

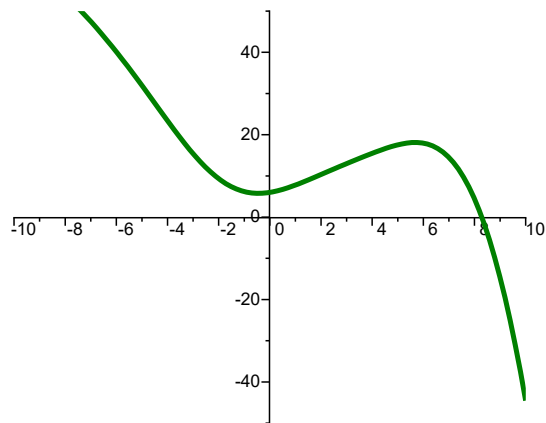
„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

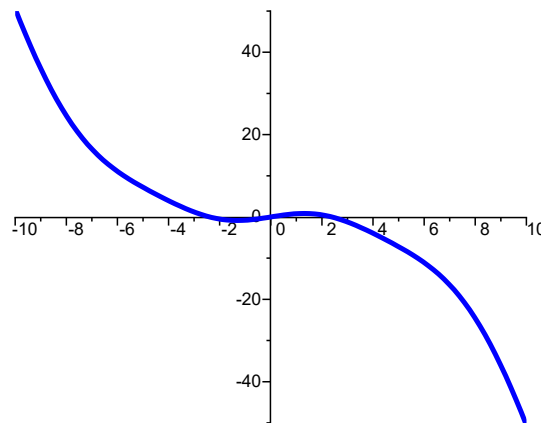
Oś symetrii $x=0$

$f(x)$



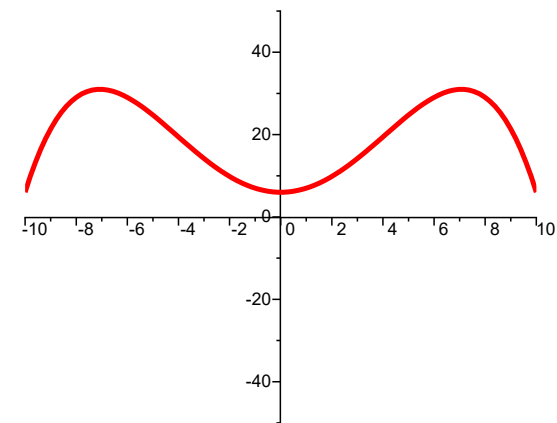
=

Część
antysymetryczna



+

Część
symetryczna



Symetrie punktowe

Operacje symetrii danego obiektu – przekształcenia nie zmieniające wyglądu tego obiektu

Symetrie punktowe – takie, dla których operacje symetrii zachowują przynajmniej jeden punkt przestrzeni

Podstawowe punktowe operacje symetrii:

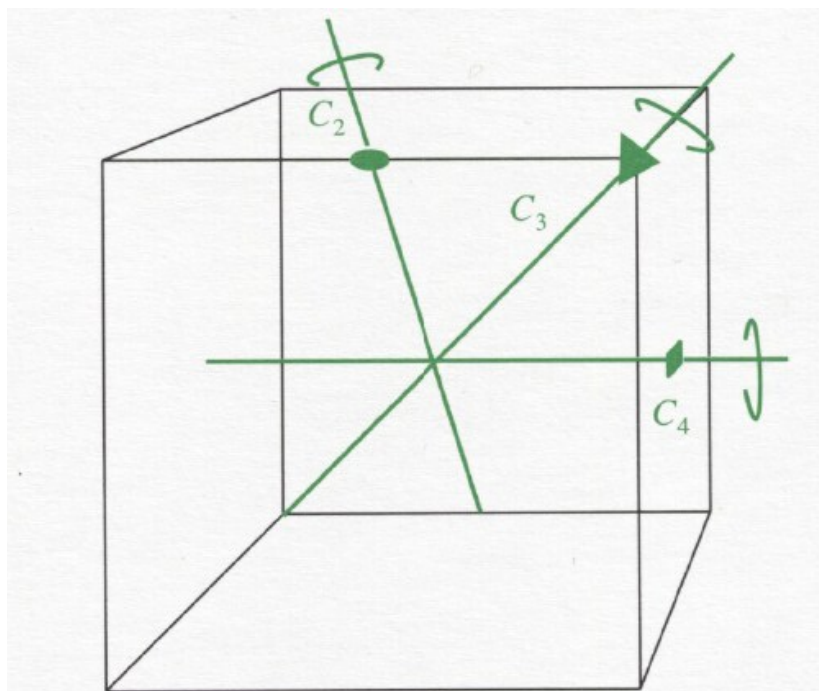
- Obroty właściwe
- Inwersja
- Odbicie zwierciadlane
- Obroty niewłaściwe (obrót i następujące po nim odbicie od płaszczyzny \perp do osi)
- Obroty inwersyjne (obrót i następująca po nim inwersja)

lub:

