z rozkladu Γ_{AO} definují degeneraci, ale i symetrii molekulových orbitalů.
- Z praktickýc důvodů nebudeme uvažovat úplný systém jednoatomových vlnových funkcí včetně kontinua, ale vezmeme do úvahy pouze vázané stavy v požadovaném intervalu energií.
- Částice těžko může tunelovat do stavu s vyšší energií: tam může zůstat jenom po dobu danou relacemi neurčitosti $\Delta t \approx \hbar/2\Delta E$.
- Toto tunelování lze zanedbat, pokud doba života elektronu na vyšší hladině je mnohem kratší než tunelovací doba: $\Delta t \ll 1/w$, kde w je rychlost tunelování (tunneling rate).
$$\Delta E \gg \hbar w/2$$
- $\Delta E > 1\,\mathrm{eV}$ je obvykle dostačující.

Metoda MO–LCAO

- Zjistit z dimenzí reprezentací degeneraci hladin je jenom dílčí úloha.
- Pro kvantově-mechanický výpočet by se nám hodily i bázové funkce reprezentací: konkrétní tvar orbitalů.
- Lze je najít postupně tím, že budeme „nastřelovat“ funkci $|f\rangle$ do vzorce

$$\left|g_n^\Gamma\right\rangle = \frac{\ell_\Gamma}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_\Gamma^*(\hat{R}) \hat{O}_R |f\rangle \,,$$

  kde g_n^Γ je n-tá vlnová funkce molekulového orbitalu se symetrií Γ.
- Víme, že kdyby $|f\rangle$ byla bázová funkce reprezentace Γ, operace $\hat{O}_R|f\rangle$ funkci převede na lineární kombinaci jiných bázových funkcí téže reprezentace. Tato lineární kombinace je daná příslušnou transformační maticí.
- Nechť $|f\rangle$ je bázovou funkcí reprezentace Γ'. Pak budeme uvažovat úplnou sadu bázových funkcí této reprezentace $|i\rangle$ a můžeme napsat:

$$\left|g_n^\Gamma\right\rangle = \frac{\ell_\Gamma}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_\Gamma^*(\hat{R}) \hat{O}_R |f\rangle = \frac{\ell_\Gamma}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_\Gamma^*(\hat{R}) \sum_{ij} |i\rangle \overbrace{\langle i|\hat{O}_R|j\rangle}^{\left(\mathbf{M}_R^{\Gamma'}\right)_{ij}} \langle j|f\rangle$$

- Dále si uvědomme

$$\chi^*_\Gamma(\hat{R}) = \sum_k \left(\mathbf{M}^\Gamma_R\right)^*_{kk}$$

- Dosadíme:

$$\left|g^\Gamma_n\right\rangle = \frac{\ell_\Gamma}{h} \sum_k \sum_{ij} |i\rangle\langle j|f\rangle \sum_{\hat{R}} \left(\mathbf{M}^\Gamma_R\right)^*_{kk} \left(\mathbf{M}^{\Gamma'}_R\right)_{ij}$$

- Poslední suma je ale známá z Velkého teorému ortogonality: je nulová pro $\Gamma' \neq \Gamma$, výsledek sčítání bude tedy nula, pokud „nástřelová“ funkce je plě disjunktní s bázovými funkcemi reprezentace Γ.
- Je-li ale $\Gamma' = \Gamma$, bude poslední suma rovna h/ℓ_Γ, pokud $k = i = j$, jinak bude nula. Zřejmě tedy:

$$\left|g^\Gamma_n\right\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|f\rangle \, .$$

- Vzorec tedy provádí projekci „nástřelové“ funkce na bázi dané reprezentace Γ.

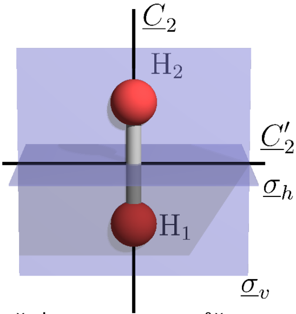
Metoda MO–LCAO

- V tento moment ale ještě není vyhráno: máme sice symetrizované vlnové funkce, ale lineární kombinace funkcí se stejnou symetrií také tvoří bázi reprezentace.
- Skutečné vlnové funkce molekulových orbitalů hledáme jako lineární kombinace:

$$|\Psi_{\alpha}^{\Gamma}\rangle = \sum_{n} \lambda_{\alpha,n} |\psi_{n}^{\Gamma}\rangle \, ,$$

  kde $\lambda_{\alpha,n}$ je variační koeficient pro kvantově-mechanickou variační metodu.
- Symetrizace sice není schopna přímo určit tvar orbitalů, ale z energetikých poměrů můžeme leccos odhadnout a výsledek umožňuje vyloučit většinu z variačních koeficientů oproti výpočtu s naprosto obecnou lineární kombinací všech orbitalů.

Příklad: Najděte molekulární orbitaly vodíku H_2**.**



- Molekula má dva elektrony, které budou ve (spinově degenerovaném) základním stavu molekuly. Stačí tedy najít jenom základní stav.
- Základní stav bude lineární kombinací atomových orbitalů s nejnižší energií.
- 1s orbital má energii -13,6 eV, excitovaný stav 2s má energii -3,4 eV.
- Do úvahy bereme stavy 1s(1) a 1s(2) od atomů 1 a 2.
  - Atomy jsou sice nerozlišitelné, ale když zafixujeme souřadnou soustavu, můžeme je formálně rozlišovat.
  - Grupa symetrie je lineární, díky přítomnosti inverze je to $\mathcal{D}_{\infty h}$.
  - Operace symetrie transformují orbitaly podle tabulky:

$\mathcal{D}_{\infty h}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_\infty^\alpha$	$\cdots$	$\infty\hat{\sigma}_v$	$\hat{\imath}$	$2\hat{S}_\infty^\alpha$	$\cdots$	$\infty\hat{C}'_2$
$\hat{O}_R 1S(1)$	1S(1)	1S(1)	1S(1)	1S(1)	1S(2)	1S(2)	1S(2)	1S(2)
$\hat{O}_R 1S(2)$	1S(2)	1S(2)	1S(2)	1S(2)	1S(1)	1S(1)	1S(1)	1S(1)

  - Explicitně můžeme sestrojit transformační matice ve zvolené bázi pro skupinu operací nalevo a napravo:

$$\mathbf{M}_{\text{nalevo}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{M}_{\text{napravo}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

- Tabulka charakterů s relevantními ireducibilními reprezentacemi:

