18.4.07

Abstrakte Gruppentheorie

Def.: Eine Gruppe $\mathcal{G}$ ist eine Menge von verschiedenen Elementen $G_1, G_2 \ldots G_g$, sodass für jedes Paar von Elementen G_i, G_j eine Operation ("Multiplikation") definiert ist, die die folgenden vier Eigenschaften erfüllt

Gruppenaxiome

1) Das Produkt ist eindeutig und ebf. in $\mathcal{G}$
2) Das Assoziativgesetz gilt
3) Es ex. ein Einheitselement (1 oder E)
4) Es ex. ein Inverses

Kommutativgesetz $\Rightarrow$ abelsche Gruppe

Multiplikationstabelle, z. B. für die Punktgruppe $C_s = \{E, \sigma\}$

	E	σ
E	E	σ
σ	σ	E

Umordnungs-Theorem (Rearrangement Theorem)

Vor.: Sei $\mathcal{G} = \{G_1 \ldots G_g\}$ eine endl. Gruppe der Ordnung g

Multipliziert man jedes einzelne Element von $\mathcal{G}$ von rechts mit einem beliebigen, aber festen Element $G \in \mathcal{G}$, so erhält man $\mathcal{G}G = \{G_1 G \ldots G_g G\}$

Beh.: In dieser Menge taucht jedes Gruppenelement von $\mathcal{G}$ genau einmal auf.

Bew.: Wähle ein Element $G_i \in \mathcal{G}$ und multipliziere von rechts mit G^{-1}. Das Produkt $G_i \cdot G^{-1}$ muss gleich sein einem $G_k \in \mathcal{G}$

$$\rightarrow G_i = G_k G \in \mathcal{G}$$

$\square$

Konsequenz:
In jeder Zeile (Spalte) einer Multiplikationstabelle taucht jedes Element genau einmal auf.

Def. Untergruppen sind Teilmengen einer Gruppe, die selbst wieder eine Gruppe mit derselben Multipl. sind. $\mathcal{G}$ selbst und 1 sind triviale, alle andere echte Untergruppen

Def.: Ein Element $B \in \mathcal{G}$ ist konjugiert zum Element $A \in \mathcal{G}$, falls es ein Gruppenelement G gibt, für das gilt
$$B = G \cdot A \cdot G^{-1}$$

Falls B konj. zu A, dann ist auch A konj. zu B

$$B = G A G^{-1} \rightarrow A = G^{-1} B G$$

Def: Eine Klasse einer Gruppe $\mathcal{G}$ ist definiert als eine Menge von Gruppenelementen, die zueinander konjugiert sind

Konstruktion von Klassen:

Für ein bel. $g \in \mathcal{G}$ bildet man die Menge der Produkte $X g X^{-1}$ für alle $X \in \mathcal{G}$. Die versch. Elemente dieser Menge bilden eine Klasse (die auch g enthält, denn $EgE = g$)

Die Elemente einer Klasse sind zueinander konjugiert.

24.4.07

Theorem:

a) Jedes Element von $\mathcal{G}$ ist Element irgendeiner Klasse

b) Kein Element ist in zwei verschiedenen Klassen

c) Die Identität E bildet immer eine Klasse für sich

Beweis:

a) $T \in \mathcal{G} \rightarrow ETE^{-1} = T$

d.h. T ist Element seiner eigenen Klasse

b) $T \in \mathcal{G}$ Element einer Klasse, die $T' \in \mathcal{G}$ enthält und weiterhin Element —— " — T'' — "

$\hookrightarrow \exists X_1 \in \mathcal{G}$ mit $T = X_1 T' X_1^{-1}$

$\exists X_2 \in \mathcal{G}$ mit $T = X_2 T'' X_2^{-1}$

$\Rightarrow T' = \underbrace{X_1^{-1} X_2}_{\tilde{X}} \overbrace{T''}^{T} \underbrace{X_2^{-1} X_1}_{\tilde{X}^{-1}}$

$\rightarrow T' = \tilde{X} T'' \tilde{X}^{-1}$

$\Rightarrow T'$ und T'' sind konjugiert zueinander, also Elemente derselben Klasse

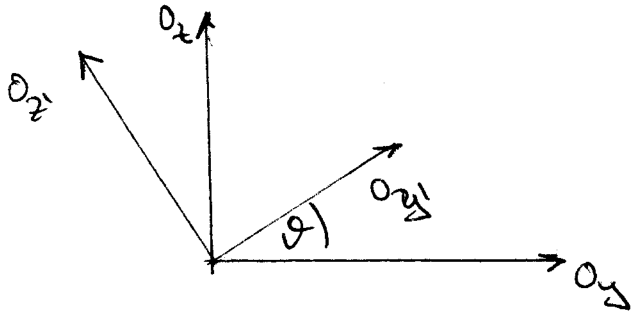
c) Für beliebiges $T \in \mathcal{G} \leadsto T E T^{-1} = E$

$\Rightarrow$ E ist eine Klasse für sich

Koordinatentransformationen

1) Rotationen

Sei O_x, O_y, O_z 3 untereinander orthogonale Koordinatenachsen und $O_{x'}, O_{y'}, O_{z'}$ — " — — " — mit demselben Ursprung wie die Achse O_x, O_y, O_z, und durch Rotation aus diesen hervorgeht



Ein Punkt P im Raum ist gegeben durch die Koordinaten $\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ im ungestrichenen System, und durch $\vec{r}' = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$ im gestrichenen System.

Dann ex. eine 3×3-Matrix $R(T)$, sodass $\vec{r}' = R(T)\vec{r}$

z. B. um x-Achse

$$R(T) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\vartheta & \sin\vartheta \\ 0 & -\sin\vartheta & \cos\vartheta \end{pmatrix}$$

Rotation lassen die Länge jedes Ortsvektors invariant, ebenso die Winkel zwischen beliebigen Paaren von Ortsvektoren

$$\vec{r}_1^{\,+} \cdot \vec{r}_2 = \vec{r}_1^{\,\prime +} \cdot \vec{r}_2^{\,\prime} = \vec{r}_1^{\,T} R(T)^+ R(T) \vec{r}_2$$

$$\rightarrow R(T)^+ R(T) = \underline{1}$$

$\det R(T) = +1$ eigentliche Rot

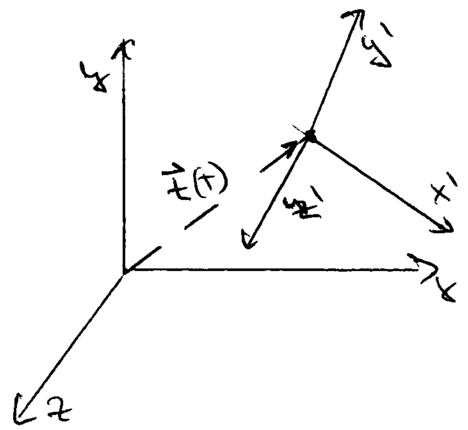
$\det R(T) = -1$ un- - ——

Def.: "Produkt" zweier Rotationen T_1 und T_2: diejenige Rotation, für die die Transformationsmatrix gegeben ist durch $R(T_1 T_2) = R(T_1) R(T_2)$

2) Translationen

$O_x, O_y, O_z \Rightarrow O_{x'}, O_{y'}, O_{z'}$

gegeneinander rotiert, aber nicht mit denselben Ursprung. Die Transformation T setzt beide Koordinatensysteme zueinander in Bezug.



Beziehung zwischen $\vec{r}$ und $\vec{r}^{\,\prime}$ eines festen Punktes P

$$\vec{r}^{\,\prime} = R(T)\vec{r} + \vec{t}(T)$$

Def.: $\vec{r}^{\,\prime} = \{R(T) \mid \vec{t}(T)\} \vec{r}$

Zwei aufeinanderfolgende Transformationen T_1 und T_2

$$\vec r\,' = \{R(T_2)\,|\,\vec t(T_2)\}\,\vec r$$

$$\vec r\,'' = \{R(T_1)\,|\,\vec t(T_1)\}\,\vec r\,'$$

$$\begin{aligned}
\vec r\,'' &= R(T_1)\,\vec r\,' + \vec t(T_1) = R(T_1)\left[R(T_2)\,\vec r + \vec t(T_2)\right] + \vec t(T_1) \\
&= \underbrace{R(T_1)\;R(T_2)\,\vec r}\; + \;\underbrace{R(T_1)\,\vec t(T_2) + \vec t(T_1)} \\
&= R(T_1 T_2)\,\vec r + \vec t(T_1 T_2)
\end{aligned}$$

Def: „Produkt" von Operationen T_1 und T_2

$$\begin{aligned}
\{R(T_1, T_2)\,|\,\vec t(T_1 T_2)\} &= \{R(T_1)\;R(T_2)\,|\,R(T_1)\,\vec t(T_2) + \vec t(T_1)\} \\
&= \{R(T_1)\,|\,t(T_1)\}\{R(T_2)\,|\,\vec t(T_2)\}
\end{aligned}$$

Dieses Produkt erfüllt das Assoziativgesetz

Def: Inverses von $\{R(T)\,|\,\vec t(T)\}$

$$\{R(T)\,|\,\vec t(T)^{-1}\}^{-1} = \{R(T)^{-1}\,|\,-R(T)^{-1}\,\vec t(T)\}$$

für das Inverse eines Produkts gilt

$$\{R(T_1 T_2)\,|\,\vec t(T_1 T_2)\}^{-1} = \{R(T_2)\,|\,\vec t(T_2)\}^{-1} \cdot \{R(T_1)\,|\,\vec t(T_1)\}^{-1}$$

„reine" Rotation: $\vec t(T) = 0$ $\qquad \{R(T)\,|\,\vec 0\}$

„reine" Translation: $R(T) = 1$ $\qquad \{1\,|\,\vec t(T)\}$

Identität $\qquad \{1\,|\,\vec 0\}$

Die Gruppe der Schrödinger-Gleichungen

Betrachte ein physikalisches System, das durch einen (zeitunabhängigen) Hamiltonoperator $\hat{H}$ beschrieben wird

Vereinfachende Annahmen:

1) $\hat{H}$ ist ein Ein-Teilchen-Hamiltonoperator $\hat{H} = \hat{H}(\vec{r})$
(für mehr als ein Teilchen soll $\hat{H}(\vec{r})$ ein effektiver (Mean-Field) Hamiltonoperator sein, z.B. Hartree-Fock Theorie, Dichtefunktionaltheorie)

2) $\hat{H}$ ist unabhängig vom Spin → Wellenfunktion ist skalare Funktion multipliziert mit einer Spin-Funktion (für Elektronen $|\uparrow\rangle$, $|\downarrow\rangle$)

Betrachte die Menge von Koordinatentransformationen, die den Hamiltonoperator invariant lassen, d.h.

$$\hat{H}(\{R(T)\,|\,\vec{t}(T)\}\vec{r}) = \hat{H}(\vec{r})$$

Diese Menge von Koordinatentransformationen bilden eine Gruppe, die "Gruppe der Schrödingergleichungen" (oder die "Invarianzgruppe des Hamiltonoperators")

Überprüfe Gruppenaxiome:

1) $T_1, T_2 \in \mathcal{G} \rightarrow T_1 T_2 \in \mathcal{G}$

z.z.: $\hat{H}$ invariant unter T_1 und T_2 → $\hat{H}$ invariant unter $T_1 T_2$

$$\hat{H}(\vec{r}'') = \hat{H}(\vec{r}') \qquad \vec{r}'' = \{R(T_1)\,|\,\vec{t}(T_1)\}\,\vec{r}'$$
$$\hat{H}(\vec{r}') = \hat{H}(\vec{r}) \qquad \vec{r}' = \{R(T_2)\,|\,\vec{t}(T_2)\}\,\vec{r}$$

$\rightarrow \hat{H}(\vec{r}'') = \hat{H}(r) = H(\{R_1(T_1)|\vec{t}(T_1)\}\{R(T_2)|\vec{t}(T_2)\}\vec{r})$

2) Assoziativgesetz $\rightarrow$ Übung

3) Identität : $\{1|\vec{0}\}$

$$\hat{H}(\{1|\vec{0}\}\vec{r}) = \hat{H}(\vec{r})$$

4) Inverse $\hat{H}(\vec{r}') = H(\vec{r})$ $\qquad \vec{r}' - \{R(T)|\vec{t}(T)\}^{-1}\vec{r}$

<u>Skalarer Transformationsoperator</u>

Sei $\psi(\vec{r})$ ein skalares Feld, wobei $\vec{r}$ ~~sich auf einen~~ sich auf einen Ortsvektor im Koordinatensystem O_x, O_y, O_z bezieht. Das <u>selbe</u> Feld wird in einem anderen Koord.-System $O_{x'}, O_{y'}, O_{z'}$ durch eine Funktion $\psi'(\vec{r}')$ dargestellt

$$\psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r})$$

Seien die Koord-Systeme durch die Koord-Trafo. T verbunden

$$\vec{r}' = \{R(T)|\vec{t}(T)\}\vec{r} \rightarrow \vec{r} = \{R(T)|\vec{t}(T)\}^{-1}\vec{r}'$$

$$\psi'(\vec{r}) = \psi(\{R(T)|\vec{t}(T)\}^{-1}\vec{r})$$

Definiere skalaren Transformationsoperator $\hat{P}(T)$

$$\psi'(\vec{r}) = \hat{P}(T)\psi(\vec{r}) = \psi(\{R(T)|\vec{t}(T)\}^{-1}\vec{r})$$

Eigenschaften:

- linear $\hat{P}(T)\,(a\,\phi(\vec r) + b\,\psi(\vec r))$
$= a\,\hat{P}(T)\phi(\vec r) + b\,\hat{P}(T)\,\psi(\vec r)$

- unitär im Hilbert-Raum L^2

$$\langle \hat{P}(T)\,\phi \,|\, \hat{P}(T)\,\psi\rangle = \langle \phi|\psi\rangle$$

mit $\langle\phi|\psi\rangle = \int d^3r\, \phi^*(\vec r)\,\psi(\vec r)$

und $\langle\phi|\phi\rangle < \infty$

$$\langle \hat{P}(T)\,\phi \,|\, \hat{P}(T)\psi\rangle$$

$$= \int d^3r'\, (\hat{P}(T)\,\phi^*(\vec r))\,\hat{P}(T)\,\psi(\vec r)$$

$$= \int d^3r'\, \phi^*(\{R|\vec t\}^{-1}\vec r')\,\psi(\{R|\vec t\}^{-1}\vec r')$$

def. $\vec r'' := \{R(T)|\vec t(T)\}^{-1}\vec r' \rightarrow \vec r' = \{R(T)|\vec t(T)\}\vec r''$

$d^3r' := \det \overleftrightarrow{J}\; d^3r''$, $\overleftrightarrow{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x'}{\partial x''} & \frac{\partial x'}{\partial y''} & \frac{\partial x'}{\partial z''} \\ \frac{\partial y'}{\partial x''} & \cdots & \\ & \cdots & \end{pmatrix}$

- $\hat{P}(T_1T_2) = \hat{P}(T_1)\,\hat{P}(T_2)$

Zeige, dass für beliebige $\psi(\vec r)$ gilt:

$$\hat{P}(T_1T_2)\,\psi(\vec r) = \hat{P}(T_1)\,(\underbrace{\hat{P}(T_2)\,\psi(\vec r)}_{\phi(\vec r)})$$

$$= \phi(\{R(T_1)|\vec t(T_1)\}^{-1}\,\vec r)$$

$$= \psi(\underbrace{\{R(T_2)|\vec t(T_2)\}^{-1}\{R(T_1)|\vec t(T_1)\}^{-1}}_{\{R(T_1T_2)|\vec t(T_1T_2)\}}\vec r)$$

- Für jede Koord.-Trafo T der Gruppe der Schrödinger-Gleichungen gilt

(Beh.:) $\hat{P}(T)\,\hat{H}(\vec{r}) = \hat{H}(\vec{r})\,\hat{P}(T)$

Bew.: $\hat{P}(T)\cdot\big(\underbrace{\hat{H}(\vec{r})\,\psi(\vec{r})}_{\phi(\vec{r})}\big) = \phi\left(\{R|\vec{t}\}^{-1}\vec{r}\right)$

$$= \underbrace{\hat{H}\left(\{R|\vec{t}\}^{-1}\vec{r}\right)\psi\left(\{R|\vec{t}\}^{-1}\vec{r}\right)}_{\hat{H}(\vec{r})\,\hat{P}(T)\,\psi(\vec{r})}$$

3.5.07

Darstellungen von Gruppen

Def.: Homomorphe Abbildung einer Gruppe $\mathcal{G}$ auf eine Gruppe $\mathcal{G}'$:

Seien $\mathcal{G}, \mathcal{G}'$ zwei gegebene Gruppen und f sei eine Abbildung, die die Gruppenelemente $g \in \mathcal{G}$ auf Gruppenelemente $g' \in \mathcal{G}'$ abbildet, d.h.

$$g' = f(g)$$

Wenn gilt

$$f(g_i \cdot g_j) = f(g_i)\cdot f(g_j),$$

dann heißt f eine homomorphe Abbildung,

$$\mathcal{G} \sim \mathcal{G}'$$

Bsp.: $C_{3v} \sim C_2$

C_{3v} = Gruppe des gl.s. Dreiecks Ordnung 6
$C_2 = \{E, C\}$

homomorphe Abb.:

$$E, C_3, C_3^2 \xrightarrow{f} E$$

$$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 \xrightarrow{f} C$$

$\sigma_i = \sigma_1$ $\qquad f(\sigma_1) = C\,;\ f(C_3^2) = E \Rightarrow f(\sigma_1)\cdot f(C_3^2) = C$

$\sigma_j = C_3^2$ $\qquad \sigma_1 \cdot C_3 = \sigma_3 \qquad \Rightarrow f(\sigma_1\cdot C_3) = C$