- \Rightarrow *osie obrotu*
- \Rightarrow *środek inwersji*
- \Rightarrow *płaszczyzna zwierciadlana*
- \Rightarrow *osie obrotów niewłaściwych*
- \Rightarrow *osie inwersyjne*

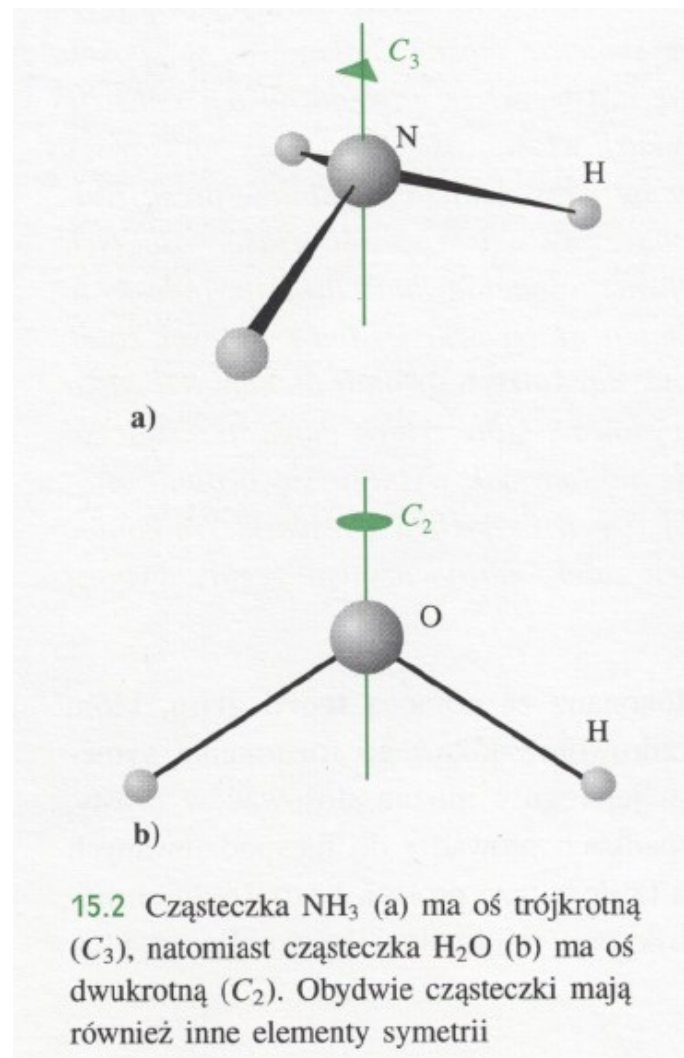
Elementy symetrii, względem których wykonywane są dane operacje symetrii:

Symetrie punktowe - obroty



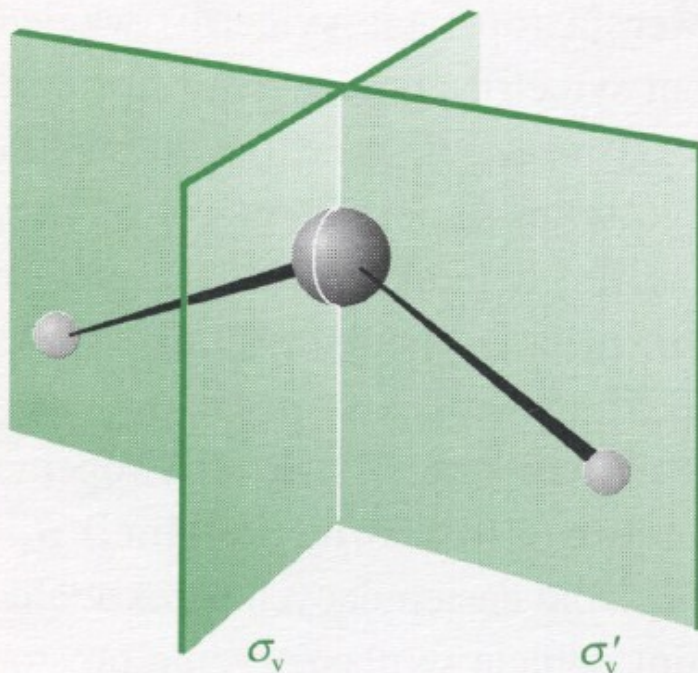
15.1 Niektóre elementy symetrii sześcianu. Oś dwukrotna, trójrotna i czterokrotna zostały oznaczone zgodnie z obowiązującą konwencją