$\mathcal{D}_{\infty h}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_\infty^\alpha$	$\cdots$	$\infty\hat{\sigma}_v$	$\hat{\imath}$	$2\hat{S}_\infty^\alpha$	$\cdots$	$\infty\hat{C}_2'$
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1	1	1
Σ_u^+	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_{AO}	2	2	2	2	0	0	0	0

- Jasně tedy $\Gamma_{AO} = \Sigma_g^+ \oplus \Sigma_u^+$.
- Dosazením do vzorce a vypořádáním se s nekonečny dostáváme vlnové funkce:

$$\Psi_1^{\Sigma_g^+} = \frac{1s(1) + 1s(2)}{\sqrt{2}}$$
$$\Psi_2^{\Sigma_u^+} = \frac{1s(1) - 1s(2)}{\sqrt{2}}$$

- Základní a excitovaný stav nedokážeme rozlišit na úrovni teorie symetrie.
- Musíme znát explicitně hamiltonián:

$$H = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{1}{2|\boldsymbol{r}_0|} \overbrace{-\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0|} - \frac{1}{|\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}_0|}}^{-8\pi\varepsilon_0 V_e/e^2}\right] = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_0|} - 2V_e$$

- Poloha elektronu je $\boldsymbol{r}$ a poloha jádra vodíku 1 je $\boldsymbol{r}_0$; těžiště leží v počátku.

- Odhad energie orbitalu provedeme výpočtem

$$E_\Psi = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

$$\Psi = [1s(1) \pm 1s(2)]/\sqrt{2}$$

$$E_\Psi = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 |\boldsymbol{r}_0|} - \left[\langle 1s(1)|V_\mathrm{e}|1s(1)\rangle + \langle 1s(2)|V_\mathrm{e}|1s(2)\rangle \pm 2\mathrm{Re}\,\langle 1s(1)|V_\mathrm{e}|1s(2)\rangle \right]$$

- První člen kladný (odpudivá síla jader).
- První a druhý člen v závorce celkem záporné — přitažlivá síla elektronů k mateřským jádrům.
- Třetí člen v závorce záporný nebo kladný dle znaménka $\pm$: překryvový integrál $\langle 1s(1)|V_\mathrm{e}|1s(2)\rangle > 0$.
- Symetrická kombinace Ψ_1 vazebná, minimum energie.
- Variací $|\boldsymbol{r}_0|$ lze najít minimum E_Ψ pro $r_0 = 2a_\mathrm{B}$.
- Do báze vlnových funkcí je možné zahrnout i stavy 2s a 2p, ty jsou ale od 1s stavů separované energií $\approx$10 eV, od 3s stavu pak o 1,9 eV.
- Vznikne nová série stavů, které se nemísí s 1s stavy, ale tvoří 2. až 9. excitovaný stav.

$\mathcal{D}_{\infty h}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_{\infty}^{\alpha}$	$\cdots$	$\infty\hat{\sigma}_v$	$\hat{\imath}$	$2\hat{S}_{\infty}^{\alpha}$	$\cdots$	$\infty\hat{C}_2'$
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1	1	1
Σ_u^+	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Π_g	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	2	$-2\cos\phi$	$\cdots$	0
Π_u	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	-2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0
Γ_{AO}	10	$6+4\cos\phi$	$\cdots$	6	0	0	0	0

- Rozklad $\Gamma_{AO} = 3\Sigma_g^+ \oplus \Sigma_u^+ \oplus \Pi_g \oplus \Pi_u$.
- Symetrizované vlnové funkce:

$$
\begin{aligned}
g_1^{\Sigma_g^+} &= [1s(1) + 1s(2)]/\sqrt{2} & \qquad g_4^{\Sigma_u^+} &= [1s(1) - 1s(2)]/\sqrt{2} \\
g_2^{\Sigma_g^+} &= [2s(1) + 2s(2)]/\sqrt{2} & \qquad g_5^{\Sigma_u^+} &= [2s(1) - 2s(2)]/\sqrt{2} \\
g_3^{\Sigma_g^+} &= [2p_z(1) - 2p_z(2)]/\sqrt{2} & \qquad g_6^{\Sigma_u^+} &= [2p_z(1) + 2p_z(2)]/\sqrt{2} \\
g_7^{\Pi_g} &= [2p_x(1) - 2p_x(2)]/\sqrt{2} & \qquad g_9^{\Pi_u} &= [2p_x(1) + 2p_x(2)]/\sqrt{2} \\
g_8^{\Pi_g} &= [2p_y(1) - 2p_y(2)]/\sqrt{2} & \qquad g_{10}^{\Pi_u} &= [2p_y(1) + 2p_y(2)]/\sqrt{2}
\end{aligned}
$$

- Za pozornost stojí fakt, že orbitaly 1s a 2s mají v lineárních kombinacích v symetrických vlnových funkcích (g) znaménko +, kdežto orbitaly 2p mají znaménko opačné, protože jsou samy o sobě antisymetrické.

- Výsledné molekulové orbitaly jsou pak lineární kombinace bázových funkcí se stejnou symetrií.
- Z důvodu velkého rozdílu v energiích ale zřejmě elektron nebude tunelovat mezi stavy 1s a 2s, resp. 2p.
- Nejnižší hladiny tedy zůstávají jako v předchozím příkladu:

$$\Psi_1^{\Sigma_g^+}(s) = g_1^{\Sigma_g^+}(s) \qquad \Psi_2^{\Sigma_u^+}(s) = g_4^{\Sigma_u^+}(s)$$

- Další stavy ale umožňují tunelování mezi stavy 2s a 2p a dochází tak k hybridizaci (která ale ve skutečnosti bude potlačená kvůli štěpení 2s a 2p stavů spin-orbitální interakcí, kterou jsme zde neuvažovali):

$$\begin{aligned}\Psi_3^{\Sigma_g^+}(sp) &= \lambda_{3,2} g_2^{\Sigma_g^+}(s) + \lambda_{3,3} g_3^{\Sigma_g^+}(p) \qquad & \Psi_5^{\Sigma_u^+}(sp) &= \lambda_{5,5} g_5^{\Sigma_u^+}(s) + \lambda_{5,6} g_6^{\Sigma_u^+}(p)\\ \Psi_4^{\Sigma_g^+}(sp) &= \lambda_{4,2} g_2^{\Sigma_g^+}(s) + \lambda_{4,3} g_3^{\Sigma_g^+}(p) \qquad & \Psi_6^{\Sigma_u^+}(sp) &= \lambda_{6,5} g_5^{\Sigma_u^+}(s) + \lambda_{6,6} g_6^{\Sigma_u^+}(p)\end{aligned}$$

