

ПЕРМСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

В. А. Ильин

МЕТОДЫ ТЕОРИИ ГРУПП В ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. А. Ильин

МЕТОДЫ ТЕОРИИ ГРУПП В ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

*Допущено методическим советом
Пермского государственного национального
исследовательского университета в качестве
учебного пособия для студентов, обучающихся
по направлению подготовки бакалавров
«Прикладные математика и физика»*



Пермь 2021

УДК 538.9(075.8)
ББК 22.371
И46

Ильин В. А.

И46 Методы теории групп в физике твердого тела [Электронный ресурс] : учебное пособие / В. А. Ильин ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Электронные данные. – Пермь, 2021. – 13,5 Мб ; 88 с. – Режим доступа: <http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/ilin-metody-teorii-grupp-v-fizike-tverdogo-tela.pdf>. – Заглавие с экрана.

ISBN 978-5-7944-3605-1

Учебное пособие содержит теоретическое изложение основ теории групп. Рассматриваются точечные группы симметрии и теория представлений. Обсуждаются некоторые приложения теории групп в физике твердого тела.

Издание предназначено для бакалавров направления «Прикладные математика и физика» физического факультета.

УДК 538.9(075.8)
ББК 22.371

*Издается по решению ученого совета физического факультета
Пермского государственного национального исследовательского университета*

Рецензенты: лаборатория динамики дисперсных систем Института механики сплошных сред УрО РАН, г. Пермь (зав. лабораторией, канд. физ.-мат. наук, доцент **А. С. Иванов**);

научный сотрудник лаборатории вычислительной гидродинамики Института механики сплошных сред УрО РАН, канд. физ.-мат. наук **А. О. Иванцов**

ISBN 978-5-7944-3605-1

© ПГНИУ, 2021
© Ильин В. А., 2021

1. ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

1.1. Преобразования симметрии

Преобразования симметрии – это перемещения внутри тела, совмещающие его с самим собой. Для тел конечных размеров есть три вида преобразований симметрии: поворот, отражение и зеркальный поворот.

Поворот

Ось симметрии n -го порядка – это ось, при повороте вокруг которой на угол $2\pi/n$ тело совмещается с самим собой. Эту ось будем обозначать C_n .

Например, молекула аммиака NH_3 образует треугольную пирамиду (рис. 1). Ось симметрии проходит через вершину пирамиды (азот) и середину основания пирамиды. При повороте вокруг оси симметрии на угол 120° или 240° ($2\pi/3$ или $4\pi/3$) фигура совместится сама с собой. В данном случае ось симметрии – C_3 .

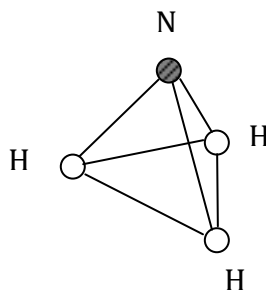


Рис. 1. Молекула аммиака NH_3

Произведение преобразований симметрии – это несколько подряд совершённых преобразований симметрии. Повторяя операцию поворота C_n^1 вокруг оси симметрии на угол $2\pi/n$ два, три и т. д. раза, мы получим повороты на углы $\frac{2\pi}{n} \cdot 2, \frac{2\pi}{n} \cdot 3, \dots$, которые тоже совмещают тело с самим собой. Эти повороты можно обозначать как $C_n^2, C_n^3, \dots$. Очевидно, что если n кратно p , то

$$C_n^p = C_{n/p}.$$

В частности, произведя поворот n раз, мы вернёмся в исходное положение, т. е. произведём тождественное преобразование. Его принято обозначать посредством E :

$$C_n^n = E.$$

Последовательное выполнение двух поворотов можно представить так:

$$C_n^k C_n^l = \frac{2\pi}{n}(k+l).$$

Повороты вокруг одной оси коммутируют. Повороты C_n^k и C_n^{n+k} будем считать эквивалентными операциями.

Отражение

Если тело совмещается с самим собой при зеркальном отражении в некоторой плоскости, то такая плоскость называется плоскостью симметрии. Отражение в плоскости обозначают символом σ . Двукратное отражение в одной плоскости есть тождественное преобразование:

$$\sigma^2 = E.$$

На рис. 1 у молекулы азота есть три плоскости симметрии, которые проходят через рёбра и противоположные грани пирамиды. При отражении в них молекула совмещается сама с собой.

Зеркальный поворот

Одновременное применение обоих преобразований (поворота и отражения) приводит к так называемым зеркально-поворотным осям. Тело обладает зеркально-поворотной осью n -го порядка, если оно совмещается с самим собой при повороте на угол $2\pi/n$ и последующем отражении в плоскости, перпендикулярной к оси.