P.W. Atkins, Chemia fizyczna



15.2 Cząsteczka NH₃ (a) ma oś trójrotną (C_3), natomiast cząsteczka H₂O (b) ma oś dwukrotną (C_2). Obydwie cząsteczki mają również inne elementy symetrii

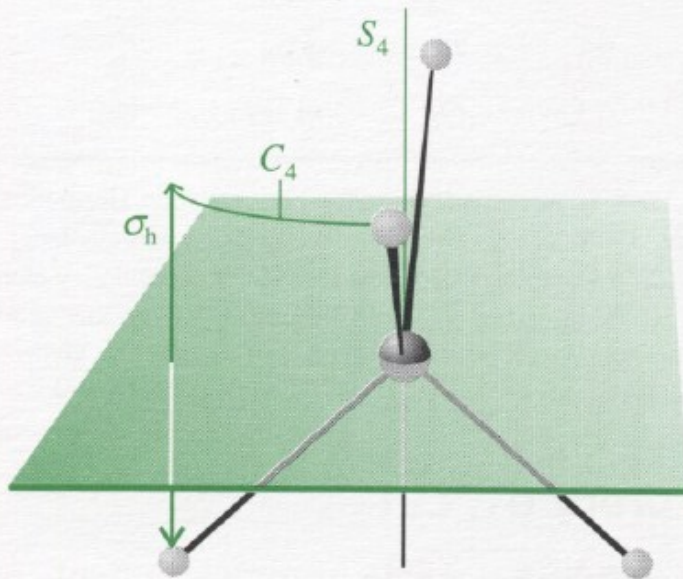
Symetrie punktowe - odbicia



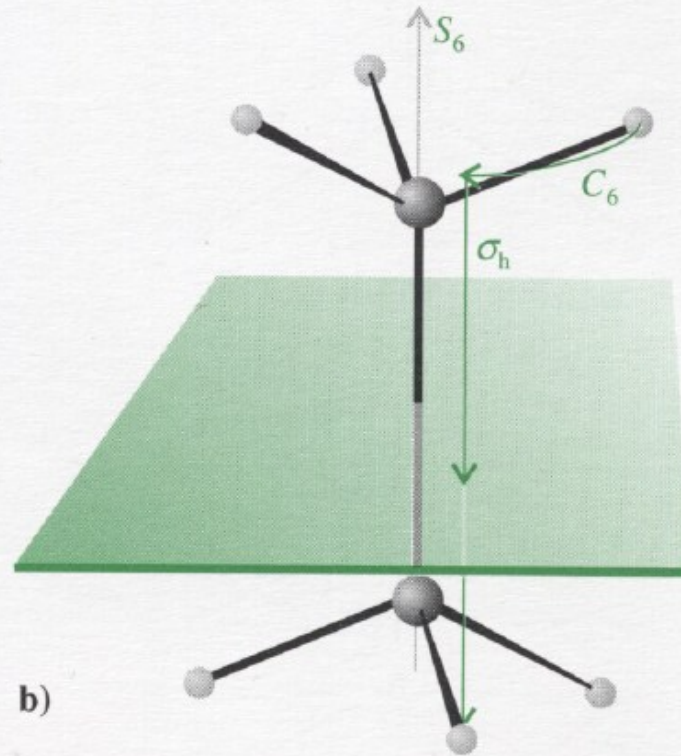
15.3 Cząsteczka H₂O ma dwie płaszczyzny zwierciadlane. Obydwie są płaszczyznami wertykalnymi (tzn. zawierają oś główną), oznacza się je więc jako σ_v i σ'_v

P.W. Atkins, Chemia fizyczna

Symetrie punktowe – obroty niewłaściwe



a)