- Nakonec Π stavy mají čistě p-symetrii, mohou být lineárně, kruhově, elipticky polarizované v závislosti na koeficientech λ:

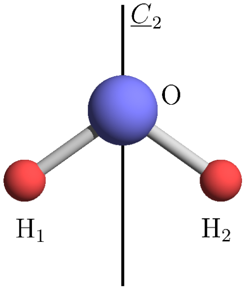
$$\begin{aligned}\Psi_7^{\Pi_g}(p) &= \lambda_{7,7} g_7^{\Pi_g}(p) + \lambda_{7,8} g_8^{\Pi_g}(p) \qquad & \Psi_9^{\Pi_u}(p) &= \lambda_{9,9} g_9^{\Pi_u}(p) + \lambda_{9,10} g_{10}^{\Pi_u}(p)\\ \Psi_8^{\Pi_g}(p) &= \lambda_{8,7} g_7^{\Pi_g}(p) + \lambda_{8,8} g_8^{\Pi_g}(p) \qquad & \Psi_{10}^{\Pi_u}(p) &= \lambda_{10,9} g_9^{\Pi_u}(p) + \lambda_{10,10} g_{10}^{\Pi_u}(p)\end{aligned}$$

Příklad: Najděte molekulové orbitaly molekuly vody

- Grupa symetrie $\mathcal{C}_{2v}$, v molekule 8 elektronů.
- Energie hladin:

1s(O)	$-81,6\,\mathrm{eV}$
2s(O),2p(O)	$-20,4\,\mathrm{eV}$
1s(H)	$-13,6\,\mathrm{eV}$
3s(O),3p(O)	$-9,1\,\mathrm{eV}$
2s(H),2p(H)	$-3,4\,\mathrm{eV}$

- Obsazené hladiny v základním stavu 1s, 2s, 2p kyslíku (při obsazování bereme do úvahy spinovou degeneraci).



- Do výpočtu zahrneme i 1s stavy vodíku, které tvoří nejbližší excitované stavy.
- Sestrojíme opět reprezentaci Γ_{AO} a určíme charaktery:

$\mathcal{C}_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_{xz}$	σ_{yz}
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
Γ_{AO}	7	1	5	3

- Rozklad do ireducibilních reprezentací $\Gamma_{AO} = 4A_1 \oplus 2B_1 \oplus B_2$.

- Při sestrojování orbitalů ze symetrizovaných (bázových) funkcí musíme vzít do úvahy možnost/nemožnost mísení stavů s ohledem na energii orbitalů.
- Může docházet k hybridizaci pouze 2s a 2p stavů kyslíku, ostatní stavy se nemísí.
- Dokonce ani nedochází k mísení $2p_x$ a $2p_y$ stavů kvůli chybějící symetrii $\hat{C}_4$: p_x a p_y orbitaly mají různé energie.

$$
\begin{aligned}
\Psi_1^{A_1} &= 1s(O) \\
\Psi_2^{A_1} &= \lambda_{2,2} 2s(O) + \lambda_{2,3} 2p_z(O) \\
\Psi_3^{A_1} &= \lambda_{3,2} 2s(O) + \lambda_{3,3} 2p_z(O) \\
\Psi_4^{A_1} &= [1s(H_1) + 1s(H_2)]/\sqrt{2} \\
\Psi_5^{B_1} &= 2p_x(O) \\
\Psi_6^{B_1} &= [1s(H_1) - 1s(H_2)]/\sqrt{2} \\
\Psi_7^{B_2} &= 2p_y(O)
\end{aligned}
$$

- Orbitalů je jenom 7, ale po započtení spinové degenerace se do nich vejde 14 elektronů.
- Energie orbitalů jsou primárně dané energiemi atomových orbitalů, interakční energie je pak korekce.
- Pořadí od nejnižší energie bude zhruba $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_5, \Psi_7, \Psi_4, \Psi_6$, obsazených je pět nejnižších.

Vibrační stavy molekul

- Energetické spektrum atomových jader vyplývá z jejich pohybu v potenciálu vazebných elektronů.
- Každé jádro má tři stupně volnosti.
- Na molekulu s N jádry připadá $3N$ stupňů volnosti.
- 3 stupně volnosti připadají na translační pohyb těžiště.
- 3 stupně volnosti připadají na rotační pohyb molekuly. U lineární molekuly jsou to jenom 2 stupně volnosti.
- Zbytek $3N - 6(5)$ stupňů volnosti připadá na vibrace.
- Každý ze stupňů volnosti je reprezentován *vázaným* jednotkovým vektorem v jednom ze směrů kartézského systému souřadnic.

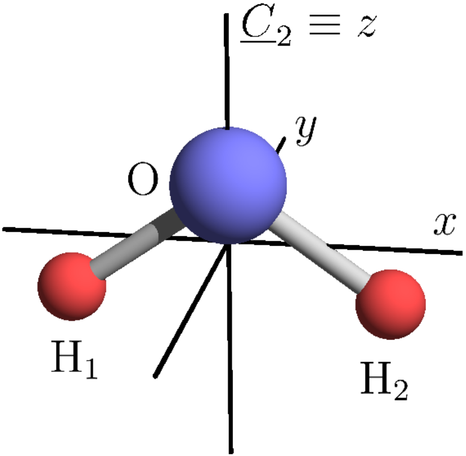
Vibrační stavy molekul

- Všechny stupně volnosti, resp. vázané vektory, které je reprezentují, tvoří bázi vektorového stavového prostoru, ve kterém se v prvním řádu teorie poruch molekula pohybuje.
- Báze je uzavřená vůči všem operacím symetrie hamiltoniánu.
- Každou operaci symetrie nad touto bází můžeme napsat jako matici.
- Množinu těchto transformačních matic označíme Γ_{3N} a nazveme ji reprezentací všech stupňů volnosti, jelikož je to repezentace grupy symetrie hamiltoniánu.
- Lineární kombinace bázových vektorů, které představují pohyb molekuly jako celku v hlavních směrech, se jistě tranformují operacemi symetrie mezi sebou navzájem: transformační matice pak tvoří reprezentaci Γ_{trans}.
- Lineární kombinace báze, tvořící rotační pohyb, jistě tvoří bázi reprezentace Γ_{rot} rotačního pohybu molekuly.
- Zbytek stupňů volnosti tvoří bázi reprezentace vibračního pohybu Γ_{vib}.
- Platí $\Gamma_{\mathrm{trans}} \oplus \Gamma_{\mathrm{rot}} \oplus \Gamma_{\mathrm{vib}} = \Gamma_{3N}$.