Beachte: die Abbildung ist $n\,(=3)$ zu 1,
d.h. je 3 Elemente von C_{3v} werden ein Element von C_2 abgebildet

<u>Def.</u>: Isomorphe Abbildung von $\mathcal{G}$ auf $\mathcal{G}'$

wenn f eine Eins-zu-Eins Abbildung einer Gruppe $\mathcal{G}$ auf eine Gruppe $\mathcal{G}'$ selber Ordnung wie $\mathcal{G}$ ist, sodass

$$f(g_i \cdot g_j) = f(g_i) \cdot f(g_j)$$

dann heißt f eine isomorphe Abbildung.

$$\mathcal{G} \cong \mathcal{G}'$$

<u>Def.</u>: Darstellungen einer Gruppe $\mathcal{G}$

Wenn es eine homomorphe Abbildung einer Gruppe $\mathcal{G}$ gibt auf eine Menge von nicht-singulären $d \times d$-Matrizen $\Gamma(T)$ mit Matrixmultiplikation als der Gruppenmultiplikation, dann bildet die Gruppe der Matrizen $\Gamma(T)$ eine d-dimensionale Darstellung Γ von $\mathcal{G}$ (d.h. $\Gamma(T_i)\,\Gamma(T_j) = \Gamma(T_i \cdot T_j)$)

Bsp. Darstellung von C_{3v}

1) $\Gamma^{(A1)}(E) = \Gamma^{(A1)}(C_3) = \Gamma^{(A1)}(\sigma_1) = \dots = 1$

1-dimensionale Matrix

2) $\Gamma^{(A2)}(E) = \Gamma^{(A2)}(C_3) = \Gamma^{(A2)}(C_3^2) = 1$

$\Gamma^{(A2)}(\sigma_1) = \Gamma^{(A2)}(\sigma_2) = \Gamma^{(A2)}(\sigma_3) = -1$

3) 2-dimensionale Darstellung $\rightarrow$ s. Aufg. 3

Def.: Basis einer Darstellung

Seien $\psi_1 \ldots \psi_d$ linear unabhängige Elemente eines Vektorraums und seien gegeben lineare Operatoren G_i, die auf die Elemente dieses Vektorraums wirken und untereinander eine Gruppe bilden. Dann heißt die Menge $\{\psi_1 \ldots \psi_d\}$ die Basis einer Darstellung Γ, wenn gilt

$$G_i \cdot \psi_n = \sum_{m=1}^{d} \Gamma(G_i)_{mn} \psi_m$$

für alle $G_i \in \mathcal{G}$. Die Elemente der Basis heißen Partner, Basisvektoren oder Basisfunktionen der Darstellung Γ

Bsp.: Basisfunktionen einer Gruppe $\mathcal{G}$ von Koordinatentransformationen T $(\{R \mid \vec{t}\})$

wenn gilt

$$\hat{P}(T)\ \psi_n(\vec{r}) = \sum_{m=1}^{d} \Gamma(T)_{mn} \psi_m(\vec{r}) \qquad n = 1 \ldots d$$

dann bilden die $\psi_n(\vec{r})$ eine Basis der d-dimens. Darstellung Γ von $\mathcal{G}$. Man sagt auch, dass sich "$\psi_n(\vec{r})$ transformiert wie die n-te Zeile von Γ"

Def.: Äquivalente Darstellungen

Sei Γ eine d-dimensionale Darstellung einer Gruppe $\mathcal{G}$ und S sei eine nicht-singuläre $d \times d$ Matrix. Definiere für jedes Element $T \in \mathcal{G}$ eine $d \times d$ Matrix

$$\Gamma'(T) = S^{-1}\ \Gamma(T)\ S$$

Dann bildet die Menge der Matrizen Γ' ebenfalls eine d-dimensionale Darstellung von $\mathcal{G}$. Die Darstellungen Γ und Γ' heißen dann äquivalent und sind durch eine Ähnlichkeitstransformation verbunden.

Zeige, dass Γ' eine Darstellung ist

$$\Gamma'(T_1)\,\Gamma'(T_2) = S^{-1}\,\Gamma(T_1)\,S S^{-1}\,\Gamma(T_2)\,S = \Gamma'(T_1 T_2)$$

<u>Def.</u>: Unitäre Darstellung einer Gruppe
Eine unitäre Darstellung Γ einer Gruppe $\mathcal{G}$ ist eine Darstellung für die die Darstellungsmatrizen $\Gamma(T_i)$ unitär sind für alle $T_i \in \mathcal{G}$

<u>Theorem</u>: Sei $\mathcal{G}$ eine endliche Gruppe. Dann ist <u>jede</u> Darstellung äquivalent zu einer unitären Darstellung

<u>Beweis</u>: $\to$ Übung

Reduzible und Irreduzible Darstellungen

Gegeben seien zwei Darstellungen $\Gamma^{(1)}$ und $\Gamma^{(2)}$ der Gruppe $\mathcal{G}$. Dann kann man eine Darstellung höherer Dimension konstruieren, z.B. durch

$$\Gamma(T) = \begin{pmatrix} \Gamma^{(1)}(T) & 0 \\ 0 & \Gamma^{(2)}(T) \end{pmatrix}$$

oder kurz $\Gamma(T) = \Gamma^{(1)}(T) \oplus \Gamma^{(2)}(T)$

$$\Gamma(T_1 T_2) = \begin{pmatrix} \Gamma^{(1)}(T_1 T_2) & 0 \\ 0 & \Gamma^{(1)}(T_1 T_2) \end{pmatrix}$$

$$\Gamma(T_1)\,\Gamma(T_2) = \begin{pmatrix} \Gamma^{1}(T_1) & 0 \\ 0 & \Gamma^{2}(T_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma^{1}(T_2) & 0 \\ 0 & \Gamma^{2}(T_1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Gamma^{1}(T_1)\,\Gamma^{1}(T_2) & 0 \\ 0 & \Gamma^{2}(T_1)\,\Gamma^{2}(T_2) \end{pmatrix}$$

allgemeiner:

$$\Gamma(T) = \Gamma^{(1)}(T) \oplus \Gamma^{(2)}(T) \oplus \ldots$$

Def. (Vollständig) Reduzierte Darstellung einer Gruppe $\mathcal{G}$.
Eine Darstellung Γ einer Gruppe $\mathcal{G}$ heißt "(vollständig) reduzibel", wenn sie äquivalent ist zu einer Darstellung die für alle Elemente $T \in \mathcal{G}$ die Block-Diagonalform hat. Ansonsten heißt die Darstellung Γ "irreduzibel"

Erste Anwendung von Darstellungen

Theorem: Die Eigenfunktionen eines n-fach entarteten Eigenwerts ε der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}(\vec{r})\,\psi(\vec{r}) = \varepsilon\,\psi(\vec{r})$$

bilden die Basis einer n-dimensionalen Darstellung der Gruppe der Schrödingergleichungen.

Beweis. Seien $\psi_1(\vec{r}) \ldots \psi_n(\vec{r})$ ein Satz linear unabhängiger Eigenfunktionen von $\hat{H}(\vec{r})$ zum Eigenwert ε_1, d.h.

$$\hat{H}\psi_i = \varepsilon\psi_i \qquad , i = 1 \ldots n$$

Für jede Transformation der Gruppe der Schrödingergleichungen gilt

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{r})\,(\hat{P}(T)\,\psi_i(\vec{r})) &= \hat{P}(T)\,(\hat{H}(\vec{r})\,\psi_i(\vec{r})) \\ &= \varepsilon\,\hat{P}(T)\,\psi_i(\vec{r}) \end{aligned}$$

d.h. $\hat{P}(T)\,\psi_i(\vec{r})$ ist Eigenfunktion von $\hat{H}$ zum Eigenwert ε.

$$\hat{P}(T)\,\psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{n} \Gamma(T)_{ji}\,\psi_j(\vec{r})$$ mit irgendwelchen Koeffizienten $\Gamma(T)_{ji}$

$$\hat{P}(T_1)\,\hat{P}(T_2)\,\psi_l(\vec{r}) = \hat{P}(T_1) \sum_{k=1}^{n} \Gamma(T_2)_{kl}\,\psi_k(\vec{r})$$

$$= \sum_{k=1}^{n} \Gamma(T_2)_{kl} \sum_{j=1}^{n} \Gamma(T_1)_{jk}\,\psi_j(\vec{r})$$

$$= \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \Gamma(T_1)_{jk}\,\Gamma(T_2)_{kl}\,\psi_j(\vec{r})$$

$$\hat{P}(T_1 T_2)\,\psi_l(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{n} \Gamma(T_1 T_2)_{jl}\,\psi_j(\vec{r})$$

$\{\psi_j\}$ linear unabhängig

$$\Gamma(T_1 T_2)_{jl} = \sum_k \Gamma(T_1)_{jk}\,\Gamma(T_2)_{kl}$$

$\Rightarrow$ Die Matrizen Γ bilden eine Darstellung der Gruppe der Schrödingergleichungen

8.5.07

1. Schursche Lemma

Gegeben seien zwei irreduzible Darstellungen $\Gamma^{(1)}$ und $\Gamma^{(2)}$ einer Gruppe $\mathcal{G}$ mit Dimension m und n. Dann ~~muss~~ gibt es eine $m \times n$ - Matrix, die die Beziehung

$$\Gamma^{(1)}(g) M = M\,\Gamma^{(2)}(g) \qquad \forall g \in \mathcal{G}$$

erfüllt, entweder

a) die Null-Matrix $M \equiv 0$, oder

b) eine quadr. $n \times n$ - Matrix mit $\det M \neq 0$

Beweis:

a) trivial

b) Sei $M \neq 0$, $m \geq n$

Sei $\psi_1 .. \psi_m$ eine Basis der Darstellung $\Gamma^{(1)}$

die transformiert wird wie

$$g\psi_j = \sum_{i=1} \Gamma^{(1)}(g)_{ij} \psi_i \qquad j = 1 .. m$$

Konstruiere neuen Satz von Funktionen:

$$\phi_l = \sum_{j=1}^{m} M_{jl} \psi_j \qquad l = 1 .. n$$

die transformieren wie

$$g\phi_l = \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{m} \Gamma^{(1)}(g)_{ij} M_{jl} \psi_i$$

$$\overset{(*)}{=} \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{m} M_{ij} \Gamma^{(2)}(g)_{jl} \psi_i$$

$$= \sum_{j=1}^{n} \Gamma^{(2)}(g)_{jl} \phi_j$$

↳ $\{\phi_l\}$ ist eine Basis (Form einer KO-Transf.)

↳ $m = n$, M muss reguläre Matrix sein, ansonsten wären die n Basisfunktionen ϕ_l nicht linear unabhängig

↯ zur Irreversibilität von $\Gamma^{(2)}$

q.e.d

---

* aus der Voraussetzung ⟹

$$[\Gamma^{(1)}(g) M]_{il} = [M \Gamma^{(2)}(g)]_{il}$$

$$\sum_{j=1}^{m} \Gamma^{(1)}(g)_{ij} M_{jl} = \sum_{j=1}^{n} M_{ij} \Gamma^{(2)}(g)_{jl}$$

2. Schursche Lemma

Eine $n \times n$-Matrix M, die mit allen Darstellungsmatrizen $\Gamma(g)$ einer n-dim., irreduzible Darstellung vertauscht, d.h.

$$\Gamma(g) M = M \Gamma(g) \qquad \forall g \in \mathcal{G}$$

ist ein Vielfaches der Einheitsmatrix, $M = c \cdot \mathbb{1}$, $c \in \mathbb{C}$

Beweis: Sei c eine bel. komplexe Zahl

$$\Gamma(g)(M - c\mathbb{1}) = (M - c\mathbb{1})\Gamma(g)$$

1. Schursches Lemma $\rightarrow$ entweder $M - c\mathbb{1} = 0$
oder $\det(M - c\mathbb{1}) \neq 0$

c beliebig: wähle c als einen der Eigenwerte
$\hookrightarrow$ $\det(M - c\mathbb{1}) = 0$

$\Rightarrow$ $M = c\mathbb{1}$ q.e.d.

Abelsche Gruppen

Theorem: Jede irreduzible Darstellung einer abelschen Gruppe ist eindimensional

Bew: Sei Γ eine irreduzible Darst einer Abelschen Gruppe

$$\Gamma(g)\Gamma(g') = \Gamma(g')\Gamma(g) \qquad \forall g, g' \in \mathcal{G}$$

2. Schursche Lemma $\Rightarrow$ $\Gamma(g') = c(g')\mathbb{1}$
$\hookrightarrow$ Γ ist nur irreduzibel, wenn es eine eindimensionale Darstellung ist.

Vgl. Blochtheorem:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\,\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$P(T)\,\psi_k(\vec{r}) = \underbrace{\Gamma(\{1|-\vec{R}\})}_{\text{eindimens. Darstellung}}\,\psi_k(\vec{r})$$

<u>Großes Orthogonalitätstheorem</u>

Sein $\Gamma^{(\alpha)}$ und $\Gamma^{(\beta)}$ zwei unitäre, irreduzible Darstellungen einer endlichen Gruppe $\mathcal{G}$ (Ordnung g), die nicht-äquivalent sein soll für $\alpha \neq \beta$ (und gleich für $\alpha = \beta$), dann gilt

$$\sum_g \Gamma^{(\alpha)}(g)^*_{ij}\,\Gamma^{(\beta)}(g)_{kl} = \frac{g}{d_\alpha}\,\delta_{\alpha\beta}\,\delta_{ik}\,\delta_{jl}$$

Dabei ist d_α die Dimension von $\Gamma^{(\alpha)}$

<u>Beweis:</u> Sei B eine beliebige $d_\alpha \times d_\beta$-Matrix.
Konstruiere eine Matrix M:

$$M = \sum_{g\in\mathcal{G}} \Gamma^{(\alpha)}(g^{-1})\,B\,\Gamma^{(\beta)}(g)$$

$$\Rightarrow \Gamma^{(\alpha)}(g')\,M = \sum_{g\in\mathcal{G}} \Gamma^{(\alpha)}(g'g^{-1})\,B\,\Gamma^{(\beta)}(g)$$

$g'' = g\,g'^{-1}$ + Umordnungstheorem

$$\overset{\swarrow}{=} \sum_{g''\in\mathcal{G}} \Gamma^{(\alpha)}(g''^{-1})\,B\,\underbrace{\Gamma^{(\beta)}(g''g')}_{\Gamma^{(\beta)}(g'')\,\Gamma^{(\beta)}(g')}$$

$$= M\,\Gamma^{(\beta)}(g')$$

$\Rightarrow$ M erfüllt 1. Schursches Lemma

1. Fall

$\Rightarrow$ Sei $\alpha \neq \beta \rightarrow M \equiv 0$

$$0 = M_{jl} = \sum_{i'} \sum_{k'} \sum_{g} \Gamma^{(\alpha)}(g^{-1})_{ji'} B_{i'k'} \Gamma^{(\beta)}(g)_{k'l}$$

B beliebig

$\hookrightarrow$ wähle $B_{ik} = \delta_{ii'} \delta_{kk'}$

$\hookrightarrow \sum_{g} \Gamma^{(\alpha)}(g^{-1})_{ji} \Gamma^{(\beta)}(g)_{kl} = 0$

Unitarität $\Gamma^{(\alpha)}(g^{-1})_{ji} = [\Gamma^{(\alpha)}(g)^{+}]_{ji}$

$$= \Gamma^{(\alpha)}(g)^{*}_{ij}$$

2. Fall

Sei $\alpha = \beta$: $\Gamma^{(\alpha)}$ und $\Gamma^{(\beta)}$ identisch

$\overset{\text{Schur 2}}{\Longrightarrow} \quad M = c\,\mathbb{1}$

$$c\,\delta_{lj} = \sum_{g \in G} \Gamma^{(\alpha)}(g^{-1})_{ji} \Gamma^{(\alpha)}(g)_{kl}$$

setze $l = j$ und summiere über j von 1 bis d_α

$$c = \sum_{g} \Gamma^{(\alpha)}(g^{-1})_{ji} \Gamma^{(\alpha)}(g)_{kj}$$

$$= \sum_{g} \underbrace{\Gamma^{(\alpha)}(g g^{-1})_{ki}}_{\delta_{ki}}$$

$$c\, d_\alpha = g\, \delta_{ki} \quad \rightarrow \quad c = \frac{g}{d_\alpha} \delta_{ki}$$

q.e.d.