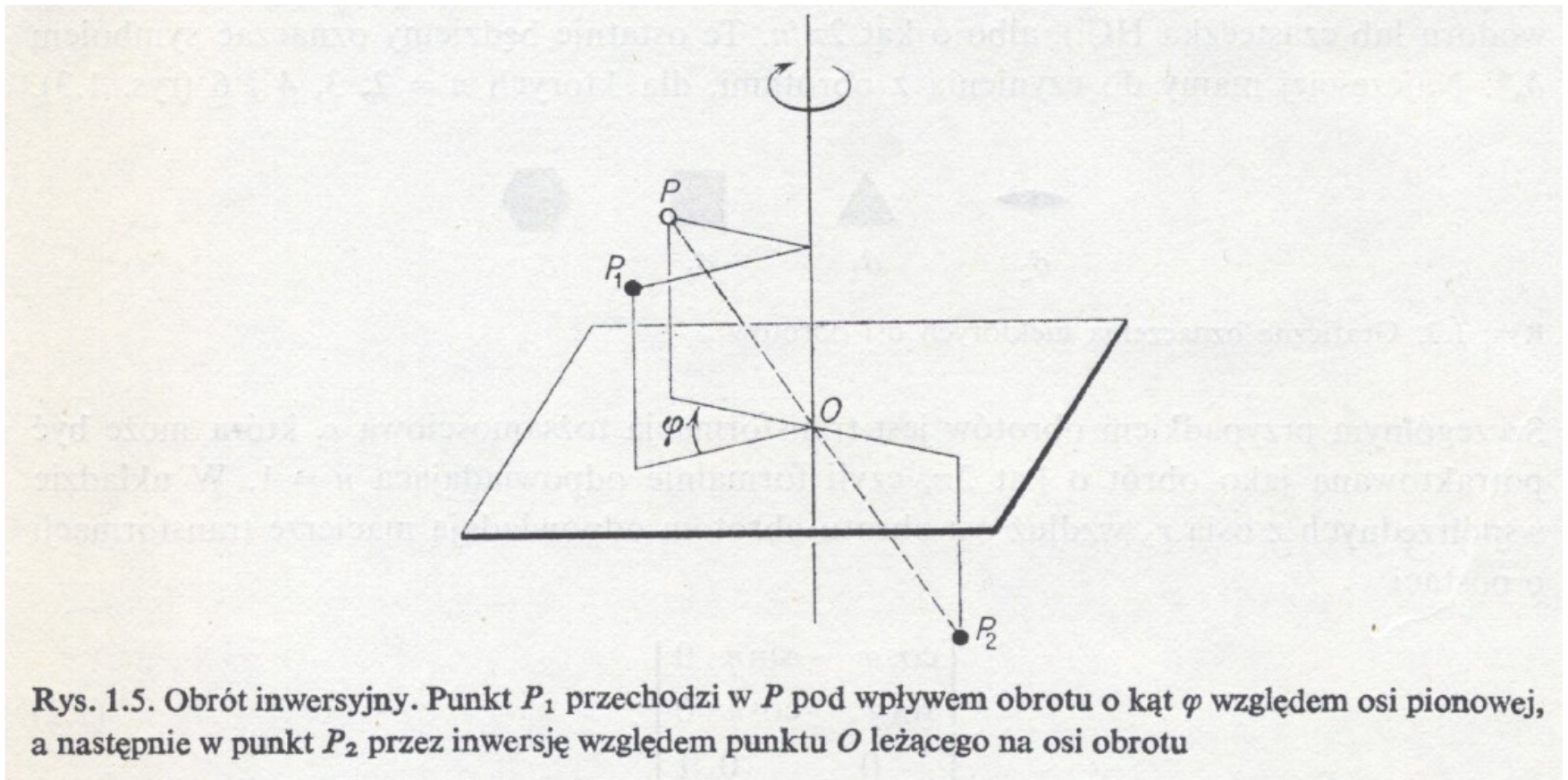


b)

15.6 a) Cząsteczka CH_4 ma czterokrotną oś niewłaściwą (S_4); cząsteczka ta jest nieodróżnialna po obrocie o 90° i następującym po nim odbiciu w płaszczyźnie horyzontalnej, ale żadna z tych operacji z osobna nie jest operacją symetrii cząsteczki. b) Etan w konformacji naprzemianległej ma oś S_6 , która jest złożeniem obrotu o kąt 60° i odbicia