Příklad: Nalezněte vibrační stavy molekuly vody

- Postup: sestrojení reprezentací Γ_{trans}, Γ_{rot} a Γ_{3N}, odečtením získáme charaktery reprezentace Γ_{vib}.
- Reprezentaci rozložíme na direktní součet ireducibilních reprezentací dané grupy symetrie hamiltoniánu, každá z reprezentací představuje jeden vibrační mod s degenerací podle dimenze reprezentace.
- Reprezentaci Γ_{trans} získáme jako transformační matice trojvektoru $(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{z})$ (složky jsou jednotkové vektory v příslušných směrech).
- Reprezentaci Γ_{rot} sestrojíme z tranformačních matic pro trojvektor jednotkových vektorů momentu hybnosti $(\boldsymbol{L}_x, \boldsymbol{L}_y, \boldsymbol{L}_z)$.
- Alternativou je vektor jednotkových vektorů magnetické indukce $(\boldsymbol{B}_x, \boldsymbol{B}_y, \boldsymbol{B}_z)$, jejíž transformační vlastnosti známe (ta je generovaná proudovou smyčkou, neboli rotací náboje a je tedy spjata s momentem hybnosti).
- Reprezentace Γ_{3N} je množina transforamčních matic *vázaných* jednotkových vektorů pro jednotlivé stupně volnosti.

- Molekula je ve tvaru bumerangu.
- Dvojčetná osa prochází atomem kyslíku.
- Grupa symetrie $\mathcal{C}_{2\mathrm{v}}$.
- Souřadný systém orientujeme tak, aby molekula ležela v rovině xz.



- **Reprezentace Γ_{trans}**
- $\hat{E}$: Jednotková matice dimenze 3 (translační pohyb má 3 stupně volnosti), charakter 3.
- $\hat{C}_2$:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{x} &\to -\boldsymbol{x} \\ \boldsymbol{y} &\to -\boldsymbol{y} \\ \boldsymbol{z} &\to +\boldsymbol{z} \end{aligned} \qquad \mathbf{M}_{C_2} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & +1 \end{pmatrix}$$

  Charakter -1.
- $\hat{\sigma}_{xz}$:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{x} &\to +\boldsymbol{x} \\ \boldsymbol{y} &\to -\boldsymbol{y} \\ \boldsymbol{z} &\to +\boldsymbol{z} \end{aligned} \qquad \mathbf{M}_{\sigma_{xz}} = \begin{pmatrix} +1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & +1 \end{pmatrix}$$

  Charakter $+1$.
- $\hat{\sigma}_{yz}$:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{x} &\to -\boldsymbol{x} \\ \boldsymbol{y} &\to +\boldsymbol{y} \\ \boldsymbol{z} &\to +\boldsymbol{z} \end{aligned} \qquad \mathbf{M}_{\sigma_{yz}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & +1 & 0 \\ 0 & 0 & +1 \end{pmatrix}$$

  Charakter $+1$.

- **Reprezentace Γ_{rot}**
- $\hat{E}$: Jednotková matice dim. 3 (rotační pohyb má 3 stupně volnosti), charakter 3.
- $\hat{C}_2$:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{B}_x &\to -\boldsymbol{B}_x \\ \boldsymbol{B}_y &\to -\boldsymbol{B}_y \\ \boldsymbol{B}_z &\to +\boldsymbol{B}_z \end{aligned} \qquad \mathbf{M}_{C_2} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & +1 \end{pmatrix}$$

  Charakter -1.
- $\hat{\sigma}_{xz}$:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{B}_x &\to -\boldsymbol{B}_x \\ \boldsymbol{B}_y &\to +\boldsymbol{B}_y \\ \boldsymbol{B}_z &\to -\boldsymbol{B}_z \end{aligned} \qquad \mathbf{M}_{\sigma_{xz}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & +1 & 0 \\ 0 & 0 & +- \end{pmatrix}$$

  Charakter -1.
- $\hat{\sigma}_{yz}$:

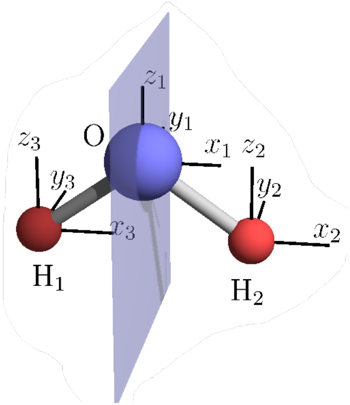
$$\begin{aligned} \boldsymbol{B}_x &\to +\boldsymbol{B}_x \\ \boldsymbol{B}_y &\to -\boldsymbol{B}_y \\ \boldsymbol{B}_z &\to -\boldsymbol{B}_z \end{aligned} \qquad \mathbf{M}_{\sigma_{yz}} = \begin{pmatrix} +1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

  Charakter -1.

- **Reprezentace Γ_{3N}**
- Jako příklad vezmene operaci $\hat{\sigma}_{yz}$.

$$
\begin{array}{ll}
\boldsymbol{x}(\mathrm{H}_1) \leftrightarrow -\boldsymbol{x}(\mathrm{H}_2) & \boldsymbol{x}(\mathrm{O}) \rightarrow -\boldsymbol{x}(\mathrm{O}) \\
\boldsymbol{y}(\mathrm{H}_1) \leftrightarrow +\boldsymbol{y}(\mathrm{H}_2) & \boldsymbol{y}(\mathrm{O}) \rightarrow +\boldsymbol{y}(\mathrm{O}) \\
\boldsymbol{z}(\mathrm{H}_1) \leftrightarrow +\boldsymbol{z}(\mathrm{H}_2) & \boldsymbol{z}(\mathrm{O}) \rightarrow +\boldsymbol{z}(\mathrm{O})
\end{array}
$$

- Protože chceme určit pouze charakter dané operace v reprezentaci Γ_{3N}, potřebujeme sečíst stopu transformační matice, do které nepřispívají mimodiagonální prvky.
- Sečteme tedy pouze ta zobrazení, která provedou projekci stupňů volnosti na sebe samé: ale včetně počátku vázaného vektoru!
- Do charakteru tedy přispívají pouze ty stupně volnosti, jejichž mateřský atom se při operaci symetrie nehýbá z místa.
- Do charakteru operace $\hat{\sigma}_{yz}$ tedy přispívá pouze kyslík, charakter vyjde jako 1.



- **Reprezentace Γ_{3N}**
- Jako příklad vezmene operaci $\hat{\sigma}_{yz}$.