Charaktere

Def.: Sei $\chi(g)$ definiert als Spur der Darstellungsmatrix $\Gamma(g)$ eines Gruppenelements $g \in \mathcal{G}$

$$\chi(g) = Sp\{\Gamma(g)\}$$
$$= \sum_{i=1}^{d} \Gamma(g)_{ii}$$

Dann heißt die Menge $\chi(g_1) \ldots \chi(g_g)$ für alle g Gruppenelemente der "Charakter" der Darstellung Γ. Ist Γ irreduzibel, dann heißt auch der Charakter irreduzibel

Eigenschaften:

1) Die Werte $\chi(g)$ sind gleich für alle Gruppenelemente derselben Klasse:

g_i, g_j selbe Klasse $\rightarrow \forall g: g g_i g^{-1} = g_j$

$$Sp\{\Gamma(g)\,\Gamma(g_i)\,\Gamma(g)^{-1}\} = Sp\{\Gamma(g_j)\}$$
$$= Sp\{\Gamma(g_i)\}$$

2) Äquivalente Darstellungen haben denselben Charakter

Γ, Γ' äquivalent:

$$\Gamma'(g) = S^{-1}\,\Gamma(g)\,S \qquad \forall g$$

$$Sp[\Gamma'(g)] = Sp[\Gamma(g)]$$

Theorem: 1 Orthogonalität für Charaktere

Charaktere zweier irreduzibler Darstellungen $\Gamma^{(\alpha)}$ und $\Gamma^{(\beta)}$ erfüllen die Orthogonalitätsbeziehung

$$\sum_{g \in \mathcal{G}} \chi^{(\alpha)}(g)^* \, \chi^{(\beta)}(g) = g \, \delta_{\alpha\beta}$$

Beweis: großes Orthogonalitätstheorem für Darstellungen

Reduktion einer reduziblen Darstellung

Eine reduzible Darstellung ist äquivalent zu einer direkten Summe von irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma(g) = \sum_{\alpha}^{\oplus} q_\alpha \, \Gamma^{(\alpha)}(g)$$

wobei q_α nicht-negative ganze Zahlen sind

$\rightarrow$ Charaktere

$$\chi(g) = \sum q_\alpha \, \chi^{(\alpha)}(g)$$

wie erhält man q_α? $\rightarrow$ multiplizieren mit $\chi^{(\beta)}(g)^*$ und $\sum_g$

$$\sum_g \chi^{(\beta)}(g)^* \chi(g) = \sum_\alpha q_\alpha \underbrace{\sum_g \chi^{(\beta)}(g)^* \chi^{(\alpha)}(g)}_{g \delta_{\alpha\beta}}$$

$$\Rightarrow \boxed{q_\alpha = \frac{1}{g} \sum_g \chi^{(\alpha)}(g)^* \, \chi(g)}$$

15.5.07

Kommentar zum 1. Orthogonalitätstheorem für Charaktere

Für alle h_k Elemente aus der Klasse $\mathcal{C}_k$ sind Charaktere gleich: schreibe $\chi^{(\alpha)}(g) = \chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_k)$ mit $g \in \mathcal{C}_k$

$$\sum_{k=1}^{n_c} h_k \chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_k)^* \chi^{(\beta)}(\mathcal{C}_k) = g \cdot \delta_{\alpha\beta}$$

mit n_c = Zahl der Klassen von $\mathcal{G}$

Theorem: 2. Orthogonalität für Charaktere $\chi^{(\alpha)}$ einer ~~Zweiten~~ irreduzibler Darstellungen $\Gamma^{(\alpha)}$ für die Klasse $\mathcal{C}_i$

$$\sum_{\alpha=1}^{n_r} \chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_i)^* \chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_j) = \delta_{ij} \frac{g}{h_j}$$

n_r: Zahl der nichtäquivalenten irreduziblen Darstellungen der Gruppe

h_j: Zahl der Elemente in Klasse $\mathcal{C}_j$

Konsequenzen:

betrachte Vektor

n_c-dim. Vektor

$$\{\sqrt{h_1}\,\chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_1), \sqrt{h_2}\,\chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_2), \dots, \sqrt{h_{n_c}}\,\chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_{n_c})\}$$

↳ 1. Orthogonalität ist nichts anderes als Skalarprodukt zweier solcher Vektoren

n_c-dimensionaler Vektorraum → max n_c lin. unabh. orthog. Vektoren → $n_r \leq n_c$

ähnlich: betrachte Vektor

$$\{ \chi^{(1)}(e_i), \chi^{(2)}(e_i), \dots \chi^{(n_r)}(e_i) \} \in n_r\text{-dim.}$$

$\rightarrow \quad n_c = n_r$

Die Zahl der Klassen ist gleich der Zahl der nicht-äquivalenten irreduziblen Darstellungen.

Charaktertafeln

z.B.:

C_{3v}

	irred. Darstell. \ Klasse	$1e_1$	$2e_2$	$3e_3$
A_1	$\Gamma^{(1)}$	1	1	1
A_2	$\Gamma^{(2)}$	1	1	-1
E	$\Gamma^{(3)}$	2	-1	0

Die reguläre Darstellung

Def: Die "reguläre Darstellung" ist definiert durch die Matrizen

$$\Gamma^{reg}(g)_{ij} = \delta(g_i^{-1} g g_j)$$

$$\text{mit} \quad \delta(g) = \begin{cases} 1 & \text{falls } g = E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

i, j sind Indizes für Gruppenelemente g_i und g_j

$\Rightarrow$ $\Gamma^{(reg)}$ ist g-dimensional wobei g die Ordnung der Gruppe ist

Γ^{reg} ist Darstellung:

$$[\Gamma^{reg}(g)\,\Gamma^{reg}(g')]_{ij} = \sum_k \Gamma^{reg}(g)_{ik}\,\Gamma^{reg}(g')_{kj}$$

$$= \sum_k \delta(g_i^{-1} g\, g_k)\,\delta(g_k^{-1} g'\, g_j)$$

$$= \delta(g_i^{-1} g\, g'\, g_j) \quad (*)$$

$$= [\Gamma^{reg}(g g')]_{ij}$$

(*) einziger Beitrag in der Summe für

$$g_i^{-1} g\, g_k = E \quad \text{und} \quad g_k^{-1} g'\, g_j = E$$

$$g_i^{-1} g\, \underbrace{g_k\, g_k^{-1}}_{E}\, g'\, g_j = E$$

Charakter von Γ^{reg}

$$\chi^{reg}(g) = \sum_{i=1}^{g} \Gamma^{reg}(g)_{ii} = \sum_{k=1}^{g} \delta(g_i^{-1} g\, g_i)$$

$$= \begin{cases} g & \text{für } g = E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Im Allgemeinen ist Γ^{reg} eine reduzible Darstellung, d.h.

$$\Gamma^{reg} \cong \sum_\alpha q_\alpha\, \Gamma^{(\alpha)}$$

$\Gamma^{(\alpha)}$: irreduzible Darstellung

$q^{(\alpha)}$: nicht-negative ganze Zahl

$$\chi^{reg}(g) = \sum_\alpha q_\alpha \chi^{(\alpha)}(g)$$

$$q_\alpha = \frac{1}{g} \sum_g \chi^{(\alpha)}(g)^* \chi^{reg}(g)$$

$$= \frac{1}{\cancel{g}} \chi^{(\alpha)}(E)^* \cdot \cancel{g}$$

$$= d_\alpha$$

d_α: Dimension der irred. Darstellung

$$\chi^{reg}(g) = \sum_\alpha d_\alpha \chi^{(\alpha)}(g)$$

$\Rightarrow$

für $g \neq E$ $\qquad \sum_\alpha d_\alpha \chi^{(\alpha)}(g) = 0$

für $g = E$ $\qquad \sum_\alpha d_\alpha \chi^{(\alpha)}(E) = \boxed{\sum_\alpha^{n_r} d_\alpha^2 = g}$

Konstruktion von Charaktertafeln

1) Bestimme Anzahl der Klasse $n_e = n_r$

2) Bestimme Dimension d_α der irred. Darstellung
$$\sum_{\alpha=1}^{n_r} d_\alpha^2 = g$$

3) Verwende 1. Orthogonalität
$$\sum_{k=1}^{n_c} h_k \chi^{(\alpha)}(C_k)^* \chi^{(\beta)}(C_k) = g\, \delta_{\alpha\beta}$$

4) Verwende 2. Orthogonalität
$$\sum_{\alpha=1}^{n_r} \chi^{(\alpha)}(C_i)^* \chi^{(\alpha)}(C_j) = \delta_{ij} \frac{g}{h_j}$$

Direkte Produktdarstellung

Erinnerung: Direktes Produkt zweier Matrizen [1]

A: $m \times m$ - Matrix, B: $n \times n$ - Matrix

$\rightarrow$ $A \otimes B$ ist $(mn) \times (mn)$ - Matrix mit

$$(A \otimes B)_{js,kt} = A_{jk} \cdot B_{st}$$

$$1 \le j,k \le m \quad ; \quad 1 \le s,t \le n$$

Zeile/Spalten der direkten Produktmatrix werden durch Doppelindizes (js) indiziert ($m \cdot n$ versch. Werte)

Bew.: (js, kt) - Element auf der rechten Seite:

$$(AA')_{jk}(BB')_{st} = \sum_{l=1}^{m} A_{jl} A'_{lk} \sum_{u=1}^{n} B_{su} B'_{ut}$$

(js, kt) - Element auf der linken Seite:

$$[(A \otimes B)(A' \otimes B')]_{js,kt} = \sum_{l=1}^{m} \sum_{u=1}^{n} (A \otimes B)_{js,lu} \cdot (A' \otimes B')_{lu,kt}$$

$$= \sum_{l=1}^{m} \sum_{u=1}^{n} A_{jl} B_{su} A'_{lk} B'_{ut}$$

q.e.d.

---

1) Direktes Produkt:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} & A_{12}\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} \\ A_{21}\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} & A_{22}\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} \end{pmatrix}$$

Theorem: Seien $\Gamma^{(p)}$ und $\Gamma^{(q)}$ zwei unitäre, irred. Darstellungen einer Gruppe $\mathcal{G}$ mit Dim. d_p bzw d_q. Dann bilde die Menge der Matrizen

$$\Gamma(g) = \Gamma^{(p)}(g) \otimes \Gamma^{(q)}(g)$$

für alle $g \in \mathcal{G}$ eine unitäre Darstellung von $\mathcal{G}$ mit Dimension $d_p \cdot d_q$. Dies ist die "direkte Produktdarstellung" $\Gamma = \Gamma^{(p)} \otimes \Gamma^{(q)}$. Der Charakter dieser Darstellung ist geg. durch

$$\chi(g) = \chi^{(p)}(g)\, \chi^{(q)}(g)$$

Bew.: Γ ist Darstellung

$$\Gamma(g_1)\,\Gamma(g_2) = \left[\Gamma^{(p)}(g_1) \otimes \Gamma^{(q)}(g_1)\right] \cdot \left[\Gamma^{(p)}(g_2) \otimes \Gamma^{(q)}(g_2)\right]$$

$$= \Gamma^{(p)}(g_1 g_2) \otimes \Gamma^{(q)}(g_1 g_2)$$

Charakter von Γ

$$\chi(g) = \sum_{j=1}^{d_p} \sum_{s=1}^{d_q} \left[\Gamma^{(p)}(g) \otimes \Gamma^{(q)}(g)\right]_{js,\, js}$$

$$= \sum_{j=1}^{d_p} \sum_{s=1}^{d_q} \Gamma^{(p)}(g)_{jj}\; \Gamma^{(q)}(g)_{ss}$$

$$= \chi^{(p)}(g)\, \chi^{(q)}(g)$$

Im Allgemeinen ist die direkte Produktdarst. reduzibel, d.h. $\Gamma = \Gamma^{(p)} \otimes \Gamma^{(q)} \cong \sum n_{pq}^{r}\, \Gamma^{(r)}$ $\qquad (*)$

wobei n_{pq}^{r} angibt, wie oft die irred. Darst. $\Gamma^{(r)}$ in der Reduktion von $\Gamma^{(p)} \otimes \Gamma^{(q)}$ auftaucht.

Die rechte Seite von (*) heißt "Clebsch-Gordon-Reihe" von $\Gamma^{(p)} \otimes \Gamma^{(q)}$

n_{pq}^{r} best. über

$$n_{pq}^{r} = \frac{1}{g} \sum_{g \in \mathcal{G}} \chi(g)\, \chi^{(r)}(g)^*$$
$$= \frac{1}{g} \sum_{g} \chi^{(p)}(g)\, \chi^{(q)}(g)\, \chi^{(r)}(g)^*$$

s. Charaktertafel

Beispiel: C_{3v}, 2-dim. Dst. $\Gamma^{(3)}\ (=E)$, $E \otimes E$

$$\chi^{(E\otimes E)}(e_1) = \chi^{(E)}(e_1)\, \chi^{(E)}(e_1) = 4$$
$$\chi^{(E\otimes E)}(e_2) = \chi^{(E)}(e_2)\, \chi^{(E)}(e_2) = 1$$
$$\chi^{(E\otimes E)}(e_3) = \chi^{(E)}(e_3)\, \chi^{(E)}(e_3) = 0$$

$$n_{33}^{3} = \frac{1}{6}\left[4 \cdot 2 + 2(-1) + 3 \cdot 0\right] = 1$$

$$n_{33}^{1} = \frac{1}{6}\left[4 \cdot 1 + 2 \cdot 1 + 0\right] = 1$$

$$n_{33}^{2} = 1$$

22.5.07

Gruppentheorie in der Quantenmechanik

1) Lösung der (Einteilchen-) Schrödingergleichung

stationäre 1-Teilchen SG:

$$\hat{H}(\vec{r})\, \varphi(\vec{r}) = \varepsilon \varphi(\vec{r})$$

soll gelöst werden für unbekannte Eigenfunktion und Eigenwert ε

1. Ansatz: entwickle φ in vollst. Basis

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{\infty} a_j \psi_j(\vec{r})$$

Breche Serie ab, also

$$\varphi(\vec{r}) \approx \sum_{j=1}^{N} a_j \psi_j(\vec{r})$$

(z.B. LCAO-Methode; atomare Basisfunktionen

Ansatz in SG einsetzen, mit ψ_k^* multiplizieren, Integrieren

$$\sum_{j=1}^{N} \left[\langle \psi_k | \hat{H} | \psi_j \rangle - \varepsilon \langle \psi_k | \psi_j \rangle \right] a_j = 0$$

$\Rightarrow$ nur nichttriv. Lsg wenn

$$0 = \det \left[\langle \psi_k | \hat{H} | \psi_j \rangle - \varepsilon \langle \psi_k | \psi_j \rangle \right]$$

$\Rightarrow$ Bedingung für Eigenwerte ε, dann bestimmt man a_j

<u>praktisches Problem</u>: bessere Lsg für größere N, aber: der Aufwand zur Berechnung der Det + EW + EV wächst schnell mit größeren N (ungefähr N^3)

Erinnerung: Eigenfunktion $\varphi(\vec{r})$ transformiert wie eine[1] irred. Darstellung der Gruppe der SG

$$\hat{P}(T)\, \varphi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{d_P} \Gamma^{(P)}(T)_{ji}\, \varphi_j(\vec{r})$$

wobei d_P die Dimension von $\Gamma^{(P)}$ ist und außerdem ist d_P gleich dem Entartungsgrad des zu $\varphi_i(\vec{r})$ gehörigen Eigenwerts ε_i

[1] irgendeine der Darst.

Verwende diese Eigenschaft, um Diagonalisierung effizient zu machen:

- ordne Basisfunktionen derart, dass sie sich wie die versch. irred. Darst. der Gruppe der SG transformieren

$\psi_j \to \psi^p_{jm}(\vec{r})$; m bezeichnet welches $\phi = \phi_m$ dargestellt werden soll
p bezeichnet die Dst $\Gamma^{(p)}$, die zur Entwicklung verwendet wurde (siehe vorher. Seite)

und $\hat{P}(T)\,\psi^p_{jm}(\vec{r}) = \sum_{l=1}^{d_p} \Gamma^{(p)}(T)_{lm}\,\psi^p_{jl}(\vec{r})$

$\langle \psi^q_{kn} | \psi^p_{jm} \rangle = \delta_{qp}\,\delta_{mn}\,\langle \psi^p_{km} | \psi^p_{jm} \rangle$

ähnlich:

$\langle \psi^q_{kn} | \hat{H} | \psi^p_{jm} \rangle = \delta_{qp}\,\delta_{mn}\,\langle \psi^p_{km} | \hat{H} | \psi^p_{jm} \rangle$

$$\langle \psi^q_{kn} | \hat{H} | \psi^p_{jm} \rangle = \langle P\psi^q_{kn} | PHP^{-1} | P\psi^p_{jm} \rangle$$

$$= \frac{1}{g} \sum_{m'l=1}^{d_q} \sum_{m'=1}^{d_p} \underbrace{\sum_T \Gamma^{(q)}(T)^*_{l n}\,\Gamma^{(p)}(T)_{m'm}}_{\substack{\text{GOT} \\ = \frac{g}{d_p}\delta_{pq}\delta_{m'n}\delta_{m'm}}}$$

$$= \delta_{qp}\,\delta_{mn}\,\underbrace{\frac{1}{d_p}\sum_{m'=1}^{d_p} \langle \psi^p_{km'} | \hat{H} | \psi^p_{jm'} \rangle}_{\text{unabhängig von } m}$$

q.e.d.

→ Vertausche Zeilen und Spalten in der Det. derart, dass alle Terme die zu einer best. Zeile einer bestimmten irred. Darstellung gehören, zusammen gruppiert werden

$$\Rightarrow \det \begin{pmatrix} D(1,1) & & & & & 0 \\ & D(1,2) & & & & \\ & & \ddots & & & \\ & & & D(1,d_1) & & \\ & 0 & & & D(2,1) & \\ & & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

mit den Untermatrizen

$$D(p,m)_{kj} = \langle \psi_{km}^{p} | \hat{H} | \psi_{jm}^{p} \rangle - \varepsilon \langle \psi_{km}^{p} | \psi_{jm}^{p} \rangle$$

$$\rightarrow \det(\cdot\cdot) = \prod_{p} \prod_{m=1}^{d_p} \det\left(D(p,m)\right) = 0$$

$$\det(D(p,m)) = 0$$

i.a. wesentlich kleinere Dimension!

Außerdem: Säkulargleichung für $D(p,1)$, $D(p,2)$ ... $D(p,d_p)$ für irred. Darst. p muss nur einmal gelößt werden

<u>Projektionsoperatoren</u>

oder: wie konstruiert man symmetrie-adaptive Basisfunktionen?