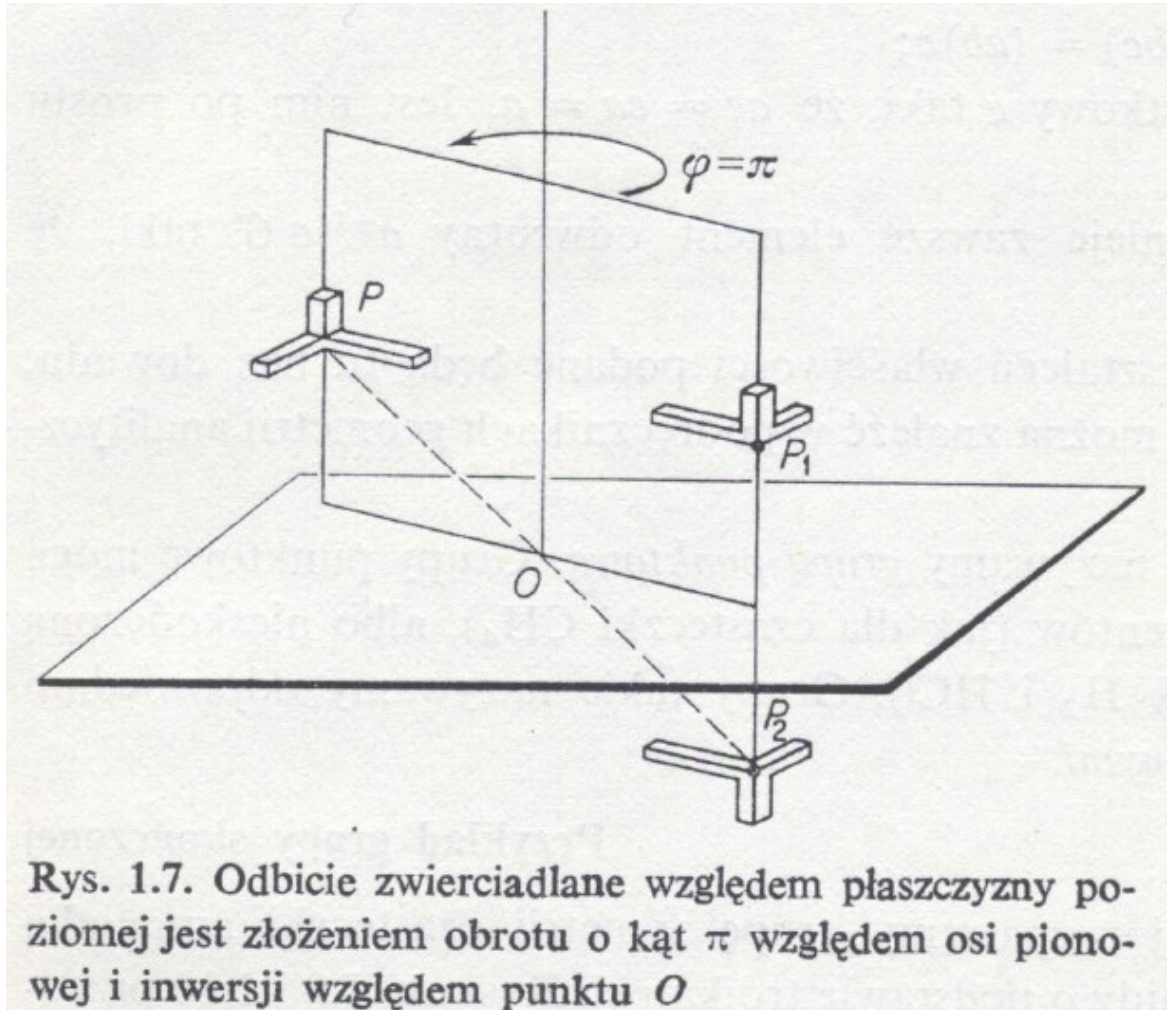
P.W. Atkins, Chemia fizyczna

Symetrie punktowe – obroty inwersyjne



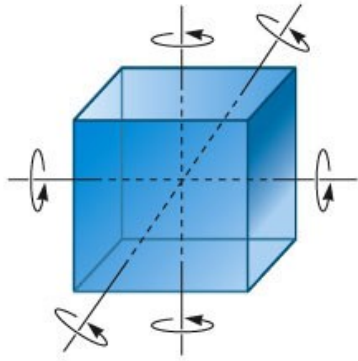
J. Ginter, Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego