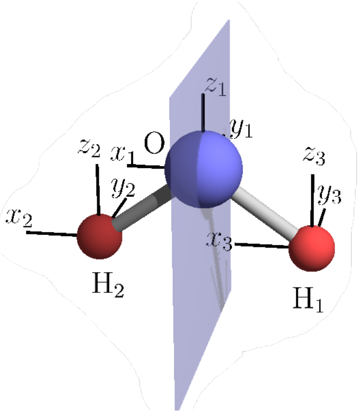
$$
\begin{array}{ll}
\boldsymbol{x}(\mathrm{H}_1) \leftrightarrow -\boldsymbol{x}(\mathrm{H}_2) & \boldsymbol{x}(\mathrm{O}) \rightarrow -\boldsymbol{x}(\mathrm{O}) \\
\boldsymbol{y}(\mathrm{H}_1) \leftrightarrow +\boldsymbol{y}(\mathrm{H}_2) & \boldsymbol{y}(\mathrm{O}) \rightarrow +\boldsymbol{y}(\mathrm{O}) \\
\boldsymbol{z}(\mathrm{H}_1) \leftrightarrow +\boldsymbol{z}(\mathrm{H}_2) & \boldsymbol{z}(\mathrm{O}) \rightarrow +\boldsymbol{z}(\mathrm{O})
\end{array}
$$

- Protože chceme určit pouze charakter dané operace v reprezentaci Γ_{3N}, potřebujeme sečíst stopu transformační matice, do které nepřispívají mimodiagonální prvky.
- Sečteme tedy pouze ta zobrazení, která provedou projekci stupňů volnosti na sebe samé: ale včetně počátku vázaného vektoru!
- Do charakteru tedy přispívají pouze ty stupně volnosti, jejichž mateřský atom se při operaci symetrie nehýbá z místa.
- Do charakteru operace $\hat{\sigma}_{yz}$ tedy přispívá pouze kyslík, charakter vyjde jako 1.

- **Reprezentace Γ_{3N}**
- Jako příklad vezmene operaci $\hat{\sigma}_{yz}$.

$$
\begin{array}{ll}
\boldsymbol{x}(H_1) \leftrightarrow -\boldsymbol{x}(H_2) & \boldsymbol{x}(O) \rightarrow -\boldsymbol{x}(O) \\
\boldsymbol{y}(H_1) \leftrightarrow +\boldsymbol{y}(H_2) & \boldsymbol{y}(O) \rightarrow +\boldsymbol{y}(O) \\
\boldsymbol{z}(H_1) \leftrightarrow +\boldsymbol{z}(H_2) & \boldsymbol{z}(O) \rightarrow +\boldsymbol{z}(O)
\end{array}
$$

- Protože chceme určit pouze charakter dané operace v reprezentaci Γ_{3N}, potřebujeme sečíst stopu transformační matice, do které nepřispívají mimodiagonální prvky.
- Sečteme tedy pouze ta zobrazení, která provedou projekci stupňů volnosti na sebe samé: ale včetně počátku vázaného vektoru!
- Do charakteru tedy přispívají pouze ty stupně volnosti, jejichž mateřský atom se při operaci symetrie nehýbá z místa.
- Do charakteru operace $\hat{\sigma}_{yz}$ tedy přispívá pouze kyslík, charakter vyjde jako 1.

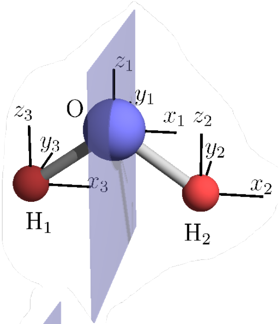


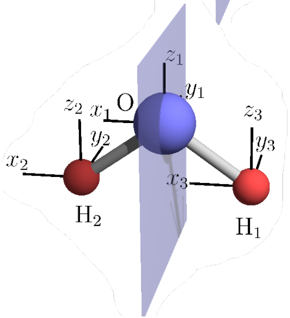
Vibrační stavy molekul

- **Reprezentace Γ_{3N}**
- Jako příklad vezmene operaci $\hat{\sigma}_{yz}$.

$$
\begin{array}{ll}
\boldsymbol{x}(\mathrm{H}_1) \leftrightarrow -\boldsymbol{x}(\mathrm{H}_2) & \boldsymbol{x}(\mathrm{O}) \rightarrow -\boldsymbol{x}(\mathrm{O}) \\
\boldsymbol{y}(\mathrm{H}_1) \leftrightarrow +\boldsymbol{y}(\mathrm{H}_2) & \boldsymbol{y}(\mathrm{O}) \rightarrow +\boldsymbol{y}(\mathrm{O}) \\
\boldsymbol{z}(\mathrm{H}_1) \leftrightarrow +\boldsymbol{z}(\mathrm{H}_2) & \boldsymbol{z}(\mathrm{O}) \rightarrow +\boldsymbol{z}(\mathrm{O})
\end{array}
$$

- Protože chceme určit pouze charakter dané operace v reprezentaci Γ_{3N}, potřebujeme sečíst stopu transformační matice, do které nepřispívají mimodiagonální prvky.
- Sečteme tedy pouze ta zobrazení, která provedou projekci stupňů volnosti na sebe samé: ale včetně počátku vázaného vektoru!
- Do charakteru tedy přispívají pouze ty stupně volnosti, jejichž mateřský atom se při operaci symetrie nehýbá z místa.
- Do charakteru operace $\hat{\sigma}_{yz}$ tedy přispívá pouze kyslík, charakter vyjde jako 1.





- Tabulka charakterů s výsledky dle výpočtů výše. Reprezentaci Γ_{vib} najdeme postupem $\chi_{\Gamma_{\text{vib}}}(\hat{R}) = \chi_{\Gamma_{3N}}(\hat{R}) - \chi_{\Gamma_{\text{trans}}}(\hat{R}) - \chi_{\Gamma_{\text{rot}}}(\hat{R})$.