Def.: Projektionsoperatoren:

Sei $\Gamma^{(p)}$ eine unitäre irred. Darstellung (Dimension d_p) einer endlichen Gruppe $\mathcal{G}$ von Koord.-Transform. (Ordnung g). Dann sind die Projektionsoperatoren definiert als

$$P^{(P)}_{mn} = \frac{d_P}{g} \sum_{T \in \mathcal{G}} \Gamma^{(P)*}_{mn} \hat{P}(T) \qquad \text{für } m,n = 1..d_P$$

bel. Funktion $f(\vec{r})$ enthält i. A. Komponenten von Basisfkt. versch. irred. Darst.

$$f(\vec{r}) = \sum_P \sum_{m=1}^{d_P} c^{(P)}_m \varphi^{(P)}_m (\vec{r})$$

$$P^{(P)}_{mn} f(\vec{r}) = \frac{d_P}{g} \sum_{P'} \sum_{m'=1}^{d_{P'}} c^{(P')}_{m'} \sum_T \Gamma^{(P)}(T)^*_{mn} \hat{P}(T) \varphi^{(P')}_{m'} (\vec{r})$$

$$= \frac{d_P}{g} \sum_{P'} \sum_{m'=1}^{d_{P'}} c^{(P')}_{m'} \sum_{l=1}^{d_{P'}} \underbrace{\sum_T \Gamma^{(P)}(T)^*_{mn} \Gamma^{(P')}(T)_{lm'}}_{\text{s.o.} \ \frac{g}{d_P}\delta_{PP'}\delta_{ml}\delta_{nm'}} \varphi^{(P')}_l (\vec{r})$$

$$= c^{(P)}_n \varphi^{(P)}_m (\vec{r})$$

<u>Aufspalten von Energieniveaus durch eine Störung</u>

ggb. sei $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$
wobei die Symmetriegruppe von H_0 sei $\mathcal{G}_0$
——— " ——— H_1 sei $\mathcal{G}_1$

wenn $\mathcal{G}_0 = \mathcal{G}_1$: Symmetrie unverändert, Eigenfkt. von $\hat{H}_0$ sind Basis für dieselbe irred. Darstellung wie die Eigenfunktionen von $\hat{H}$, Energieeigenwerte werden nur verschoben, aber nicht aufgespaltet wenn H_1 niedrigere Symmetrie als $\hat{H}_0$ hat:

$\Rightarrow$ $\mathcal{G}_1$ ist eine Untergruppe von $\mathcal{G}_0$. Sei Γ_0 eine irred. Darstellung von $\mathcal{G}_0$ die zu einem entarteten, ungestörten Eigenzustand gehört.

Γ_0 ist Irrep von $\mathcal{G}_0$, möglicherweise ~~nicht~~ ist Γ_0 aber keine Irrep von $\mathcal{G}_1$

$$\Rightarrow \text{reduziere } \Gamma_0 \xrightarrow{H_1} \underbrace{\Gamma_\alpha + \Gamma_\beta + \ldots}_{\text{Irreps von } \mathcal{G}_1}$$

wenn diese Reduktion n irred. Darst. von $\mathcal{G}_1$ enthält
$\rightarrow$ entartetes, ungestörtes Niveau spaltet auf in n Eigenwerte, die Entartungen dieser neuen EW ist gegeben durch die Dimension der auftauchenden Irreps von $\mathcal{G}_1$

29.5.07

<u>Nachtrag (GT in der QM)</u>

d-fach entartete Eigenfunktionen φ_i eines Hamiltonoperators transformieren wie d-dimensionale Darstellungen der Gruppe der SG

$$\hat{P}(T)\, \varphi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{d} \Gamma(T)_{ji}\, \varphi_j(\vec{r})$$

Fall 1: Γ ist irreduzibel, $\Gamma(T) = \Gamma^{(p)}(T)$, $d = d_p$
$\rightarrow$ Eigenwert ist d_p-fach entartet

Fall 2: Γ ist reduzibel

Ann. der Einfachheit halber: $\Gamma = \Gamma^{(p)} \oplus \Gamma^{(q)} = \begin{pmatrix} \Gamma^{(p)} & 0 \\ 0 & \Gamma^{(q)} \end{pmatrix}$
$p \neq q$

$$\hat P(T)\,\varphi_i(\vec r) = \begin{cases} \sum_{j=1}^{d_p} \Gamma^{(p)}(T)_{ji}\;\varphi_j(\vec r) & i \le d_p \\ \sum_{j=d_p+1}^{d_p+d_q} \Gamma^{(q)}(T)_{j-d_p,\,i-d_p}\;\varphi_j(\vec r) & i > d_p \end{cases}$$

d.h. φ_i transformiert entweder wie $\Gamma^{(p)}$ oder wie $\Gamma^{(q)}$

Sei ψ^q_{km} eine Basisfunktion der Irrep $\Gamma^{(q)}$

$$\langle \psi^q_{km} | \hat H | \psi^p_{jn} \rangle = \delta_{pq}\,\delta_{nm}\,\underbrace{\frac{1}{d_p}\sum_{m'=1}^{d_p} \langle \psi^p_{km'} | \hat H | \psi^p_{jm'} \rangle}_{\text{unabh. von } m}$$

$$\begin{array}{cc} & p \rightarrow \\ q \downarrow & \end{array}$$
$$H = \begin{pmatrix} & 0 & 0 \\ 0 & & 0 \\ 0 & 0 & \end{pmatrix}$$

Eigenwerte aus $\det D(p,m) = 0$

$$[D(p,m)] = \langle \psi^p_{km} | \hat H | \psi^p_{jm} \rangle - \varepsilon \langle \psi^p_{km} | \psi^p_{jm} \rangle$$

Fall 2: $\det(D(p,m)) = 0$ liefert d_p-fach entart. EW

$\det(D(q,m)) = 0$ liefert d_q-fach entart. EW

im Fall 2 haben diese beiden Glgn. mind. einen gemeinsamen Eigenwert.

I. A. gibt es keinen "Symmetriegrund" für diese zusätzliche Entartung $\Rightarrow$ "zufällige Entartung"

wenn sich solche "zufällige Entartungen" häufen, sollte man auf zusätzliche Symmetrien prüfen.

Auswahlregeln: Dipolübergänge

Betrachte ein QM-System im zeitabhängigen el. Feld $\vec{E}(t)$

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$, $\hat{H}_0$ sei zeitunabh.

$\hat{H}_0 \varphi^{(0)}_{nrj}(\vec{r}) = \varepsilon^{(0)}_{nr} \varphi_{nrj}(\vec{r})$

n: Hauptquantenzahl
r: Index für Irred. Dst.
j: Index für Partner der Irred. Dst.

$\hat{W} = \hat{W}(t) = -\hat{\vec{D}} \vec{E}(t)$ mit $\hat{\vec{D}} = q\vec{r}$ (Dipolmoment)

$\vec{E}(t) = \vec{e} E(t)$; $\vec{e}$: Einheitsvektor in Polarisationsrichtung

Dipolmatrixelement: $\vec{D}_{mn} = \langle \varphi^{(0)}_{m\mu i} | \hat{\vec{D}} | \varphi^{(0)}_{nrj} \rangle$

Übergangsrate ($\hat{=}$ Übergangswahrsch. pro Zeiteinheit)

$w_{mn} \sim |\vec{e} \cdot \vec{D}_{mn}|^2 \, |E(\omega)|^2$

$\omega = \omega_m - \omega_n$; $\omega_m = \frac{\varepsilon^{(0)}_m}{\hbar}$

Übergangswahrsch.

$E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \, E(t) \, e^{-i\omega t}$

$\Rightarrow$ Übergänge sind nur möglich, wenn $\underline{\vec{D}_{mn} \neq 0}$

Raman-Streuung

betrachte $\vec{E}$-Feld $\vec{E}(t) = \vec{e} E_0 \cos(\omega t)$ mit Einheitsvektor $\vec{e}$ in Polarisationsrichtung. Ann.: $\omega \neq \omega_m - \omega_n$ wobei ω_m, ω_n Frequenzen des ungest. Systems

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(\vec{r},t) = \hat{H}_0 \psi_n(\vec{r},t) + \hat{W}(t) \psi_n(\vec{r},t)$$

$$\hat{W}(t) = -\hat{\vec{D}} \vec{E}(t)$$

$H_0 \varphi^{(0)}_n(\vec{r}) = \varepsilon^{(0)}_n \varphi^{(0)}_n(\vec{r})$ sei gelöst

Ansatz: $\psi_n(\vec{r},t) = \varphi^{(0)}_n(\vec{r}) e^{-i\omega_n t} + u^{(+)}_n(\vec{r}) e^{-i(\omega_n+\omega)t} + u^{(-)}_n(\vec{r}) \cdot e^{-i(\omega_n-\omega)t} + O(W^2)$

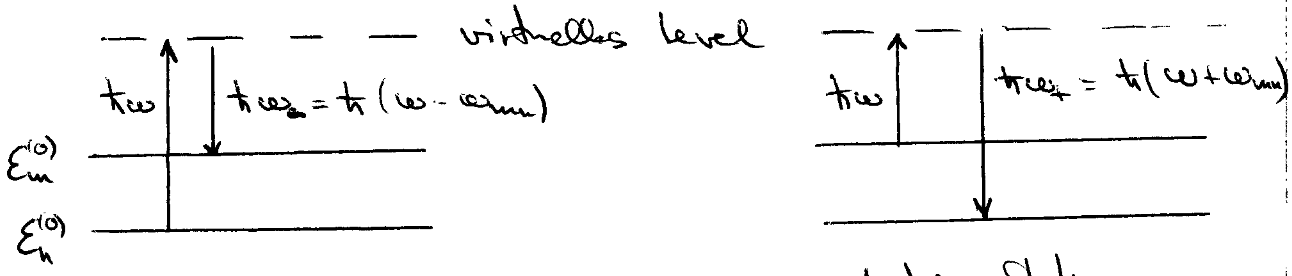
Übung $\rightarrow$ $u_n^{(\pm)}(\vec r) = -\frac{E_0}{2\hbar}\sum_k \frac{\vec e\,\vec D_{nk}}{\omega_{nk}\pm\omega}\,\varphi_k^{(0)}(\vec r)$ mit $\omega_{nk} = \omega_n - \omega_k$

Zeitabh. Dipolmoment

$$\vec d_{mn}(t) = \langle \psi_m(t) | \vec D | \psi_n(t) \rangle$$
$$= \vec D_{mn}\, e^{i\omega_{mn}t} + \vec D_{mn}^{(+)}\, e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} + D_{mn}^{(-)}\, e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}$$

$$D_{mn}^{(\pm)} = -\frac{E_0}{2\hbar}\sum_k \left[\frac{(\vec e\,\vec D_{mk})\vec D_{kn}}{\omega_{mk}\pm\omega} + \frac{(\vec e\,\vec D_{nk}^{*})\vec D_{km}^{*}}{\omega_{nk}\mp\omega}\right]$$

$\vec D_{mn}^{(\pm)}$ beschreibt Übergänge bei versch. Frequenzen $\omega_{mn}\pm\omega$



Stokes-Prozess

Anti-Stokes-Prozess

Intensität: $I^{(\pm)} \sim |\vec D_{mn}^{(\pm)}|^2$

für $\omega \gg \omega_{mk}, \omega_{nk}$

$$\rightarrow \left[\vec D_{mn}^{\pm}\right]_i = \pm\frac{E_0}{2\hbar\omega^2}\Big[\sum_j e_j\big((\omega_m+\omega_n)\langle\varphi_m|D_j D_i|\varphi_n^{(0)}\rangle$$
$$-\frac{1}{\hbar}\langle\varphi_m^{(0)}|D_i H_0 D_j + D_j H_0 D_i|\varphi_n^{(0)}\rangle\big)\Big]$$

Vereinfachung / Näherung ??? (nach Lehrbuch)

$$\left(D_{mn}^{\pm}\right)_i = \pm\frac{E_0}{2\hbar\omega^2}\,\bar\omega(m,n)\sum_j e_j\langle\varphi_m^{(0)}|D_j D_i|\varphi_n^{(0)}\rangle$$

Auswahlregel für Raman-Übergänge

untersuche ob $\langle \varphi_n^{(0)} | D_i D_j | \varphi_n^{(0)} \rangle = q^2 \langle \varphi_n^{(0)} | x_i x_j | \varphi_n^{(0)} \rangle$ durch Symmetrie verschwindet.

Def.: Sei $\hat{Q}_1^q, \hat{Q}_2^q, \dots$ ein Satz von d_q linearen Operatoren, die auf Funktionen aus L^2 wirken und folgende Gleichungen erfüllen:

$$\hat{P}(T)\, \hat{Q}_j^q\, \hat{P}(T)^{-1} = \sum_{k=1}^{d_q} \Gamma^{(q)}(T)_{kj}\, \hat{Q}_k^q \quad \text{für } j = 1 .. d_q$$

und für jedes T der Gruppe $\mathcal{G}$ von Koordinatentransformationen. Dabei ist $\Gamma^{(q)}$ eine irred. Darst. von $\mathcal{G}$ mit Dimension d_q. Dann heißen die $\{\hat{Q}_1^q, \hat{Q}_2^q, \dots\}$ ein Satz von "irreduziblen Tensoroperatoren der irred. Darst $\Gamma^{(q)}$ von $\mathcal{G}$"

Bsp. für C_{3v}

z ist irred. Tensoroperator für irred. Darst. A_1 (triv. 1-Darst.)

$\{x, y\}$ sind irred. Tensorop. der irr. Darst. $E = \Gamma^{(3)}$

Um zu sehen, ob Matrixelement $\langle \varphi_m^{(p)} | \hat{Q}_j^{(q)} | \varphi_n^{(r)} \rangle$ aufgrund von Symmetrie verschwindet:

die Funktionen $\hat{Q}_j^q \varphi_n^{(r)}$ transformieren wie Basisfunktionen der Produktdarstellung $\Gamma^{(q)} \otimes \Gamma^{(r)}$.

Damit das Matrixelement nicht verschwindet, muss in der Reduktion von $\Gamma^{(q)} \otimes \Gamma^{(r)}$ die irr. Darst. $\Gamma^{(p)}$ mind. einmal auftauchen

Bsp.: z transformiert wie A_1

$$\left.\begin{array}{l} A_1 \otimes A_1 = A_1 \\ A_1 \otimes A_2 = A_2 \\ A_1 \otimes E = E \end{array}\right\}$$ Licht polarisiert in z-Richtung induziert Dipolübergänge zwischen Zuständen gleicher Symmetrie

5.6.07

Produktdarstellung zweier Irreps (Wdh.)

$$\Gamma^{(p)} \otimes \Gamma^{(q)} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{äquiv.}}}{\approx} \sum_r^{\oplus} n_{pq}^r \, \Gamma^{(r)}$$

Äquivalent: es gibt Transf. zw. beiden Dst., d.h. alternativ kann man schreiben

$$C^{-1}\left(\Gamma^{(p)} \otimes \Gamma^{(q)}\right) C = \begin{array}{c} \begin{pmatrix} \Gamma^{(1)} & & & & 0 \\ & \Gamma^{(1)} & & & \\ & & \Gamma^{(1)} & & \\ & & & \Gamma^{(2)} & \\ 0 & & & & \ddots \end{pmatrix} \end{array} \begin{array}{l} \}\, n_{pq}^1 \\ \\ \}\, n_{pq}^2 \end{array}$$

Wenn Γ unitär dann ist auch C unitär, dimension $d_p \cdot d_q$

schreibe Matrixelement von C^{-1} als

$$\underbrace{\begin{pmatrix} r & \alpha \\ l & \end{pmatrix.}}_{\text{Clebsch-Gordon-Koeffizient}} \left| \underbrace{\begin{matrix} p & q \\ j & k \end{matrix}}_{\text{kollektiver Index: } d_p \cdot d_q \text{ versch. Werte}} \right)$$

$j = 1 .. d_p$ $\quad l = 1 .. d_r$

$k = 1 .. d_q$ $\quad \alpha = 1 .. n_{pq}^r$

C unitär, hermitesch (?): $\begin{pmatrix} p & q & | & r & \alpha \\ j & k & | & l & \end{pmatrix}^* = \begin{pmatrix} r & \alpha & | & p & q \\ l & & | & j & k \end{pmatrix}$

$$\sum_{j=1}^{d_p} \sum_{k=1}^{d_q} \begin{pmatrix} r & \alpha & | & p & q \\ l & & | & j & k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p & q & | & r' & \alpha' \\ j & k & | & l' & \end{pmatrix} = \delta_{rr'} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ll'} \qquad \text{(orth 1)}$$

$\cancel{(U^T)_{ij} = U^*_{ji}}$

$$\sum_r \sum_{\alpha=1}^{n_{pq}^r} \sum_{l=1}^{d_r} \begin{pmatrix} p & q & | & r & \alpha \\ j & k & | & l & \end{pmatrix}^* \begin{pmatrix} r & \alpha & | & p & q \\ l & & | & j' & k' \end{pmatrix} = \delta_{jj'} \delta_{kk'} \qquad \text{(orth 2)}$$

5.C.07

Wigner-Eckart-Theorem

Sei $\mathcal{G}$ eine endliche Gruppe (Ordnung g) von Koordinatentransformationen in $\mathbb{R}^3$ und seien $\Gamma^{(p)}$, $\Gamma^{(q)}$ und $\Gamma^{(r)}$ unitäre, irreduzible Darstellungen von $\mathcal{G}$ mit Dimension d_p, d_q bzw. d_r. Weiterhin seien $\Phi_j^p(\mathbf{r})$, $j = 1, \ldots, d_p$ und $\Psi_l^r(\mathbf{r})$, $l = 1, \ldots, d_r$ Sätze von Basisfunktionen von $\Gamma^{(p)}$ bzw. $\Gamma^{(r)}$. Weiterhin sei $\hat{Q}_k^q$, $k = 1, \ldots, d_q$ ein Satz von irreduziblen Tensoroperatoren von $\Gamma^{(q)}$. Dann gilt

$$\langle \Psi_l^r | \hat{Q}_k^q | \Phi_j^p \rangle = \sum_{\alpha=1}^{n_{pq}^r} \left(\begin{array}{cc|cc} p & q & r & \alpha \\ j & k & l & \end{array} \right)^* \langle \langle r | \hat{Q}^q | p \rangle \rangle_\alpha \tag{1}$$

für alle $j = 1, \ldots, d_p$, $k = 1, \ldots, d_q$ und $l = 1, \ldots, d_r$ und die $\langle\langle r|\hat{Q}^q|p\rangle\rangle_\alpha$ sind "reduzierte Matrixelemente", die unabhängig sind von j, k und l.