Symetrie punktowe – obroty inwersyjne

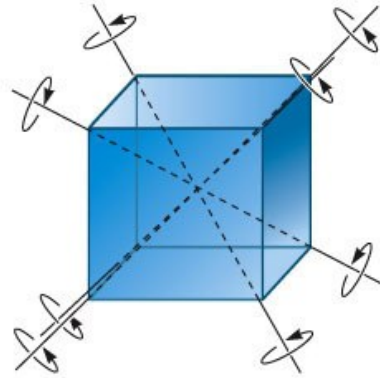


J. Ginter, Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego

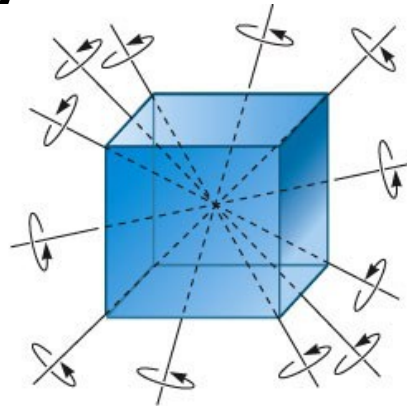
Podstawowe symetrie sześciangu



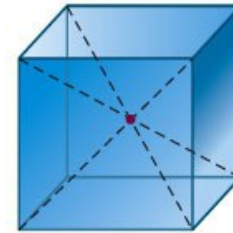
Three 4-fold axes



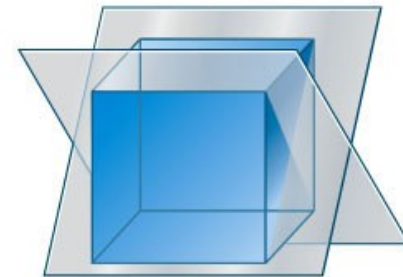
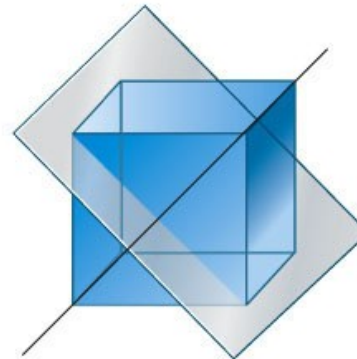
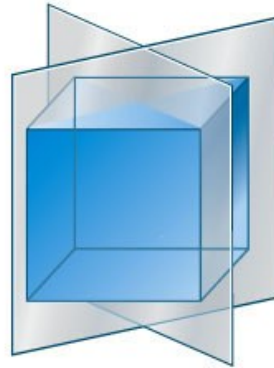
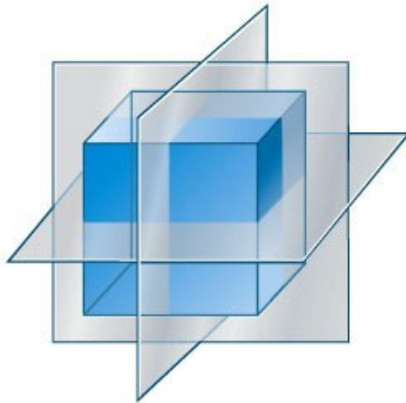
Four 3-fold axes



Six 2-fold axes



Center of inversion



Nine mirror planes

© 2007 Thomson Higher Education

http://www.nyu.edu/classes/tuckerman/honors.chem/lectures/lecture_20/node1.html

Stosowane oznaczenia

| Element symetrii | Schönflies (cząsteczki) | Hermann- Mauguin (kryształy) | Streitwolf (kryształy) | Operacja |
|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| Tożsamość | E | 1 | ε | 1-krotny obrót |
| Oś obrotu | C_n | n | δ_n | n-krotny obrót ($360^\circ/n$) |
| Płaszczyzna symetrii | σ | m | ρ | odbicie |
| Środek symetrii | i | $\bar{1}$ | i | inwersja |
| Oś obrotu niewłaściwego | S_n | — | — | n-krotny obrót + odbicie |
| Oś obrotu inwersyjnego | — | \bar{n} | σ_n | n-krotny obrót + inwersja |

W kryształach możliwe są osie obrotu 1-, 2-, 3-, 4- i 6-krotne

Grupy punktowe

Zbiór wszystkich punktowych operacji symetrii danego obiektu, wraz z działaniem polegającym na składaniu tych operacji ***tworzą grupę***

Grupy punktowe

(według: P. Kowalczyk, „Fizyka cząsteczek”)

Zbiór elementów G oraz działanie (mnożenie grupowe) tworzą grupę, jeśli:

- w zbiorze G istnieje element jednostkowy e , taki że $e \bullet a = a \bullet e = a$
- każdy element zbioru a ma w tym zbiorze element odwrotny a^{-1} , taki że $a^{-1} \bullet a = a \bullet a^{-1} = e$
- mnożenie grupowe jest łączne: $a \bullet (b \bullet c) = (a \bullet b) \bullet c$

Mnożenie grupowe nie musi być przemienne. Jeśli jest – grupa nazywa się **przemienną lub abelową**

Liczba elementów grupy nazywa się **rzędem grupy**

Grupy punktowe

| | <i>e</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>d</i> | <i>f</i> |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| <i>e</i> | <i>e</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>d</i> | <i>f</i> |
| <i>a</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>e</i> | <i>d</i> | <i>f</i> | <i>c</i> |
| <i>b</i> | <i>b</i> | <i>e</i> | <i>a</i> | <i>f</i> | <i>c</i> | <i>d</i> |
| <i>c</i> | <i>c</i> | <i>f</i> | <i>d</i> | <i>e</i> | <i>b</i> | <i>a</i> |
| <i>d</i> | <i>d</i> | <i>c</i> | <i>f</i> | <i>a</i> | <i>e</i> | <i>b</i> |
| <i>f</i> | <i>f</i> | <i>d</i> | <i>c</i> | <i>b</i> | <i>a</i> | <i>e</i> |

- rząd tej grupy wynosi 6
- grupa jest nieprzemienne
- np.: $c \bullet a = d$
 $a \bullet c = f$