$\mathcal{C}_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_{xz}$	σ_{yz}	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	−1	R_z
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x
Γ_{3N}	9	−1	3	1	
Γ_{trans}	3	−1	1	1	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
Γ_{rot}	3	−1	−1	−1	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$
Γ_{vib}	3	1	3	1	$2A_1 \oplus B_1$

- Bázové funkce najdeme opět pomocí vzorce jako tomu bylo v případě MO–LCAO, zde např. symetrie A_1:

$$
\begin{aligned}
g_1^{A_1} &= \boldsymbol{z}(\mathrm{O}) \\
g_2^{A_1} &= \left[\boldsymbol{x}(\mathrm{H}_1) - \boldsymbol{x}(\mathrm{H}_2)\right]/\sqrt{2} \\
g_3^{A_1} &= \left[\boldsymbol{z}(\mathrm{H}_1) + \boldsymbol{z}(\mathrm{H}_2)\right]/\sqrt{2}
\end{aligned}
$$

- Skutečná bázová funkce vibrace ale bude lineární kombinace:

$$Q_\alpha^{A_1} = \lambda_{\alpha,1} g_1^{A_1} + \lambda_{\alpha,2} g_2^{A_1} + \lambda_{\alpha,3} g_3^{A_1} \,,$$

koeficienty λ musíme určit jinak než ze symetrií.

- Lineární kombinace $g_1^{A_1} + \sqrt{2} g_3^{A_1}$ zřejmě odpovídá pohybu molekuly jako celku ve směru z a je to bázová funkce úplně symetrické části reprezentace Γ_{trans}.
- Zbylé dvě lineární kombinace odpovídají vibracím, sestrojíme je z podmínky, že se nesmí pohnout těžiště molekuly.

Sem přijdou animace vibrací.

- Tímto postupem lze odlišit rotační a translační pohyb od vibrací (nemění se při nich tvar molekuly), rotaci od translace odlišíme geometricky nebo tím, že se při ní nemění těžiště.
- Ze zbylých bázových funkcí se tvar vibračních modů najde variací, stejně jako v MO–LCAO.

Příklad: Nalezněte vibrační stavy molekuly CO_2.

- Počet stupňů volnosti $3N = 9$, z toho 3 pro translační pohyb a pouze 2 pro rotační pohyb (je to lineární molekula).
- Grupa symetrie $\mathcal{D}_{\infty\mathrm{h}}$.
- Reprezentace translačního a rotačního pohybu můžeme najít snadno z tabulek podle bázových funkcí: v pravých dvou sloupcích výraz „x“ znamená, že jednotkový vektor $\boldsymbol{x}$ je bázovou funkcí jednorozměrné ireducibilní reprezentace a výraz „(R_x, R_y)“ znamená, že jednotkové vektory momentu hybnosti $\boldsymbol{L}_x$ a $\boldsymbol{L}_y$ tvoří bázi dvojrozměrné ireducibilní reprezentace.
- Tabulky tedy říkají, že v grupě $\mathcal{D}_{\infty\mathrm{h}}$ je $\Gamma_{\mathrm{trans}} = \Sigma_{\mathrm{u}}^{+} \oplus \Pi_{\mathrm{u}}$ a $\Gamma_{\mathrm{rot}} = \Pi_{\mathrm{g}}$ (pouze rotace kolem os x a y).
- Reprezentaci Γ_{3N} sestrojíme obvyklým způsobem a Γ_{vib} pak odečtením charakterů.

$\mathcal{D}_{\infty\mathrm{h}}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_{\infty}^{\alpha}$	$\cdots$	$\infty\hat{\sigma}_{\mathrm{v}}$	$\hat{\imath}$	$2\hat{S}_{\infty}^{\alpha}$	$\cdots$	$\infty\hat{C}_2'$	
Γ_{trans}	3	$1 + 2\cos\phi$	$\cdots$	1	-3	$-1 + 2\cos\phi$	$\cdots$	-1	$\Sigma_{\mathrm{u}}^{+} \oplus \Pi_{\mathrm{u}}$
Γ_{rot}	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	2	$-2\cos\phi$	$\cdots$	0	Π_{g}
Γ_{3N}	9	$3 + 6\cos\phi$	$\cdots$	3	-3	$-1 + 2\cos\phi$	$\cdots$	-1	
Γ_{vib}	4	$2 + 2\cos\phi$	$\cdots$	2	-2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	$\Sigma_{\mathrm{g}}^{+} \oplus \Sigma_{\mathrm{u}}^{+} \oplus \Pi_{\mathrm{u}}$

Vibrační stavy molekul

- Symetrie molekuly v základním stavu je zřejmě Σ_g^+, protože vlnová funkce základního stavu se nemůže změnit, pokud pouze provedeme operaci symetrie na souřadný systém.
- Převedení do vibračního stavu: přidání jednoho „vibronu" k vlnové funkci, tedy vynásobení příslušnou reprezentací symetrie vibračního modu.
- Molekula ve vibračním stavu $(1, 0, 0)$ má symetrii $\Sigma_g^+ \otimes \Sigma_g^+ = \Sigma_g^+$, stavy $(0, 1, 0)$ a $(0, 0, 1)$ mají symetrie Σ_u^+ resp. Π_u.
- Stav se dvěma vibracemi opět vytvoříme přidáním vibrace, tedy násobení další příslušnou reprezentací: stav $(1, 1, 0)$ má symetrii $\Sigma_u^+ \otimes \Sigma_g^+ \otimes \Sigma_g^+ = \Sigma_u^+$.
- Symetrie stavu s obsazovacími čísly $(0, 0, 2)$ ale není jednoduše $\Pi_u \otimes \Pi_u \otimes \Sigma_g^+ = \Sigma_g^+ \oplus \Sigma_g^- \oplus \Delta_g$, ale $\left[\Pi_u \otimes \Pi_u\right]^+ \otimes \Sigma_g^+ = \Pi_u^2 = \Sigma_g^+ \oplus \Delta_g$, protože excitace lineárního harmonického oscilátoru (a tedy vibrací) jsou bosony.
- Obecně s obsazovacími čísly (n_1, n_2, n_3) je symetrie stavu:

$$\Gamma = \left(\Sigma_g^+\right)^{n_1} \otimes \left(\Sigma_u^+\right)^{n_2} \otimes \left(\Pi_u\right)^{n_3} \otimes \Sigma_g^+ \,.$$

Symetrie a integrály v kvantové mechanice

Úvod

- Budeme se zabývat výpočtem integrálů typu $\int \psi_\alpha^* \hat{F}_\beta \psi_\gamma$, resp. zjišťováním, zda jsou nulové nebo nenulové na základě symetrie integrandu.
- V matematice můžeme např. využít pravidla pro integraci přes symetrický interval: integrujeme-li lichou funkci, vyjde vždy nula, integrál sudé funkce je naproti tomu obecně nenulový.
- Sudost/lichost je druh symetrie, stejně tak lze na základě prostorové symetrie rozhodnout o nulovosti braketu $\langle \psi_\alpha | \hat{S}_\beta | \psi_\gamma \rangle$.
- Teorie symetrií dokáže říci pouze, že integrál je s určitostí nula nebo obecně nenula, i když v tom případě konkrétní vyčíslení nulu dát může (stejně jako může docházet k náhodné degeneraci, která nevyplývá ze symetrie).