Beweis:

Wir betrachten zunächst Matrixelemente der Produktdarstellung für Gruppenelement T (mit $k, j = 1, \ldots, d_p$ und $t, s = 1, \ldots, d_q$)

$$\begin{aligned} \left(\Gamma^{(p)}(T) \otimes \Gamma^{(q)}(T)\right)_{kt,js} &= \Gamma^{(p)}(T)_{kj}\Gamma^{(q)}(T)_{ts} \\ &= \sum_{k',t'}\sum_{j',s'} C_{kt,k't'} \left(\sum_r^{\oplus} n_{pq}^r \Gamma^{(r)}(T) \right)_{k't',j's'} (C^{-1})_{j's',js} \end{aligned} \tag{2}$$

Wir ersetzen die kollektiven Indizes $(k't')$ durch $(r_1\alpha_1 l_1)$ und $(j's')$ durch $(r_2\alpha_2 l_2)$. Dann wird das Matrixelement der Blockdiagonaldarstellung

$$\left(\sum_r^{\oplus} n_{pq}^r \Gamma^{(r)}(T) \right)_{r_1\alpha_1 l_1, r_2\alpha_2 l_2} = \delta_{r_1 r_2}\delta_{\alpha_1\alpha_2}\Gamma^{(r_1)}(T)_{l_1 l_2} \tag{3}$$

Identifiziert man schließlich die Matrixelemente der Transformationsmatrix C noch mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten, so erhält man

$$\left(\Gamma^{(p)}(T) \otimes \Gamma^{(q)}(T)\right)_{kt,js} = \sum_{r\alpha}\sum_{l_1 l_2} \left(\begin{array}{cc|cc} p & q & r & \alpha \\ k & t & l_1 & \end{array} \right)^{*} \Gamma^{(r)}(T)_{l_1 l_2} \left(\begin{array}{cc|cc} r & \alpha & p & q \\ l_2 & & j & s \end{array} \right) \tag{4}$$

Für den Beweis des Wigner-Eckart-Theorems schreiben wir

← 1 einschieben

$$\begin{aligned} \langle \Psi_l^r | \hat{Q}_k^q | \Phi_j^p \rangle &= \frac{1}{g} \sum_{T\in\mathcal{G}} \langle \hat{P}(T)\Psi_l^r | \hat{P}(T)\hat{Q}_k^q \hat{P}(T)^{-1} | \hat{P}(T)\Phi_j^p \rangle = \\ &= \frac{1}{g} \sum_{T\in\mathcal{G}} \left\langle \hat{P}(T)\Psi_l^r \middle| \left(\sum_{j_1=1}^{d_q} \Gamma^{(q)}(T)_{j_1 k} \hat{Q}_{j_1}^{q} \right) \middle| \left(\sum_{m=1}^{d_p} \Gamma^{(p)}(T)_{mj} \Phi_m^p \right) \right\rangle \end{aligned} \tag{5}$$

Für das Produkt der Matrixelemente $\Gamma^{(p)}(T)_{mj}\Gamma^{(q)}(T)_{j_1 k}$ verwenden wir jetzt Glg.(4) und nochmal das Verhalten einer Basisfunktion unter Koordinatentransformation. Das ergibt

$$\langle\Psi_l^r|\hat{Q}_k^q|\Phi_j^p\rangle = \frac{1}{g}\sum_{T\in\mathcal{G}}\sum_{j_1=1}^{d_q}\sum_{m=1}^{d_p}\sum_{r_1,\alpha}\sum_{l_1,l_2}\left(\begin{array}{cc|cc} p & q & r_1 & \alpha \\ m & j_1 & l_1 & \end{array}\right)\Gamma^{(r_1)}(T)_{l_1l_2}\left(\begin{array}{cc|cc} r_1 & \alpha & p & q \\ l_2 & & j & k \end{array}\right)$$
$$\sum_{j_2=1}^{d_r}\Gamma^{(r)}(T)^*_{j_2l}\langle\Psi_{j_2}^r|\hat{Q}_{j_1}^q|\Phi_m^p\rangle \tag{6}$$

Jetzt verwenden wir das Große Orthogonalitätstheorem

$$\sum_{T\in\mathcal{G}}\Gamma^{(r)}(T)^*_{j_2l}\Gamma^{(r_1)}(T)_{l_1l_2} = \frac{g}{d_r}\delta_{rr_1}\delta_{j_2l_1}\delta_{ll_2} \tag{7}$$

und erhalten

$$\langle\Psi_l^r|\hat{Q}_k^q|\Phi_j^p\rangle = \frac{1}{d_r}\sum_{j_1=1}^{d_q}\sum_{m=1}^{d_p}\sum_{j_2=1}^{d_r}\sum_{\alpha}\left(\begin{array}{cc|cc} p & q & r & \alpha \\ m & j_1 & j_2 & \end{array}\right)\left(\begin{array}{cc|cc} r & \alpha & p & q \\ l & & j & k \end{array}\right)\langle\Psi_{j_2}^r|\hat{Q}_{j_1}^q|\Phi_m^p\rangle \tag{8}$$

Nun kann man das reduzierte Matrixelement definieren als

$$\langle\langle r|\hat{Q}^q|p\rangle\rangle_\alpha = \frac{1}{d_r}\sum_{j_1=1}^{d_q}\sum_{m=1}^{d_p}\sum_{j_2=1}^{d_r}\left(\begin{array}{cc|cc} p & q & r & \alpha \\ m & j_1 & j_2 & \end{array}\right)\langle\Psi_{j_2}^r|\hat{Q}_{j_1}^q|\Phi_m^p\rangle \tag{9}$$

das unabhängig ist von j, k und l. Mit der Unitarität der Clebsch-Gordan-Koeffizienten

$$\left(\begin{array}{cc|cc} r & \alpha & p & q \\ l & & j & k \end{array}\right) = \left(\begin{array}{cc|cc} p & q & r & \alpha \\ j & k & l & \end{array}\right)^* \tag{10}$$

ergibt sich dann Glg. (1).

Rotationsgruppe

Kontinuierliche Gruppen

Beispiele:

Zur Erinnerung: Gruppenaxiome

1) Multiplikation
2) Assoziativgesetz
3) Identität
4) Inverses

a) Gruppe $U(N)$ $\qquad N \geq 1$ $\qquad$ ("Unitäre Gruppe")

Menge aller unitären $N \times N$ - Matrizen

$U^+ U = 1 \qquad \det U^+ \det U^* = (\det U)^2 = 1$

$\rightarrow \det U = e^{i\alpha} \quad , \alpha \in \mathbb{R}$

b) Gruppe $SU(N)$ $\qquad N \geq 1$ $\qquad$ ("spezielle unitäre Gruppe")

$\det U = 1$

c) $O(N)$ $\qquad$ Gruppe aller reellen orthogonalen $N \times N$-Matrizen

mit $\det R = \pm 1$

d) $SO(N)$ $\qquad$ Spez. orthogonale Gruppe

$\det R = +1$

Kontinuierliche Gruppe der Dimension n

1) Jedes Gruppenelement wird durch n Parameter eindeutig charakterisiert $\quad T(\alpha_1 .. \alpha_n) = T[\alpha]$
2) Die Parameter $\{\alpha_i\}$ sind reell und kontinuierlich
3) Es ist nicht möglich, jedes Gruppenelement durch weniger als n Parameter eindeutig zu charakterisieren.

4) Die Gruppenaxiome gelten wie für endliche Gruppen, z.B.

$$T(\gamma) = T(\alpha)\,T(\beta) \in \mathcal{G} \quad \text{wenn } T(\alpha), T(\beta) \in \mathcal{G}$$

$$\gamma_k = \phi_k(\alpha_1 .. \alpha_N, \beta_1 .. \beta_N) \quad \text{eindeutige Fkt. der } \alpha_i, \beta_i$$

Der Einfachheit halber soll das Einselement gegeben sein durch $\alpha_1 = \alpha_2 = \ldots \alpha_n = 0$

Lie-Gruppen

die Funktionen ϕ_k (s.o.) sind analytisch, d.h. bel. oft differenzierbar bezüglich der Parameter

Bsp.: SU(2) allgemeinste Form einer speziellen, unitären 2x2 Matrix

$$U = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix} \qquad a, b \in \mathbb{C}$$

Rotationen

Sei $R_\vartheta(\vec{n})$ eine Rotation um den Winkel ϑ und die Achse, die durch den Einheitsvektor $\vec{n} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix}$ definiert wird. Dabei soll $\vartheta > 0$ für rechtshändige Rotation sein.

$$R_\vartheta(\vec{n}) = R_{(2\pi-\vartheta)}(-\vec{n})$$ → Wertebereich von ϑ kann eingeschränkt werden $0 \leq \vartheta \leq \pi$

„Produkt": $R_{\vartheta_3}(\vec{n}_3) = R_{\vartheta_2}(\vec{n}_2)\,R_{\vartheta_1}(\vec{n}_1)$

Die Menge aller Rotationen $R_\vartheta(\vec{n})$ bilden eine Gruppe, die „Rotationsgruppe"

Rotationen und Eulerwinkel

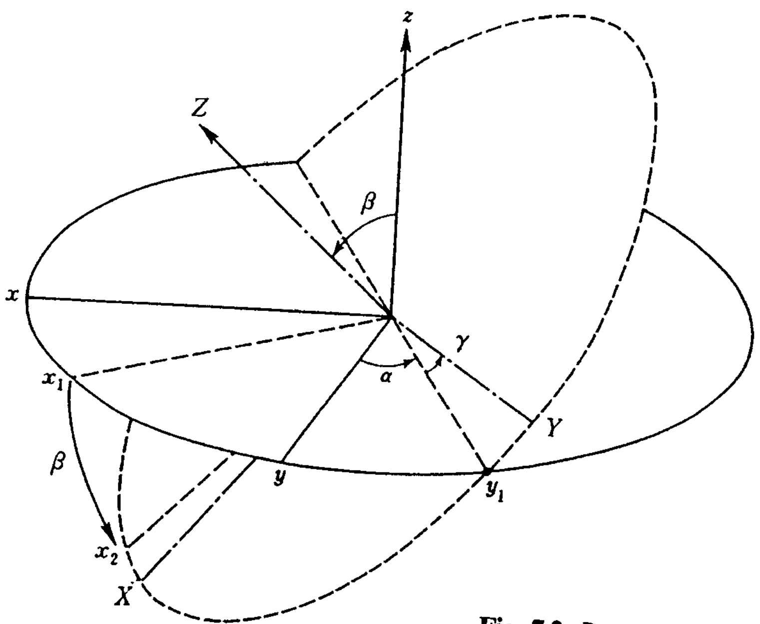
Jede Rotation kann als Ergebnis von 3 aufeinanderfolgenden Rotationen betrachtet werden:

1) Rotation $R_\alpha(z)$ um Winkel α um die z-Achse

   Achsen: $x \to x_1$, $y \to y_1$, $z \to z_1 = z$

2) Rotation $R_\beta(y_1)$ um Winkel β um die y_1-Achse

   $x_1 \to x_2$, $y_1 \to \underset{= y_1}{y_2}$, $z_1 \to z_2$



$\alpha \to \beta \to \gamma$

Fig. 7.2. Rotation and Euler angles

beachte: $R_\beta(y_1) = R_\alpha(z)\, R_\beta(y)\, R_\alpha(z)^{-1}$

3) Rotation $R_\gamma(z_2)$ um Winkel γ um die z_2-Achse

$$R_\gamma(z_2) = R_\beta(y_1)\, R_\gamma(z_1)\, R_\beta(y_1)^{-1}$$

Achsen: $x_2 \to X$, $y_2 \to Y$, $z_2 \to Z = z$

$\Rightarrow$ allgemeine Rotation

$$R(\alpha,\beta,\gamma) = R_\gamma(z_2)\, R_\beta(y_1)\, R_\alpha(z)$$

$$= R_\beta(y_1)\, \underbrace{R_\gamma(z_1)}_{R_\gamma(z)}\, \underbrace{R_\beta(y_1)^{-1} R_\beta(y_1)}_{1}\, R_\alpha(z)$$

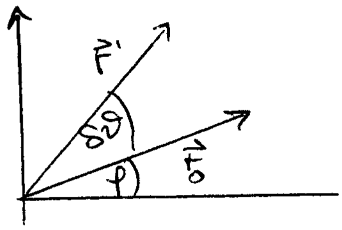
$$= R_\alpha(z)\, R_\beta(y)\, R_\alpha(z)^{-1}\, R_\gamma(z)\, R_\alpha(z)$$
$$= R_\alpha(z)\, R_\beta(y)\, R_\gamma(z)$$

12.06.07

Generatoren der Rotationsgruppe

Betrachte eine Rotation einer Funktion $f(\vec{r})$ um die z-Achse um infinitesimalen Winkel $\delta\Theta$

$$\hat{P}(R_{\delta\Theta}(\vec{e}_z))\, f(\vec{r}) = f(R^{-1}_{\delta\vartheta}(\vec{e}_z)\, \vec{r})$$



$$\vec{r}_0 = \begin{pmatrix} r\cos\varphi \\ r\sin\varphi \\ z_0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{r}\,' = R_{\delta\vartheta}(\vec{e}_z)\, \vec{r}_0$$

$$\vec{r}\,' = \begin{pmatrix} r_0\cos(\varphi+\delta\vartheta) \\ r_0\sin(\varphi+\delta\vartheta) \\ z_0 \end{pmatrix}$$

$$\approx \begin{pmatrix} r_0\cos\varphi - \delta\vartheta\, r_0 \sin\varphi \\ r_0 \sin + \delta\vartheta\, r_0\cos\varphi \\ z_0 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & -\delta\vartheta & 0 \\ \delta\vartheta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{R_{\delta\vartheta}(\vec{e}_z)} \vec{r}_0$$

$$R^{-1}_{\delta\vartheta}(\vec{e}_z)\,\vec{r} = \begin{pmatrix} 1 & \delta\vartheta & 0 \\ -\delta\vartheta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$
$$= \begin{pmatrix} x + \delta\vartheta_y \\ -x\,\delta\vartheta + y \\ z \end{pmatrix}$$

$$f(R^{-1}_{\delta\vartheta}(\vec{e}_z)\,\vec{r} = f(x + \delta\vartheta_y,\, y - \delta\vartheta_x,\, z)$$
$$\approx f(x,y,z) + \delta\vartheta_y \frac{\partial f}{\partial x}\Big|_{x,y,z} - \delta\vartheta_x \frac{\partial f}{\partial y}\Big|_{x,y,z}$$
$$= 1 + \delta\vartheta\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)\Big]\, f(x,y,z)$$

vgl. Def.: $\hat{L}_z = -i\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$ $\hbar = 1$

$\Rightarrow f(R^{-1}_{\delta\vartheta}(\vec{e}_z)\vec{r}) = (1 - i\delta\vartheta\hat{L}_z)\, f(x,y,z)$

jetzt: Rotation um endliche Winkel ϑ: n aufeinander-folgende Rotationen um $\delta\vartheta$ und Grenzwert $n \to \infty$

$$f(R^{-1}_{\vartheta}\vec{r}) = \lim_{n\to\infty} (1 - i\delta\vartheta L_z)^n f(\vec{r})$$

$$= \lim_{n\to\infty}\left(1 - \frac{i\vartheta}{n}L_z\right)^n f(\vec{r})$$

$$= \underbrace{\exp(-i\vartheta\hat{L}_z)}\, f(\vec{r})$$

Operator einer z-Achse um Winkel ϑ

$\exp(\hat{A}) = 1 + \hat{A} + \frac{1}{2!}\hat{A}^2 + \dots$

allg. Rotation um Achse $\vec{n} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix}$ um Winkel ϑ

$\Rightarrow$ Rotationsoperator $R_\vartheta(\vec{n}) = \exp(-i\vec{n}\hat{\vec{L}})$

$$\hat{\vec{L}} = -i\begin{pmatrix} y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \\ z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \\ x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix}$$

mit den Eulerwinkeln (besser als Beschreibung durch $\vec{n}$)

$$R(\alpha,\beta,\gamma) = \exp(-i\alpha\hat{L}_z)\exp(-i\beta\hat{L}_y)\exp(-i\gamma\hat{L}_z)$$

Die Operatoren sind die Generatoren der Rotationsgruppe

Die Relationen $[\hat{L}_j, \hat{L}_k] = i\sum_\ell \varepsilon_{jk\ell}\hat{L}_\ell$ heißen die "Lie-Algebren" der Rotationsgruppe.