P. Kowalczyk, Fizyka cząsteczek

Klasy elementów sprzężonych

Jeśli x i z są dowolnymi elementami grupy, to **przekształcenie podobieństwa** $y = z^{-1} \bullet x \bullet z$ prowadzi do **elementu y sprzężonego do x za pomocą elementu z**

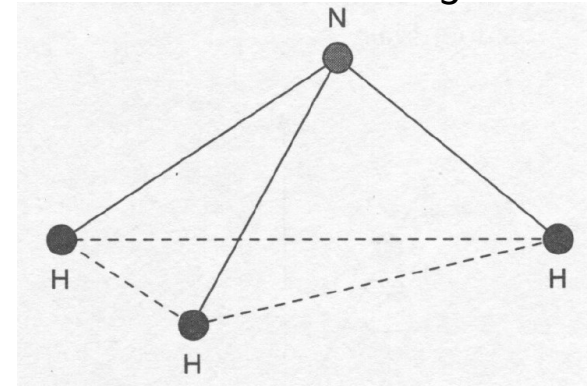
Pełny zbiór elementów grupy, które są ze sobą wzajemnie sprzężone (za pomocą dowolnych elementów grupy) **nazywa się klasą.**

Grupa symetrii cząsteczki amoniaku, C_{3v}

Tabela grupowa grupy C_{3v}
(notacja Schönfliesa)

| | E | C_3 | C_3^2 | σ_1 | σ_2 | σ_3 |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| E | E | C_3 | C_3^2 | σ_1 | σ_2 | σ_3 |
| C_3 | C_3 | C_3^2 | E | σ_2 | σ_3 | σ_1 |
| C_3^2 | C_3^2 | E | C_3 | σ_3 | σ_1 | σ_2 |
| σ_1 | σ_1 | σ_3 | σ_2 | E | C_3^2 | C_3 |
| σ_2 | σ_2 | σ_1 | σ_3 | C_3 | E | C_3^2 |
| σ_3 | σ_3 | σ_2 | σ_1 | C_3^2 | C_3 | E |

Cząsteczka NH_3



- rząd tej grupy wynosi 6
- grupa jest nieprzemienne
- grupa zawiera 3 klasy:
 - $\{E\}$ – klasa elementu neutralnego
 - $\{C_3, C_3^2\}$ – obroty
 - $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$ – odbicia

P. Kowalczyk, Fizyka cząsteczek

Macierze operacji symetrii

Punktowe operacje symetrii są izometriami, a więc każdej z nich można przypisać jakąś macierz ortogonalną M (tzn. taką, że $M^{-1} = M^T$ oraz $\det M = \pm 1$)

W oczywisty sposób macierze te będą spełniały reguły mnożenia grupowego:

$$\begin{array}{ll} \text{jeśli:} & \mathbf{a} \bullet \mathbf{b} = \mathbf{c} \\ \text{to:} & M(\mathbf{a}) \cdot M(\mathbf{b}) = M(\mathbf{c}) \end{array}$$

Zbiór takich macierzy, z działaniem mnożenia macierzy także będzie stanowił grupę – jedną z możliwych *reprezentacji grupy operacji symetrii G*

Macierze operacji symetrii

Na przykład:

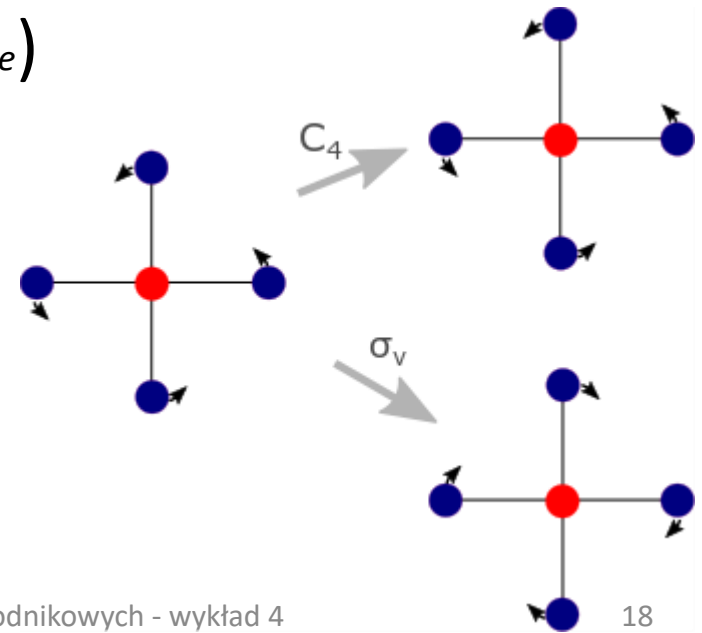
$$M(C_{z,\alpha}) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{– macierz obrotu wokół osi } z \text{ o kąt } \alpha$$

$$M(i) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{– macierz inwersji}$$

$$M(\sigma_{xz}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{– macierz odbicia w płaszczyźnie } y = 0$$

Co „transformuje się wg reprezentacji”?