- **Tvrzení: Součin maticových prvků reprezentace**

  Nechť $\Gamma \neq \Gamma_1$ je ireducibilní reprezentace. Potom

$$\sum_{\hat{R}} \left(\mathbf{M}_R^\Gamma\right)_{ij} = 0 \qquad \forall i, j \,.$$

- Do sumy vložíme jedničku, což je maticový prvek 1,1 reprezentace Γ_1 a výsledná nula pak plyne z Velkého teorému ortogonality.

- **Tvrzení: Integrál bázové funkce**

  Nechť g_j^Γ je j-tá bázová funkce reprezentace $\Gamma \neq \Gamma_1$. Pak $\forall j = 1, \ldots, \ell_\Gamma$ platí:

$$\int g_j^\Gamma(\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 0 \,.$$

- Důkaz:

$$\int g_j^\Gamma \,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \hat{O}_R \int g_j^\Gamma \,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int \hat{O}_R g_j^\Gamma \,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \sum_{i=1}^{\ell_\Gamma} \int g_i^\Gamma \left(\mathbf{M}_R^\Gamma\right)_{ij} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \,,$$

$$\sum_{\hat{R}} \int g_j^\Gamma \,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = h \int g_j^\Gamma \,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \sum_{\hat{R}} \sum_{i=1}^{\ell_\Gamma} \int g_j^\Gamma \left(\mathbf{M}_R^\Gamma\right)_{ij} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \sum_{i=1}^{\ell_\Gamma} \int g_j^\Gamma \left[\sum_{\hat{R}} \left(\mathbf{M}_R^\Gamma\right)_{ij}\right] \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 0$$

- Pak tedy nenulový integrál může být pouze z bázové funkce úplně symetrické reprezentace Γ_1.
- Jsme-li konfrontováni s bázovými funkcemi reducibilních reprezentací, je samozřejmě možné reprezentaci rozlořit do direktního součtu reprezentací ireducibilních a tím se bázové funkce převedou na lineární kombonace bázových funkcí ireducibilních reprezentací.
- Integrál bázové funkce reducibilní reprezentace je pak součet integrálů bázových finkcí ireducibilních reprezentací, z nichž pouze funkce $g_1^{\Gamma_1}$ dá nenulový integrál.
- Je-li tedy funkce g^{Γ} bázovou funkcí obecně reducibilní reprezentace Γ, bude její integrál nenulový pouze tehdy, když v rozkladu Γ na ireducibilní reprezentace bude obsažena reprezentace Γ_1.

Symetrie vlnových funkcí

- Pracujeme-li se symetrizovanými vlnovými funkcemi (bázovými funkcemi ireducibilních reprezentací grupy symetrie hamiltoniánu), jejich symetrie je automaticky symetrie příslušné reprezentace.
- Pokud ale dostaneme neznámou vlnovou funkci, je třeba určit její symetrii, tedy určit reducibilní reprezentaci, jejíž je tato funkce bázovou funkcí.
- Nejjednodušší postup je symetrii uhádnout, zejména pokud je tato funkce bázovou funkcí ireducibilní reprezentace.
- Složitější postup: opakovanou aplikací operací symetrie nalezneme celou bázi funkcí, které jsou takto generované a převádějí se na sebe navzájem.
- V této bázi pak pro každou operaci symetrie jsme schopni díky uzavřenosti sestrojit transformační matici, matice dohromady tvoří obecně reducibilní grupu symetrie.

Příklad: Určete symetrii vlnové funkce $\psi_1 = \delta(x - x_0)$ v grupě $\mathcal{C}_{3v}$

$$\begin{aligned}
\hat{E}\psi_1 &= \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0) = \psi_1\\
\hat{C}_3\psi_1 &= \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_1) = \psi_2\\
\hat{C}_3^2\psi_1 &= \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_2) = \psi_3\\
\hat{\sigma}_1\psi_1 &= \psi_1\\
\hat{\sigma}_2\psi_1 &= \psi_2\\
\hat{\sigma}_3\psi_1 &= \psi_3\\
\boldsymbol{r}_0 &= (x_0, 0, 0)\\
\boldsymbol{r}_1 &= (-x_0/2, +\sqrt{3}x_0/2, 0)\\
\boldsymbol{r}_2 &= (-x_0/2, -\sqrt{3}x_0/2, 0)
\end{aligned}$$

Tady bude náčrtek.

- Bázové funkce ψ_1, ψ_2, ψ_3 ortonormální.
- Kromě identity a jednoho ze zrcadlení se vlnová funkce převádí mimodiagonálním členem v transformační matici (projekce výsledku na původní bázovou funkci je nula).
- $\chi_\Gamma(\hat{E}) = 3$, $\chi_\Gamma(\hat{C}_3) = 0$, $\chi_\Gamma(\hat{\sigma})\mathrm{v}) = 1$.
- Rozklad $\Gamma = \mathrm{A}_1 \oplus \mathrm{E}$.

- Pozn. k symetrizovaným funkcím: stojí za to ověřit, že výpočet je konzistentní a že existuje skutečně symetrizovaná báze, která generuje vlnové funkce ψ_1, ψ_2, ψ_3.
- Nutně musí jít o jejich lineární kombinaci.
- Snadno zjistíme, že $g_1^{\mathsf{A}_1} = [\psi_1 + \psi_2 + \psi_3]/\sqrt{3}$.
- Při libovolné rotaci nebo zrcadlení se delta-funkce zobrazí na sebe navzájem bez změny fáze.
- Zbývající dvě symetrizované funkce se také dají uhodnout, anebo určit s pomocí vzorce, ovšem musíme si vzít na pomoc tabulku charakterů grupy $\mathcal{C}_3$, kde jsou charaktery reprezentace E rozepsané:

$$g_{2,3}^{\mathsf{E}} = \left[\psi_1 + \psi_2 \mathrm{e}^{\pm 2\pi \mathrm{i}/3} + \psi_3 \mathrm{e}^{\mp 2\pi \mathrm{i}/3}\right]/\sqrt{3}\,.$$

- Bázové funkce dávají správné charaktery, jsou ortonormální a lineární kombinace dává požadovanou vlnovou funkci:

$$\psi_1 = \left[g_1^{\mathsf{A}_1} + g_2^{\mathsf{E}} + g_3^{\mathsf{E}}\right]/\sqrt{3}\,.$$

Symetrie operátorů

- Operátory také podléhají prostorovým transformacím, jsou obecně závislé na souřadnicích.
- Postup nalezení symetrie operátoru $\hat{S}$ je úplně stejná jako v případě vlnových funkcí: opakovaně aplikujeme operace symetrie, než najdeme uzavřenou „bázi“, tedy množinu generujících operátorů $\left\{\hat{F}_1, \hat{F}_2, \ldots\right\}$.
- Prostorové transformace v rámci báze vyjádříme maticemi, tvořícími reprezentaci.
- Symetrie reprezentace je pak symetrie operátoru.