Def: Ein Casimir-Operator $\hat{C}$ einer Lie-Gruppe ist ein Operator, der mit allen Erzeugenden der Lie-Gruppe vertauscht

Einfachster Casimir-Operator d. Rotationsgruppe

$$\hat{\vec{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$\Rightarrow [\hat{\vec{L}}^2, R] = 0$$

<u>Darstellungen der Rotationsgruppe</u>

geg. sind die fundamentalen Drehimpulsvertauschungsrelationen

$$[\hat{J}_j, \hat{J}_k] = i \sum_l \varepsilon_{jkl} \hat{J}_l$$

Die Darstellungsmatrizen $\Gamma(\alpha, \beta, \gamma)$ die zu einer Rotation R korrespondieren, sind geg. als Matrixelemente des Rotationsoperators

$$\Gamma^{(J)}(\alpha, \beta, \gamma)_{MM'} = \langle JM | R(\alpha, \beta, \gamma) | JM' \rangle$$

mit Drehimpuls-Eigenzuständen $|J, M\rangle$

$$\hat{\vec{J}}^2 |J, M\rangle = J(J+1) |J, M\rangle \quad ; \quad J = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \tfrac{3}{2}, \ldots$$

$$J_z |J, M\rangle = M |J, M\rangle \qquad -J \leq M \leq J$$

zur Erinnerung: Leiteroperatoren $\hat{J}_\pm = J_x \pm i J_y$

Matrixelemente $\langle J' M' | J_\pm | J M \rangle = \sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)}\, \delta_{JJ'} \delta_{M', M\pm 1}$

$$\langle J' M' | J_z | J M \rangle = M \delta_{JJ'} \delta_{MM'}$$

$$\Gamma^{(J)}(\alpha,\beta,\gamma)_{MM'} = \langle JM| e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\gamma \hat{J}_z} | JM' \rangle$$

$$= \exp(-i(\alpha M + \gamma M'))\, \Gamma^{(J)}(\beta)_{MM'}$$

$$\Gamma^{(J)}_{MM'} = \langle JM| \exp(-i\beta J_y) | JM' \rangle$$

$$J_y = \frac{1}{2i}(J_+ - J_-)$$

ohne Beweis:

$$\Gamma^{(J)}(\beta)_{MM'} = (-1)^{M-M'} \sqrt{\frac{(J+M)!}{(J-M)!\,(J+M')!\,(J-M')!}}$$

$$\cdot\, \xi^{-\frac{1}{2}(M-M')} (1-\xi)^{-\frac{1}{2}(M+M')}$$

$$\cdot \left(\frac{d}{d\xi}\right)^{J-M} \left[\xi^{J-M'} (1-\xi)^{J+M'} \right]$$

mit $\xi = \sin^2\left(\frac{\beta}{2}\right)$

Bsp.: $J = \frac{1}{2}$

$$\Gamma^{(\frac{1}{2})}(\alpha,\beta,\gamma) = \begin{pmatrix} \exp\left(-i\,\frac{\alpha+\gamma}{2}\right)\cos\left(\frac{\beta}{2}\right) & -\exp\left(-i\,\frac{\alpha-\gamma}{2}\right)\sin\left(\frac{\beta}{2}\right) \\ \exp\left(i\,\frac{\alpha-\gamma}{2}\right)\sin\frac{\beta}{2} & \exp\left(+i\,\frac{\alpha+\gamma}{2}\right)\cos\left(\frac{\beta}{2}\right) \end{pmatrix}$$

Rotationen $R(\alpha,\beta,\gamma)$ und $R(\alpha,\beta,\gamma+2\pi)$ d.h. selbe geom. Operation führt zu zwei verschiedenen Darstellungsmatrizen

$$\Gamma^{(\frac{1}{2})}(R(\alpha,\beta,\gamma+2\pi)) = -\Gamma^{(\frac{1}{2})}(R(\alpha,\beta,\gamma))$$

d.h. die Dst. ist doppelwertig

Diese Doppelwertigkeit ist allg. Eigenschaft von Dst.

die zu halbzahligen J gehören

Kugelflächenfunktionen als Basis der Rotationsgruppe

Sei $J = L$ eine nichtnegative ganze Zahl

$$\Gamma^{(L)}(R(\alpha,\beta,\gamma))^*_{M0}$$

$$= \left[\langle LM | \exp(-i\alpha \hat{L}_z) \exp(-i\beta \hat{L}_y) \exp(-i\gamma \hat{L}_z) | L 0\rangle\right]^*$$

$$= \exp(i\alpha M) \underbrace{\left[\langle LM | \exp(-i\beta L_y) | L 0\rangle\right]^*}_{\Gamma^L(\beta)^*_{M0}}$$

für $M \geq 0$: $\Gamma^L(\beta)_{MM'} = (-1)^{M-M'} \Gamma^L(\beta)_{-M,-M'}$

$$\Gamma^L(R(\alpha,\beta,\gamma))^*_{M0} = e^{i\alpha M} (-1)^M \langle L\, {-M} | \exp(-i\beta \hat{L}_y) | L, 0\rangle^*$$

$$= \exp(i\alpha M) \sqrt{\frac{(L-M)!}{(L+M)!}} \frac{1}{L!} \xi^{M/2} \left(\frac{d}{d\xi}\right)^{L+M} \left[\xi^L (1-\xi)^L\right]$$ s.o. ("ohne Beweis")

$$\xi = \sin^2\left(\frac{\beta}{2}\right) = \frac{1}{2}(1-\cos\beta) \rightarrow \frac{d}{d\xi} = \frac{d\cos(\beta)}{d\sin^2\left(\frac{\beta}{2}\right)} = -2\frac{d}{d(\cos\beta)}$$

$$\xi^{M/2}(1-\xi)^{M/2} = \left[\sin\left(\frac{\beta}{2}\right)\cos\left(\frac{\beta}{2}\right)\right]^M = \frac{(\sin\beta)^M}{2^M}$$

$$\xi^L (1-\xi)^L = \frac{1}{2^{2L}} (\sin\beta)^{2L}$$

$(\sin^2\beta)^{M/2}$

$$\Gamma^{(L)}(R(\alpha,\beta,\gamma))^*_{M0} = \exp(i\alpha M)(-1)^M \sqrt{\frac{(L-M)!}{(L+M)!}} \underbrace{\frac{1}{2^L}\frac{1}{L!} \left(\frac{d}{d\cos\beta}\right)^{L+M} \cdot (\cos^2\beta - 1)^L}_{Y_{LM}(\beta\alpha)}$$

$$= \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}}\, Y_{LM}(\beta\alpha)$$

19.6.07

Basis der Darstellungen der Rotationsgruppe

$$\Gamma^{(J)}(\alpha,\beta,\gamma)_{MM'} = \langle JM | \hat{R}(\alpha,\beta,\gamma) | JM' \rangle$$

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} \boxed{L=0} & & & 0 \\ & \boxed{L=1} & & \\ & & \boxed{L=3} & \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix}$$

betrachte 2 Rotationen $R = R(\alpha,\beta,\gamma)$ und $R_0 = R(\alpha_0,\beta_0,\gamma_0)$ die durch eine dritte Rotation Q verbunden sind über

$$Q^{-1} R = R_0$$

$$\hat{P}(Q)\, \psi(\underbrace{\alpha\beta\gamma}_{R}) = \psi(Q^{-1}R) = \psi(R_0) = \psi(\alpha_0,\beta_0,\gamma_0)$$

Setze $\psi_{MM'}(\alpha\beta\gamma) = \Gamma^{(J)}(R(\alpha\beta\gamma))^{*}_{MM'}$

Wende $\hat{P}$ auf ψ_M an:

$$\hat{P}(Q)\, \psi_M(\alpha\beta\gamma) = \Gamma^{(J)}(Q^{-1}R)^{*}_{MM'} \overset{MM'\text{ unitär}}{=} \Gamma(R^{-1}Q)_{M'M}$$

$$\overset{\text{Darstellung}}{=} \sum_N \Gamma^{(J)}(R)^{*}_{NM'}\, \Gamma^{(J)}(Q)_{NM}$$

$$= \sum_N \psi_N(\alpha\beta\gamma)\, \Gamma^{(J)}(Q)_{NM}$$

Setze $M' = 0$ (Kugelflächenfkt., siehe letzte Woche)

$$\Rightarrow \psi_M(\alpha\beta\gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}}\, Y_{LM}(\beta\alpha)$$

$$\Rightarrow \hat{P}(Q)\, Y_{LM}(\beta,\alpha) = \sum_N \Gamma^{(L)}(Q)_{NM}\, Y_{LN}(\beta,\alpha)$$

Charaktere der Darstellungen

Zur Erinnerung: Rotation um Winkel γ um $z_2 = z$

$$R_\gamma(z_2) = R_\beta(y_1)\, R_\gamma(z_1)\, R_\beta(y_1)^{-1}$$

$\Rightarrow$ Rotation $R_\gamma(z_2)$ ist konjugiert zu einer Rotation $R_\gamma(z_1)$

allgemeiner:

In der Rotationsgruppe sind Rotationen um denselben Winkel immer zueinander konjugiert, unabhängig von der Rotationsachse.

$\Rightarrow$ Charakter einer Darstellungsmatrix aus Darstellungsmatrix für Rotation um z-Achse

$$\boxed{\begin{aligned}\chi^{(J)}(\vartheta) &= \sum_{M=-J}^{+J} \Gamma^{(J)}(R(\alpha=\vartheta, \beta=0, \gamma=0)_{MM}) \\ &= \sum_{M=-J}^{+J} e^{-i\vartheta M} = \frac{\sin\left(\frac{2J+1}{2}\vartheta\right)}{\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)}\end{aligned}}$$

Beweis per Induktion

$$\sum_{M=-M_0}^{+M_0} e^{-iM\vartheta} = \frac{\sin\left(\frac{2M_0+1}{2}\vartheta\right)}{\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)}$$

a) $M_0 = 0$ ✓

b) $M_0 = 1/2$

$$\Rightarrow 2\cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) = \frac{\sin(\vartheta)}{\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)} = \frac{2\sin\frac{\vartheta}{2}\cos\frac{\vartheta}{2}}{\sin\frac{\vartheta}{2}}$$

$M_0 \to M_0+1$ (Induktionsschritt)

$$\sum_{M=-(M_0+1)}^{M_0+1} e^{-iM\vartheta} = \sum_{M=-M_0}^{+M_0} e^{iM\vartheta} + 2\cos((M_0+1)\vartheta)$$

$$= \frac{\sin\left(\frac{2M_0+1}{2}\vartheta\right)}{\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)} + \frac{2\cos((M_0+1)\vartheta)\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)}{\sin(\vartheta/2)}$$

$$\sum_{M=-(M_0+1)}^{M_0+1} e^{-iM\vartheta} = \frac{1}{\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)}\Big[\sin\left(\left(M_0+\tfrac{1}{2}\right)\vartheta\right) + 2\cdot\tfrac{1}{2}\Big(\sin\left(-\left(M_0+\tfrac{1}{2}\right)\vartheta\right) + \sin\left(\left(M_0+\tfrac{3}{2}\right)\vartheta\right)\Big)\Big]$$

$$= \frac{\sin\left(\frac{2(M_0+1)+1}{2}\vartheta\right)}{\sin(\vartheta/2)}$$

$\square$

<u>Direkte Produktdarstellung und die Clebsch-Gordan-Serie</u>

Theorem:

Die Clebsch-Gordan-Serie für das direkte Produkt zweier irreduzibler Darstellungen der Rotationsgruppe $(\Gamma^{(j_1)} \otimes \Gamma^{(j_2)})$ lautet

$$\Gamma^{(j_1)} \otimes \Gamma^{(j_2)} \simeq \Gamma^{(|j_1-j_2|)} \oplus \Gamma^{(|j_1-j_2|+1)} \oplus \dots \oplus \Gamma^{(j_1+j_2)}$$

d.h.: Jede irreduzible Darstellung $\Gamma^{(j)}$ mit $|j_1-j_2| \leq j \leq j_1+j_2$ taucht in der Reduktion von $\Gamma^{(j_1)} \otimes \Gamma^{(j_2)}$ genau einmal auf

Die direkte Produkt-Gruppe und ihre Irreps

Gegeben seien zwei endliche Gruppen $A = \{A_1 = E_A, A_2 .. A_{g_A}\}$ (Ordnung g_A) und $B = \{B_1 = E_B, B_2 .. B_{g_B}\}$ für die alle Elemente aus A mit allen Elementen aus B vertauschen.

$$A_i B_j = B_j A_i \qquad i = 1 .. g_A \quad j = 1 .. g_B$$

Dann bildet die Menge der $g_A \cdot g_B$ Elemente $A_i B_j$ eine Gruppe, die sog. "Direkte Produkt-Gruppe" $A \times B$

Beispiel:

$$C_{1h} = \{E, \sigma_h\}$$

Spiegelung an der horiz Ebene

$\rightarrow$ direkte Prod. Gr.: $C_{3v} \times C_{1h}$

$$C_{3v} \times C_{1h} = \{E, C_3, C_3^{-1}, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_h, C_3\sigma_h, C_3^{-1}\sigma, C_3^{-1}\sigma_h, \sigma_1\sigma_h, \sigma_2\sigma_h, \sigma_3\sigma_h\}$$

$$C_3\sigma_h\sigma_1\sigma_h = C_3\sigma_1 \underbrace{\sigma_h\sigma_h}_{=E}$$

Darstellungen der direkten Produkt-Gruppe

Sei $A \times B$ eine direkte Produktgruppe und $\Gamma^{(a)}$ sei eine d_A-dim. Dst von A und $\Gamma^{(b)}$ eine d_B-dim Dst von B.

Dann ist

$$\left[\Gamma^{(a\times b)}(A,B)\right]_{ik,jl} \equiv \Gamma^{(a)}(A)_{ij}\ \Gamma^{(b)}(B)_{kl}$$

eine $d_A \cdot d_B$ - dim. Dst. von $\mathcal{A} \times \mathcal{B}$. Weiterhin gilt, dass für $\Gamma^{(a)}$ und $\Gamma^{(b)}$ irred. Dst., auch $\Gamma^{(a\times b)}$ eine irred. Darst. ist. Alle irreduziblen Dst. von $\mathcal{A} \times \mathcal{B}$ können auf diese Weise erzeugt werden.

Punktgruppen

Df: Eine Punktgruppe ist eine Gruppe von Symmetrie-operationen, die ein endlich großes Objekt invariant lassen. Diese Operationen sind alle eigentliche oder uneigentliche Rotationen um einen festen Punkt

Symmetrieoperationen in Punktgruppen

E: Einheitsoperation

C_n: Rotationen um $\frac{2\pi}{n}$ um eine "n-fache" Rotationsachse

I: Inversion $\vec{r} \to -\vec{r}$

σ: Spiegelungen an einer Ebene

σ_h: Spiegelung in horiz. Ebene ($\perp$ zu n-fache (Rot.-Achsen)

σ_v: Spiegelung an einer vertikalen Ebene

σ_d: ——— " ——— diagonalen Ebene

IC_n: Rotationsinversion (beachte: $\sigma_h = I C_2$)

Rotationsreflektion $S_n = \sigma_h C_n = I C_2 C_n$

Notation für Punktgruppen und ihre Irreps

endliche Systeme: alle Rotationen C_n um den Ursprung sind möglich für n ganzzahlig. Im periodischen Festkörper müssen die Rotationen kompatibel sein mit der (diskreten) Translationssymmetrie

$\Rightarrow$ nur $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ sind möglich

Punktgruppen dieser Art sind die "kristallographischen Punktgruppen".

In "Schönflies"-Notation:

Gruppe C_n: nur Rotation um n-fache Rotationsachse
$\rightarrow$ zyklisch, abelsch

Gruppe $C_i = \{E, I\}$

Gruppe C_{nv}: n-fache Rotation und n vertikale Spiegelebenen $(n = 2, 3, 4, 6)$

Gruppe C_{nh}: n-fache Rotation und eine Spiegelung an horiz. Ebene, enthält Inversion für $n = 2, 4, 6$

Gruppe S_n: nur n-fache Rotationsreflektionen
$n = 2$: $S_2 = C_i$
$n = 3$: $S_3 = C_{3h}$

Gruppe D_n: n zweifache Achsen senkrecht zu n-facher Rotation

Gruppe D_{nd}: zusätzlich n diagonale Spiegelebenen $(n = 2, 3)$ die halbieren Winkel zw. den zweifachen Achsen

Gruppe D_{nh}: zusätzlich zu D_n eine hor. Spiegelebene (enthält I für $n = 2, 4, 6$)

(9)

Gruppe O : 24 eigentliche Rotationen, die de Würfel invariant lassen

Gruppe $O_h = O \times C_i$ volle Symmetriegruppe des Würfels (einschl. I)

Gruppe T : 12 eigentliche Rotationen, die Tetraeder invariant lassen

Gruppe $T_h = T \times C_i$

Gruppe $T_d = (T) \cup (6\, I C_4) \cup (6\, \sigma_d)$

volle Symm.-Gruppe des regulären Tetraeders

gilt : $O_h = T_d \times C_i$

Symmetrie von linearen Molekülen

$C_{\infty v}$: Rotation um bel. Winkel um eine Achse

$D_{\infty h}$: zus. Spiegelebene ⊥ Achse

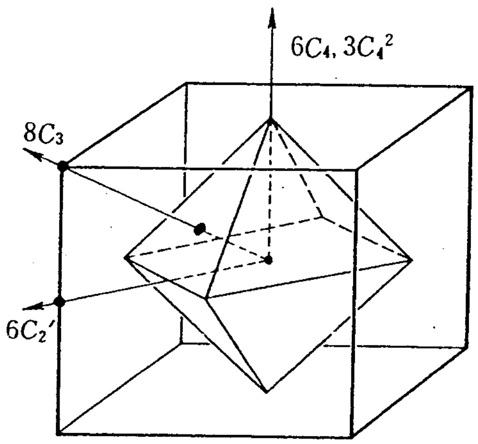


Fig. 8.4.

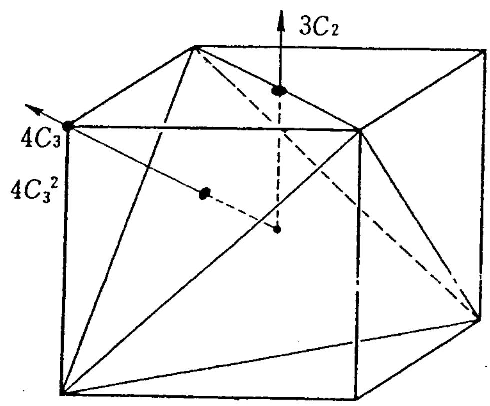


Fig. 8.5.