- Pole skalarne (np. $V(\vec{r})$)
- Pole wektorowe (np. $\vec{E}(\vec{r})$)
- Dowolna ich kombinacja (iloczyn, gradient, itp.)
- Operator (np. Hamiltonian – pełny Hamiltonian odpowiada reprezentacji pełnosymetrycznej, ale np. Hamiltonian zaburzenia niekoniecznie)
- Deformacja cząsteczki
- Generatory obrotów R_x, R_y, R_z



Charaktery reprezentacji

- Charaktery reprezentacji to *ślady macierzy reprezentacji*
- Dla wszystkich wzajemnie sprzężonych elementów grupy charaktery są takie same (tzn. dla wszystkich elementów danej klasy)
- Charaktery wszystkich macierzy I, A, B, \dots danej reprezentacji G tworzą *wektor charakterów reprezentacji*:

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

Charaktery reprezentacji

Własności wektorów charakterów reprezentacji

1. Dla każdej reprezentacji nieprzywiedlnej (i tylko dla nieprzywiedlnej) Γ kwadrat długości wektora charakterów tej reprezentacji jest równy rządowi grupy, n :

$$|\vec{\chi}(\Gamma)|^2 = n$$

**użyteczne kryterium
nieprzywiedlności
reprezentacji!!!**

2. Wektory charakterów dwóch różnych reprezentacji nieprzywiedlnych są ortogonalne

$$\vec{\chi}(\Gamma_1) \cdot \vec{\chi}(\Gamma_2) = 0$$

Charaktery reprezentacji

3. Wśród reprezentacji nieprzywiedlnych zawsze istnieje jednowymiarowa reprezentacja jednostkowa, dla której wektor charakterów złożony jest z samych jedynek (najczęściej nazywana jest ona reprezentacją A_1)
4. Rozkładu reprezentacji przywiedlnej \mathcal{Y} na nieprzywiedlne Γ_i można dokonać poprzez rozkład wektora charakterów reprezentacji przywiedlnej \mathcal{Y} na wektory charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych Γ_i :

$$\vec{\chi}(\mathcal{Y}) = \sum_i \alpha_i \cdot \vec{\chi}(\Gamma_i)$$

α_i określa ile razy w blokowej postaci \mathcal{Y} wystąpi blok macierzy reprezentacji Γ_i

Charaktery reprezentacji

Tabela charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych grupy C_{3v}

| C_{3v} | E | C_3 | C_3^2 | σ_1 | σ_2 | σ_3 |
|----------|-----|-------|---------|------------|------------|------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| E | 2 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 |

| C_{3v} | E | $2C_3$ | 3σ | |
|----------|-----|--------|-----------|--------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | z |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | R_z |
| E | 2 | -1 | 0 | $(x,y), (R_x,R_y)$ |

lub krócej:

Teoria grup a mechanika kwantowa

Równanie Schrödingera opisujące dany układ fizyczny jest niezmiennicze względem operacji symetrii tego układu. Tak więc działanie tych operacji symetrii nie może zmieniać energii układu (nie wyprowadza poza dany poziom energetyczny)

Funkcje falowe związane z danym poziomem energetycznym układu przy operacjach symetrii przechodzą nawzajem na siebie, czyli wyznaczają pewną reprezentację (nieprzywiedlną !) grupy symetrii układu.

Wymiar reprezentacji określa liczbę różnych funkcji falowych o tej samej energii, a więc *degenerację stanu*.

Bardzo często stany nazywa się nazwami nieprzywiedlnych reprezentacji, według których transformują się ich funkcje falowe.

Teoria grup a mechanika kwantowa

Teoria grup pozwala np.:

1. przewidzieć zerowanie się elementów macierzowych operatorów z funkcjami falowymi różnych stanów (a więc znaleźć np. reguły wyboru przejść optycznych)
2. przewidzieć schemat rozszczepień stanów zdegenerowanych pod wpływem zaburzenia obniżającego symetrię hamiltonianu

Ad. 1

- Stan początkowy ma określoną symetrię (repr. Γ_p)
- Hamiltonian zaburzenia ma określoną symetrię (repr. Γ_H)
- Przejście do stanu końcowego o symetrii Γ_k jest dozwolone gdy:

$$\Gamma_k \in \Gamma_H \times \Gamma_p$$

Pojedynczy foton o polaryzacji $\vec{E}||x$
transformuje się jak $f(x) = x$