Symetrie braketu

- Chceme určit symetrii celého braketu

$$\langle\psi_\alpha|\hat{S}_\beta|\psi_\gamma\rangle = \int \psi_\alpha^* \hat{S}_\beta \psi_\gamma \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,,$$

  neboli obecně reducibilní reprezentaci, která ma integrand jako bázovou funkci.
- Uvědomme si, že

$$\hat{O}_R\left(\psi_\alpha^* \hat{S}_\beta \psi_\gamma\right) = \left(\hat{O}_R \psi_\alpha^*\right)\left(\hat{O}_R \hat{S}_\beta\right)\left(\hat{O}_R \psi_\gamma\right).$$

- Jestliže má vlnová funkce ψ_γ symetrii Γ_γ, výraz $\hat{O}_R \hat{S}_\beta \psi_\gamma$ je vlnová funkce, vzniklá působením operátoru z báze $\{\hat{F}_1, \hat{F}_2, \dots\}$ se symetrií Γ_β na vlnovou funkci se symetrií Γ_γ z báze $\{\psi_1^{\Gamma_\gamma}, \psi_2^{\Gamma_\gamma}, \dots\}$.
- Vzniklá vlnová funkce tedy obsahuje součin dvou objektů ze dvou různých bází, symetrie je nutně $\Gamma_\beta \otimes \Gamma_\gamma$.
- Symetrie celého integrandu je

$$\Gamma_{\mathrm{braket}} = \Gamma_\alpha^* \otimes \Gamma_\beta \otimes \Gamma_\gamma$$

- Pokud reprezentace Γ_{braket} obsahuje Γ_1, pak je braket obecně nenulový, jinak je nula.

Příklad: Určete dipólové přechody s nejnižší energií v molekule vodíku.

- Využijeme již vyřešeného příkladu, kdy byly nejnižší hladiny molekuly vodíku (v rámci grupy $\mathcal{D}_{\infty\mathrm{h}}$) určeny jako:

$$
\begin{aligned}
\Psi_1^{\Sigma_g^+}(s) &= g_1^{\Sigma_g^+}(s) & \Psi_2^{\Sigma_u^+}(s) &= g_4^{\Sigma_u^+}(s)\\
\Psi_3^{\Sigma_g^+}(sp) &= \lambda_{3,2} g_2^{\Sigma_g^+}(s) + \lambda_{3,3} g_3^{\Sigma_g^+}(p) & \Psi_4^{\Sigma_g^+}(sp) &= \lambda_{4,2} g_2^{\Sigma_g^+}(s) + \lambda_{4,3} g_3^{\Sigma_g^+}(p)\\
\Psi_5^{\Sigma_u^+}(sp) &= \lambda_{5,5} g_5^{\Sigma_u^+}(s) + \lambda_{5,6} g_6^{\Sigma_u^+}(p) & \Psi_6^{\Sigma_u^+}(sp) &= \lambda_{6,5} g_5^{\Sigma_u^+}(s) + \lambda_{6,6} g_6^{\Sigma_u^+}(p)\\
\Psi_7^{\Pi_g}(p) &= \lambda_{7,7} g_7^{\Pi_g}(p) + \lambda_{7,8} g_8^{\Pi_g}(p) & \Psi_8^{\Pi_g}(p) &= \lambda_{8,7} g_7^{\Pi_g}(p) + \lambda_{8,8} g_8^{\Pi_g}(p)\\
\Psi_9^{\Pi_u}(p) &= \lambda_{9,9} g_9^{\Pi_u}(p) + \lambda_{9,10} g_{10}^{\Pi_u}(p) & \Psi_{10}^{\Pi_u}(p) &= \lambda_{10,9} g_9^{\Pi_u}(p) + \lambda_{10,10} g_{10}^{\Pi_u}(p)
\end{aligned}
$$

- Operátor dipólového momentu $\hat{d} = -e\boldsymbol{r}$ má symetrii $\Gamma_{\mathrm{trans}} = \Sigma_u^+ \oplus \Pi_u$.
- Základní stav je obsazený dvěma elektrony, ostatní jsou prázdné.
- Rychlost přechodu z Fermiho zlatého pravidla $w_{\mathrm{f}\leftarrow\mathrm{i}} \propto \left|\langle f|\hat{d}|i\rangle\right|^2$, braket jako takový musí být nenulový, aby byl dipólový přechod povolený.
- Požadujeme:

$$\Sigma_g^+ \in \Gamma_f^* \otimes \left(\Sigma_u^+ \oplus \Pi_u\right) \otimes \Sigma_g^+ = \Gamma_f^* \otimes \left(\Sigma_u^+ \oplus \Pi_u\right).$$

- To je možné, pouze pokud $\Gamma_f \in \Sigma_u^+ \oplus \Pi_u$.
- Evidentně je možný přechod pouze do stavů se symetrií Σ_u^+ nebo Π_u, tedy do stavů Ψ_2, Ψ_5, Ψ_6, Ψ_9 a Ψ_{10}.
- Zajímavostí je, že vedle dvou přechodů mezi orbitaly s→p je povolen i přechod s→sp, ale dokonce i s→s, zatímco některé s→p jsou zakázané.

Příklad: Určete, jakou symetrii má operátor Ramanova rozptylu.

- Ramanův rozptyl je dvoufotonový neelastický proces, který způsobuje přechod mezi vibračními nebo rotačními stavy molekuly.
- Jde o sérii dvou dipólových přechodů.
- Operátor rozptylu bude mít tvar $\hat{D} = e^2 \boldsymbol{rr}$.
- Mohli bychom si tipnout, že symetrie bude $\Gamma_{\text{trans}} \otimes \Gamma_{\text{trans}}$.
- Musíme ale vzít do úvahy permutační symetrii bosonů (fotonů): sice mají různé frekvence, ale pořadí jejich působení není zřejmé (jsou to monochromatické vny): tím pádem musíme symetrizovat.
- Symetrie operátoru Ramanova rozptylu je tedy $\Gamma_{\text{Raman}} = \Gamma^2_{\text{trans}}$.