Fig. 8.4. Rotational operations of the group O. The numbers of similar operations are written in front of the rotation symbols

Fig. 8.5. Rotational operations of the group T

Notation für Irreps von Punktgruppen

26.06.07

Bethe: durchnummerieren: $\Gamma^{(1)}, \Gamma^{(2)}, \ldots$

Mulliken: Buchstaben A, B, E, T

A, B : 1-dim Irreps (wenn $\chi(C_n) = +1 \rightsquigarrow A$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; -1 \rightsquigarrow B$)

E : 2-dim Irrep

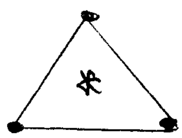
T : 3-dim Irrep

Wenn die Gruppe die Inversion enthält:
Zusätzlicher Index "g" für gerade Parität, "u" für ungerade Parität

Ligandenfeldtheorie bzw. Kristallfeldtheorie

Fragen:

- Was ist eine analytische Form für ein Potential in einer Umgebung fester Symmetrie
  z.B.



Wie lautet das Potential im Punkt $*$?

- Wie spalten die atomaren Niveaus eines Atoms am Punkt $*$ auf?

Liganden- / Kristallfeldtheorie: Potential am Punkt $*$ wird generiert von Objekten ("Liganden" / Ladungsdichten) außerhalb einer Kugel um $*$. D.h. Feld wird erzeugt von Liganden

Elektrostatisches Potential, das von Ladungsdichte $\rho(\vec r)$ erzeugt wird, erfüllt Poisson-Gleichung:

$$\nabla^2 v_H(\vec r) = -4\pi \rho(\vec r)$$

allg. Lösung: $v_H(\vec r) = \int d^3r' \frac{\rho(\vec r')}{|\vec r - \vec r'|}$

Beobachtung:

Wenn $\rho(\vec r)$ invariant ist unter Symmetrieoperationen T einer Punktgruppe, dann ist auch $v_H(\vec r)$ invariant unter T:

$$\hat P(T)\, v_H(\vec r) = v_H(R^{-1}(T)\,\vec r)$$

$$= \int d^3r' \frac{\rho(\vec r')}{|\vec r - \vec r'|} \quad ; \text{ Subst } \vec r' = R^{-1}\vec r'' \quad d^3r' = d^3r''$$

$$= \int d^3r'' \frac{\rho(R^{-1}\vec r'')}{|R^{-1}(\vec r - \vec r'')|} = \int d^3r'' \frac{\rho(\vec r'')}{|\vec r - \vec r''|} = v_H(\vec r)$$

(Rotation verändert Betrag nicht.

In Umgebung um $*$: $\rho(\vec 0) = 0$ (keine Ladungsdichte)

$\rightarrow$ Laplace $\nabla^2 v_H(\vec r) = 0$

allgemeine Lösung der Laplace-Glg, die regulär ist bei $\vec r = 0$

$$v_H(\vec r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} r^l\, k_{lm}\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} r^l\, w_l(\vartheta, \varphi)$$

Invarianzbedingung: $P(T)\, v_H(\vec r) = \sum_{l=0}^{\infty} r^l\, \hat P(T)\, w_l(\vartheta, \varphi)$

$$\stackrel{!}{=} \sum_{l=0}^{\infty} r^l\, w_l(\vartheta, \varphi)$$

$\Rightarrow \quad \hat{P}(T)\, w_\ell(\vartheta, \varphi) = w_\ell(\vartheta, \varphi)$

d.h. $w_\ell(\vartheta, \varphi)$ ist eine Basisfunktion der trivialen irreduziblen Darstellung der Punktgruppe $\mathcal{G}$

Andererseits: Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell m}$ (die die w_ℓ bilden) transformieren wie Irreps der Rotationsgruppe

$\rightarrow$ Reduktion auf niedrigere Symmetrie

Bsp.: Kristallfeld in O_h - Gruppe

z.B. Metallatom im Feld von 6 Liganden in Oktaederpositionen

$O_h = O \times C_i \quad , \quad C_i = \{E, I\}$

Charaktertafel von O:

	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2'$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	-1	1	1	-1
E	2	0	2	-1	0
T_1	3	1	-1	0	-1
T_2	3	-1	-1	0	1

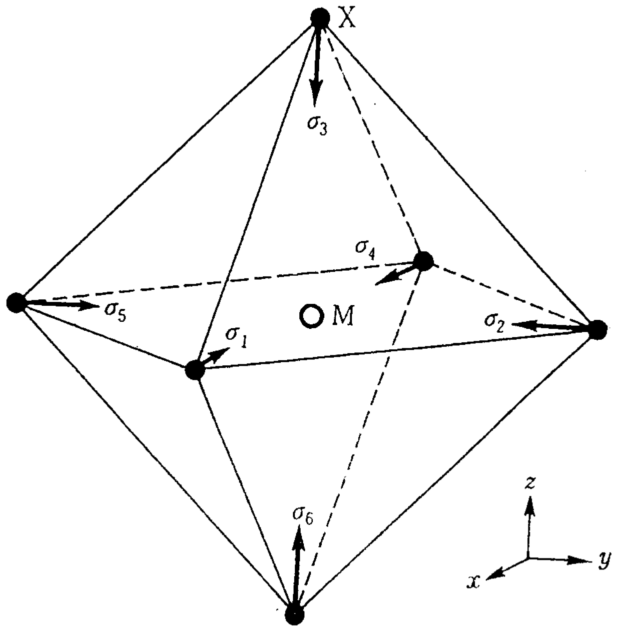


Fig. 9.6. σ orbitals of the six ligands in an MX_6 complex ion

Reduktion der Irreps der Rotationsgruppe in O-Symmetrie

Erinnerung: $\chi^{(j)}(\vartheta) = \frac{\sin\left(\frac{2j+1}{2}\vartheta\right)}{\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)}$

l	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2'$	Reduktion
0	1	1	1	1	1	A_1
1	3	+1	−1	0	−1	T_1
2	5	−1	1	−1	1	$E \oplus T_2$
3	7	−1	−1	+1	−1	$A_2 \oplus T_1 \oplus T_2$
4	9	1	1	0	1	$A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$

höhere l sind nicht mehr so wichtig

Triviale Darst. A_1 taucht in der Reduktion nur für $l = 0, 4$ auf

$\Rightarrow w_l(\vartheta, \varphi) = 0$ für $l = 1, 2, 3$

$$w_4(\vartheta,\varphi) = \sum_{m=-4}^{+4} K_{4m} Y_{4m}(\vartheta,\varphi)$$

Da A_1 nur einmal in Reduktion von $\Gamma^{(l=4)}$ auftaucht

$\rightarrow$ es gibt nur <u>eine</u> Linearkombination der Y_{4m} die wie die triviale Dst. von O transformiert

$Y_{lm} \sim e^{im\varphi}$ linear unabh. für versch. m (bei festen l)

Die gesuchte Basisfunktion soll invariant sein z.B. unter Rotation um $\frac{\pi}{2}$ um die z-Achse $\rightarrow \varphi \rightarrow \varphi + \frac{\pi}{2}$

$\rightarrow e^{im\varphi} \rightarrow e^{im\varphi} e^{im\frac{\pi}{2}}$

$\xrightarrow{\text{Invarianz}} m = 0, \pm 4$

$\rightarrow K_{4m} = 0$ für $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3$

$$w_4(\vartheta,\varphi) = K_{44} Y_{44} + K_{4,-4} Y_{4,-4} + K_{4,0} Y_{4,0}$$

Spiegelsymmetrie: $w_4(\vartheta,-\varphi) \stackrel{!}{=} w_4(\vartheta,\varphi)$

$$k_{44} = k_{4,-4}$$

$$Y_{40} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{9}{128}}\left(35\cos^4\vartheta - 30\cos^2\vartheta + 3\right)$$

$$= \sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{64}}\,\frac{35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4}{r^4}$$

$$Y_{4,4} + Y_{4,-4} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\sqrt{\frac{315}{256}}\sin^4\vartheta\cos(4\varphi)$$

$$= \sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{35}{128}}\,\frac{2(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)}{r^4}$$

$$w_4(\vartheta,\varphi) = \frac{1}{r^4}\sqrt{\frac{9}{256\pi}}\Big[3k_{40}r^4 + 5k_{40}z^4$$
$$+ k_{44}\sqrt{70}\,(x^2+y^2)$$
$$-30\,k_{40}\,(z^2x^2 + z^2y^2)$$
$$-6\sqrt{70}\,k_{44}\,x^2y^2\Big]$$

Dieses Ergebnis soll invariant sein unter $\hat{P}(C_3)$ für Rotation um die Raumdiagonale des Würfels

Verwende $\hat{P}(C_3)x = y$, $\hat{P}(C_3)y = z$, $\hat{P}(C_3)z = x$

Inv. unter $\hat{P}(C_3)$
$$\Longrightarrow \quad k_{44} = \sqrt{\frac{5}{14}}\,k_{40}$$

$$w_4(\vartheta,\varphi) = r^4 k_{40}\left[Y_{40} + \sqrt{\frac{5}{14}}\left(Y_{44} + Y_{4,-4}\right)\right]$$

$$= \tilde{k}_{40}\left[x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4\right]$$

nichtsphärischer Anteil des Kristallfelds von O_h in niedrigster nichtverschwindender Ordnung

3.7.07

Raumgruppen und elektronische Zustände in Kristallen

Definiere ein unendliches 3-dim Gitter durch 3 linear unabh. Basisvektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ als die Menge der Gittervektoren

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

wobei n_i ganze Zahlen sind.

Eine reine Translation um einen Gittervektor $\{1, \vec{t}_n\}$ heißt "primitive" Translation

Def.: Eine Raumgruppe $\mathcal{G}$ ist eine Gruppe von Symmetrieoperationen $\{R(T)\ \vec{t}(T)\}$, die als Untergruppe τ die Menge aller primitiver Translationen eines Gitters enthält. Weiterhin enthält ~~ab~~ sie keine weitere reine Translationen.

Die Menge der Operationen $\{R(T), \vec{0}\}$, wobei $R(T)$ über die versch. Rotationsanteile der Raumgruppe geht, bilden eine Gruppe $\mathcal{G}_0$, die Punktgruppe der Raumgruppe.

Beachte: $\{R, \vec{0}\} \subset \mathcal{G}_0$ bedeutet nicht automatisch, dass $\{R, \vec{0}\} \in \mathcal{G}$. Es bedeutet aber, dass ein Vektor $\vec{t}$ existiert, sodass $\{R, \vec{t}\} \in \mathcal{G}$

Weiterhin: Sei $\{R(T)\ \vec{t}(T)\}$ ein bel. Element der Raumgruppe $\mathcal{G}$ und $\{1, \vec{t}_n\}$ eine primitive Translation der entsprechenden Translationsgruppe. Dann ist

$$\{R(T), \vec{t}(T)\}\{1, \vec{t}_n\}\{R(T), \vec{t}(T)\}^{-1}$$

$$= \{1, R(T)\vec{t}_n\}$$

$\Rightarrow \{1 \mid R(T)\vec{t}_n\} \in \tau$ ("τ ist eine invariante Untergruppe von $\mathcal{G}$")

Es gibt 32 kristallographische Punktgruppen

Translationssymmetrie führt zu Einschränkungen der erlaubten Rotationen im Raum. Nur Rotationen um $\frac{2\pi}{n}$ sind gestattet mit $n = 1, 2, 3, 4, 6$

$\Rightarrow$ nur 14 Bravais-Gitter sind erlaubt, die sog. "Bravaisgitter"

7 Symmetriesysteme: triklin, monoklin, trigonal (rhombohedral), hexagonal, orthorombisch, tetragonal, kubisch

Kristallstrukturen: Ordne jedem Gitterpunkt eine Basis von Atomen zu

Periodische Randbedingungen

echte Festkörper sind endlich $\rightarrow$ keine Translationssymmetrie

aber: für "bulk" (im Innern, weit von der Obfl.) Eigenschaften sind oberflächeneigenschaften nicht relevant. Die meisten Kerne / Elektronen sind im Bulk

Zur Vereinfachung der mathematischen Beschreibung verwendet man periodische Randbedingungen: man nimmt an, dass für sehr große ganze Zahlen N_1, N_2, N_3 die Situation am Punkt $\vec{r}$ und $\vec{r} + N_i \vec{a}_i$, $i = 1,2,3$ physikalisch äquivalent ist $\rightarrow$ Randbedingung für Energieeigenfunktionen

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r} + N_1 \vec{a}_1) = \varphi(\vec{r} + N_2 \vec{a}_2) = \varphi(\vec{r} + N_3 \vec{a}_3)$$

durch Koordinatentransformationen ausdrücken: $\hat{P}(\{1 | N_i \vec{a}_i\})$

$$= \hat{P}(\{1, \vec{0}\})$$

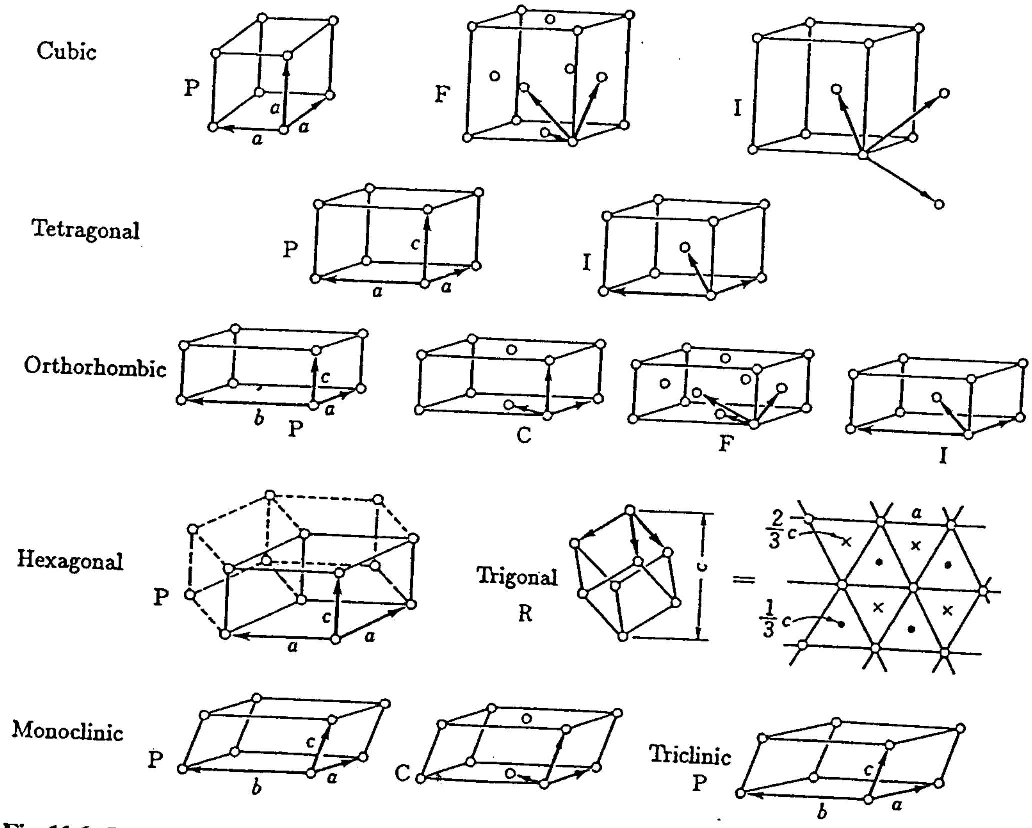


Fig. 11.6. The fourteen Bravais lattices. The arrows show the fundamental period vectors commonly used

$\Rightarrow$ es gibt nur $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ verschiedene Translationsoperatoren

$$\hat{P}(\{1 | n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3\}) \qquad 0 \le n_i < N \quad i = 1..3$$

und $\hat{P}(\{1 | N_1\vec{a}_1) = P(\{1|\vec{a}_1\})^{N_1} = P(\{1|\vec{0}\})$

$\Rightarrow$ unter dieser Annahme (per RB) werden Raumgruppen zu endlichen Gruppen

Irreduzible Darstellungen der Gruppe der reinen, primitiven Translationen: Bloch-Theorem

mit period. Randbedingungen wird die Gruppe τ aller reinen primitiven Translation eines Gitters zu einer endlichen abelschen Gruppe mit $N = N_1 N_2 N_3$ Gruppenelementen $\rightarrow$ Diese Gruppe hat N nichtäquivalente, 1-dim. irreduzible Darstellungen (jede Transformation ~~ist~~ bildet aufgrund der Abelzität seine eigene Klasse, Zahl der Irreps ist gleich Zahl der Klassen)

Sei $\Gamma(\{\{1|\vec{a}_i\}) = c_i \qquad i = 1,2,3$

da gilt: $\hat{P}(\{1|\vec{a}_i\})^{N_i} = \hat{P}(\{1|0\}) \rightarrow c_i^{N_i} = 1$

$$c_i = \exp\left(-2\pi i \frac{p_i}{N_i}\right) \qquad 0 \le p_i \le N$$

$$\Gamma(\{1|\vec{t}_n\}) = \Gamma(\{1|n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3\})$$
$$= \exp\left(2\pi i \left(\frac{p_1 n_1}{N_1} + \frac{p_2 n_2}{N_2} + \frac{p_3 n_3}{N_3}\right)\right)$$

Def: Basisvektoren des reziproken Gitters über

$$a_i b_j = 2\pi \delta_{ij} \qquad i,j = 1,2,3$$

oder $\vec{b}_i = \dfrac{2\pi (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}{\vec{a}_i (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}$

Def: erlaubte $\vec{k}$ - Vektoren

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3 \qquad k_i = \frac{p_i}{N_i}$$

$$\vec{k} \cdot \vec{t}_n = 2\pi \left(\frac{p_1 n_1}{N_1} + \frac{p_2 n_2}{N_2} + \frac{p_3 n_3}{N_3} \right)$$

$$N = N_1 N_2 N_3$$

$\Rightarrow$ 1-dim Irreps der Translationsgruppe

$$\boxed{\Gamma^{\vec{k}}(\{1|\vec{t}_n\}) = \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{t}_n)}$$

Sei $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ eine Basisfunktion, die sich transformiert wie die irreduzible Darstellung $\Gamma^{\vec{k}}$

$$\hat{P}(\{1|\vec{t}_n\})\, \varphi_k(\vec{r}) = \Gamma^k(\{1|t_n\})\, \varphi_k(\vec{r})$$

$$= \exp(-i\vec{k}\vec{t}_n)\, \varphi_k(\vec{r})$$

aber: $\hat{P}(\{1|t_n\})\, \varphi_k(\vec{r}) = \varphi_k(\vec{r} - \vec{t}_n)$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{gathered} \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}-\vec{t}_n) = \exp(-i\vec{k}\vec{t}_n)\, \varphi_k(\vec{r}) \\ \text{oder} \\ \varphi_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\vec{r})\, u_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ \text{mit } u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} \pm \vec{t}_n) \end{gathered}}$$

Bloch-Theorem

beachte: Energieeigenfunktionen eines Hamiltonoperators $\hat{H}(\vec{r})$ transformieren wie Irreps der Gruppe der Schrödinger-Gleichung. $\rightarrow$ Wenn $\hat{H}$ diskrete Translationssymmetrie hat: $\hat{H}(\vec{r})\, \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}}\, \varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$

mit Blochfunktionen $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$

Brillouinzonen

Gittervektor im reziproken Raum:

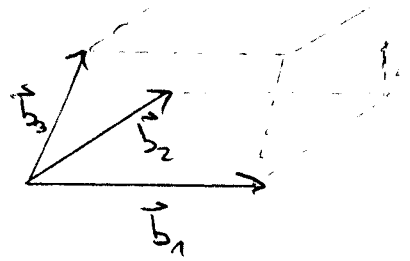
$$\vec K_m = m_1 \vec b_1 + m_2 \vec b_2 + m_3 \vec b_3 \qquad m_i \text{ ganze Zahl}$$

$$\Rightarrow \exp(-i \vec K_m \vec t_n) = \exp(-2\pi i (m_1 n_1 + m_2 n_2 + m_3 n_3)) = 1$$

$\Rightarrow$ für zwei $\vec k$-Punkte mit $\vec k' = \vec k + \vec K_m$

$$\Gamma^{\vec k'}(\{1|\vec t_n\}) = \Gamma^{\vec k}(\{1|\vec t_n\})$$

$\vec k'$ ist äquivalent zu $\vec k$, Irrep $\Gamma^{\vec k}$ kann genausogut durch $\vec k'$ charakterisiert werden



Die $\vec b_i$ bilden Parallelpiped, das man als Einheitszelle des reziproken Gitters betrachten kann.

Andere (weit gebräuchlichere) Einheitszelle

(1.) Brillouin-Zone

Menge aller Punkte im $\vec k$-Raum, die näher zu $\vec k = 0$ liegen als zu jedem anderen reziproken Gittervektor

(Wigner-Seitz-Zelle des rezipr. Gitters)

Konstruktion: Mittelsenkrechtsebenenschnittgeraden bilden die Grenze der Wigner-Seitz-Zelle)

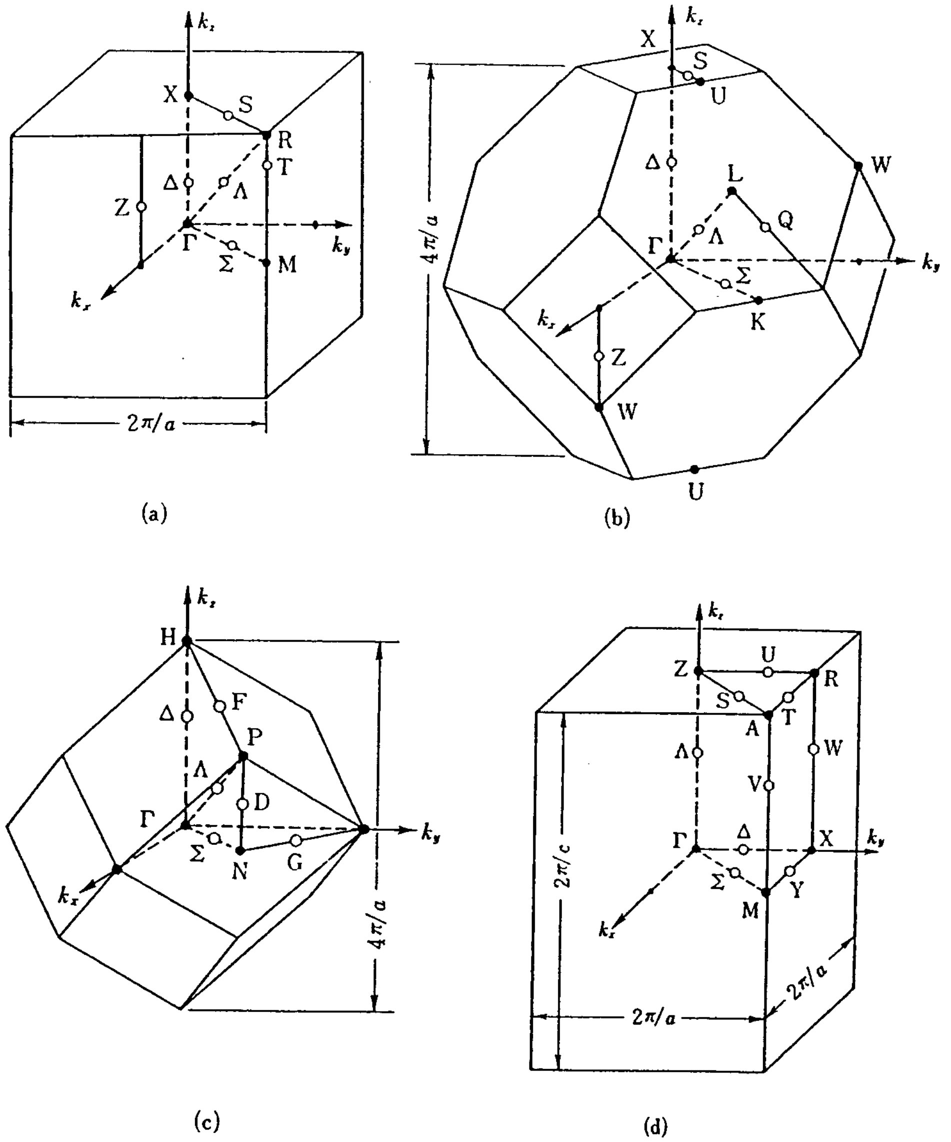


Fig. 11.7. Brillouin zones for (a) simple cubic, (b) face-centered cubic, (c) body-centered cubic, and (d) simple tetragonal lattices

10.7.07

Symmorphe und nicht-symmorphe Raumgruppen

Def: Eine symmorphe Raumgruppe ist eine Raumgruppe für die jede Symmetrieoperation der Gruppe aus einer Rotation gefolgt von einer primitive Translation besteht

D.h. jedes Gruppenelement lässt sich schreiben als $\{R|\vec{t}_n\}$. Raumgruppen, die Elemente der Form $\{R|\vec{\tau}\}$ mit einer nicht-primitive Translation $\vec{\tau}$, heißen nicht-symmorph

In symmorphen Raumgruppen $\mathcal{G}$ bildet die Punktgruppe $\mathcal{G}_0$ von $\mathcal{G}$ eine Untergruppe von $\mathcal{G}$, da für jedes Element $\{R|\vec{t}_n\} \in \mathcal{G}$ das Element $\{R|-\vec{t}_n\}$ ebenfalls Element von $\mathcal{G}$ ist und es folgt:

$$\{R|0\} = \{E|-\vec{t}_n\}\{R|\vec{t}_n\} \in \mathcal{G}$$

Es gibt 73 symmorphe RG, z.B. Festkörper, die aus einem chem. Element bestehen
- wenn die Gitteratome auf Gitterpunkten eines Bravais-Gitters liegen → symmorphe RG
- wenn Gitteratome nicht auf Bravais-Gitter gebracht werden können → nicht symmorphe RG

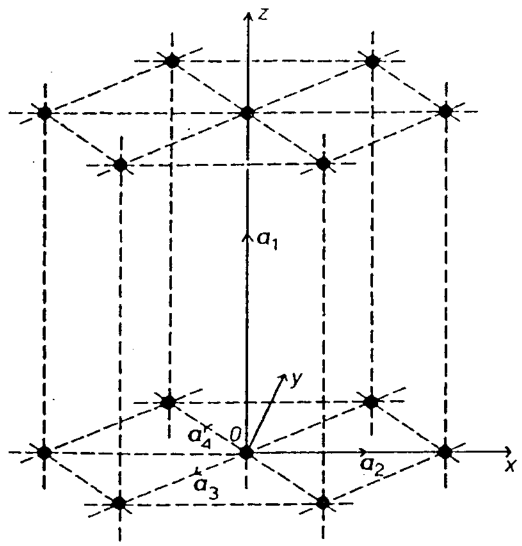


Fig. 1.8. The simple hexagonal lattice Γ_h. (Symmorphic)

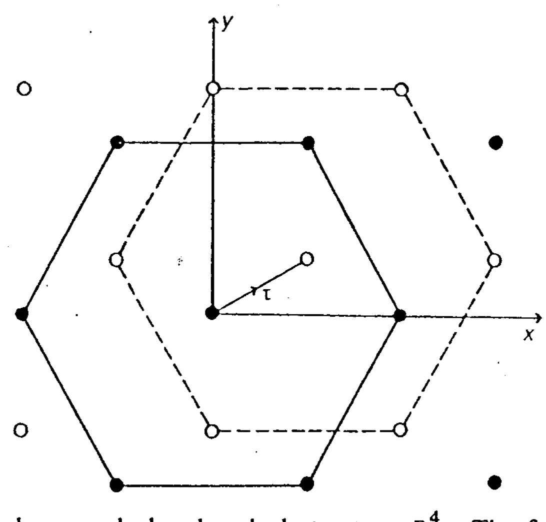


Fig. 1.9. The hexagonal closed-packed structure D_{6h}^4. The full and empty circles represent nuclei lying in the planes $z=0$ and $z=\frac{1}{2}c$ respectively.

(non-symmorphic)

Irreduzible Darstellungen von symmorphen RG

Zur Erinnerung: für erlaubte $\vec{k}$-Vektoren führt die Translations-symmetrie allein zu Energieeigenfunktionen der Bloch-Form

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}\, u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

mit $\vec{u}_k(\vec{r}+\vec{t}_n) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$ für jede primitive Translation $\vec{t}_n$

Def.: Die Punktgruppe $\mathcal{G}_0(\vec{k})$ des Wellenvektors $\vec{k}$ ist die Untergruppe der Punktgruppe $\mathcal{G}_0$ von $\mathcal{G}$, die aus allen Rotationen $\{R|0\}$ aus $\mathcal{G}_0$ besteht, die $\vec{k}$ auf sich selbst oder einen äquivalenten $\vec{k}$-Vektor rotieren, d.h.

$$R\vec{k} = \vec{k} + \vec{K}_m$$

mit einem Vektor $\vec{K}_m$ des reziproken Gitters

- allgemeiner Punkt der Brillouin-Zone:
  wenn $\mathcal{G}_0(\vec{k})$ nur aus dem Einselement $\{E|\vec{0}\}$ besteht
- Symmetriepunkt der Brillouinzone:
  wenn $\mathcal{G}_0(\vec{k})$ eine größere Gruppe ist als für <u>alle</u> benachbarten k-Punkte
- Symmetrielinien bzw. -Ebenen:
  wenn alle k-Punkte einer Linie bzw. Ebene dieselbe nicht-triviale Gruppe $\mathcal{G}_0(\vec{k})$ haben

Def.: Der "Stern" von $\vec{k}$

Sei $\{R|0\} \in \mathcal{G}_0$ aber $\{R|0\} \notin \mathcal{G}_0(\vec{k})$
$\Rightarrow R\vec{k}$ nicht äquivalent zu $\vec{k}$. Sei $\vec{k}_2, \vec{k}_3, \dots$ ein Satz von nicht-äquivalenten k-Vektoren, die man erhält indem man alle diese $\{R|0\}$ auf $\vec{k}$ anwendet. Sei $\vec{k}_1 = \vec{k}$ Dann heißt die Menge der $M(\vec{k})$ Vektoren $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots \vec{k}_{M(\vec{k})}$ der "Stern von $\vec{k}$". Mit dem Stern von $\vec{k}$ kann man eine Menge von $M(\vec{k})$ Rotationen $\{R_1|0\}, \{R_2|0\}, \dots$ assoziieren, sodass

$$R_j\vec{k} = \vec{k}_j + K_n \qquad j = 1 \dots M(\vec{k})$$

(Wahl der R_j typischerweise nicht eindeutig)

Setze $R_1 = E$

Wenn g_0 die Ordnung von $\mathcal{G}_0$ ist und $g_0(\vec{k})$ ist die Ordnung von $\mathcal{G}_0(\vec{k})$ dann gilt

$$g_0 = g_0(\vec{k})\, M(\vec{k})$$

Begründung: Man kann $\mathcal{G}_0$ aufteilen in $M(\vec{k})$ Mengen von Rotationen auf folgende Weise:

Sei $R_j\,\mathcal{G}_0(\vec{k})$ die Menge von $g_0(\vec{k})$ verschiedener Rotationen, die man erhält wenn man R_j von links auf jedes Element von $\mathcal{G}_0(\vec{k})$ multipliziert. Jedes Element von $R_j\mathcal{G}_0(\vec{k})$ liefert, wenn es angewandt wird auf $\vec{k}$, einen Vektor äquivalent zu $\vec{k}_j$ $\rightarrow$ keine Rotation kann Element zweier Mengen sein.

Außerdem muss jede Rotation einer Menge angehören.

$R\vec{k}$ ist äquivalent zu einem der k_j (Elemente des Sterns)

$\Rightarrow$ $R_j^{-1} R$ ist Element von $\mathcal{G}_0(\vec{k})$

$\Rightarrow$ R ist Element von $R_j\, \mathcal{G}_0(\vec{k})$

<u>Theorem</u>: Irreduzible Darstellungen symmorpher RG

Sei $\vec{k}$ ein erlaubter $\vec{k}$-Vektor und $\{R_j | 0\}$ $(j = 1,2 .. M(\vec{k}))$ eine Menge von Rotationen assoziiert zum Stern von $\vec{k}$

Sei $\Gamma^p_{\mathcal{G}_0(\vec{k})}$ eine unitäre, irreduzible Darstellung von $\mathcal{G}_0(\vec{k})$ mit Dimension d_p. Dann gibt es eine unitäre irreduzible Darstellung $\Gamma^{\vec{k}p}$ der Raumgruppe $\mathcal{G}$ mit

$$\Gamma^{\vec{k}p}(\{R|\vec{t}_n\})_{j,t;i,s} = \begin{cases} \exp(-i(R_j\vec{k})\vec{t}_n)\, \Gamma^p_{\mathcal{G}_0(\vec{k})}(\{R_j^{-1} R\, R_i | 0\})_{ts} & \text{wenn } R_j^{-1} R\, R_i \in \mathcal{G}_0(\vec{k}) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

für $i,j = 1,.. M(\vec{k})$ und $t,s = 1,.. d_p$

<u>Alle</u> Irreps von $\mathcal{G}$ können auf diese Art konstruiert werden, indem man alle inäquivalenten Irreps von $\mathcal{G}_0(\vec{k})$ und alle erlaubten $\vec{k}$-Vektoren durcharbeitet

Beweis: Cornwell, Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids

<u>Theorem</u>: Sei $\psi^{\vec{k}p}_{jr}$ $(j = 1 .. M(\vec{k}),\ r = 1 .. d_p)$ eine Menge von Basisfunktionen der irreduziblen Darstellung $\Gamma^{(\vec{k}p)}$ von $\mathcal{G}$

Dann gilt:

a) $\psi_{jr}^{\vec{k}p}(\vec{r})$ ist eine Blochfunktion mit Wellenvektor $R_j\vec{k}$

b) die Funktionen $\psi_{jr}^{\vec{k}p}(\vec{r})$, $r = 1 .. d_p$ bilden eine Basis der unitären irreduziblen Darstellung $\Gamma^p_{g_0(\vec{k})}$

c) $\psi_{jr}^{\vec{k}p}(\vec{r}) = \hat{P}(\{R_j|0\})\,\psi_{1r}^{\vec{k}p}(\vec{r})$ für $j = 1 .. M(\vec{k})$

Konsequenzen:

- Sei $\vec{k}$ ein allgemeiner Punkt der BZ

$\Rightarrow g_0(\vec{k}) = \{\{E|\vec{0}\}\}$

$\Rightarrow \Gamma^1(\{E|0\}) = 1$, $g_0(\vec{k}) = 1$, $M(\vec{k}) = g_0$

Sei $\psi_{j=1,r=1}^{\vec{k},p=1}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\vec{r})\,u_{\vec{k}}(\vec{r})$ eine Eigenfunktion von $\hat{H}$ für dieses $\vec{k}$ und Eigenwert $\varepsilon(\vec{k})$

$$\psi_{j,r=1}^{\vec{k},p=1}(\vec{r}) = \hat{P}(\{R_j|0\})\,\psi_{1,r=1}^{\vec{k},p=1}(\vec{r}) \qquad j = 1 .. M(\vec{k})$$

$$= \exp(i\vec{k}\cdot(R_j^{-1}\vec{r}))\,u_k(R_j^{-1}\vec{r})$$

$$= \exp(i(R_j\vec{k})\vec{r})\,u_k(R_j^{-1}\vec{r})$$

$\rightarrow \psi_{r=1}^{\vec{k},j=1}$ ist Blochfunktion zum k-Vektor $R_j\vec{k}$ mit demselben Energieeigenwert

$$\boxed{\varepsilon(R_j\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k})}$$

$\rightarrow$ Bandstruktur hat die Symmetrie der Punktgruppe g_0 von g