Зеркальный поворот (зеркально-поворотное преобразование) будем обозначать символом S_n , тогда по определению

$$S_n = C_n^1 \sigma_h,$$

где σ_h — плоскость симметрии перпендикулярная к данной оси.

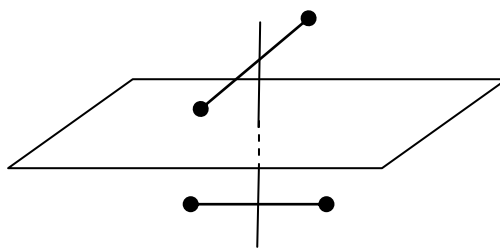


Рис. 2. Тело с симметрией S_4

На рис. 2 изображено тело, представляющее собой связанную систему двух гантелей. Оно совмещается с самим собой при повороте на 90° вокруг оси симметрии и последующем отражении относительно перпендикулярной к ней плоскости симметрии. Для случая на рис. 2 у тела имеется ось C_2 и зеркально-поворотная ось $S_4 = C_4^1 \sigma_h$.

Новый вид симметрии получается в том случае, если n – четное число. Если n – нечетное число, то n -кратное повторение зеркально-поворотного преобразования будет равносильно простому отражению в плоскости, перпендикулярной к оси; поскольку угол поворота будет равен 2π , а нечётное число отражений в одной и той же плоскости есть простое отражение (например, $S_3^3 = C_3^3 \sigma_h^3 = E \sigma_h = \sigma_h$). Повторяя это преобразование ещё n раз, в результате найдём, что зеркально-поворотная ось сводится к одновременному наличию независимых оси симметрии n -го порядка и перпендикулярной к ней плоскости симметрии. Если же n – чётное число, то n -кратное повторение зеркального поворота возвращает тело в исходное положение. В дальнейшем будем выделять только зеркально-поворотные оси чётного порядка.

Важным частным случаем является зеркально-поворотная ось второго порядка. Это инверсия. Инверсия представляет собой поворот на 180° и последующее отражение относительно перпендикулярной к оси вращения плоскости. При инверсии происходит замена $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Инверсию обозначают символом I :

$$I = S_2 = C_2 \sigma_h = C_{180^\circ} \sigma_h.$$

1.2. Понятие группы

Пусть имеется множество $\{G\} = \{A, B, C, \dots\}$ и пусть на этом множестве определена операция группового действия – умножение (причём $A \cdot B$ и $B \cdot A$ могут не равняться). Множество $\{G\}$ образует *группу*, если выполняются следующие свойства:

1) невыводимость,

если $A, B \in \{G\}$, то $A \cdot B = C \in \{G\}$;

2) ассоциативность,

если $A, B, C \in \{G\}$, то $A \cdot (B \cdot C) = (A \cdot B) \cdot C$;

3) существование единичного элемента:

существует единичный элемент $E \in \{G\}$ такой, что $A \cdot E = E \cdot A = A$, причём $A \in \{G\}$;

4) существование обратного элемента:

если элемент $A \in \{G\}$, то существует обратный элемент $A^{-1} \in \{G\}$ такой, что $A \cdot A^{-1} = A^{-1} \cdot A = E$.

В зависимости от выбора операции группового действия множество $\{G\}$ может образовать группу по отношению к этому групповому действию, а может и не образовывать (при умножении может образовывать группу, а при сложении может не образовывать).

Подмножество множества $\{G\}$, образующего группу, называется *подгруппой* группы $\{G\}$ по отношению к тому же групповому действию.

Примеры групп

1. Множество всех действительных чисел $\{G\} = \{R\}$. В качестве группового действия рассмотрим сложение. Проверим выполнимость четырёх свойств:

- $1 + 2 = 3$;
- $(1 + 2) + 3 = 1 + (2 + 3) = 6$;
- $E = 0$; $1 + E = E + 1 = 1$;
- $A = 2$, $A^{-1} = -2$, $2 + (-2) = 0$.

Все свойства выполняются, следовательно, множество всех действительных чисел образует группу. Можно выделить подгруппы этой группы: множество рациональных чисел; множество целых чисел.

2. Множество векторов, исходящих из одной точки. В качестве группового действия рассмотрим сложение. Проверим выполнимость четырёх свойств:

- $\vec{A} + \vec{B} = \vec{C}$;
- $\vec{A} + (\vec{B} + \vec{C}) = (\vec{A} + \vec{B}) + \vec{C}$;
- $\vec{E} = 0$; $\vec{A} + \vec{E} = \vec{E} + \vec{A} = \vec{A}$;
- $\vec{A} + (-\vec{A}) = 0$.

Все свойства выполняются, следовательно, данное множество векторов также образует группу. В качестве подгруппы можно выделить множество векторов, лежащих в одной плоскости.

3. Множество перестановок из трёх чисел: 1, 2, 3. Общее число перестановок $-3! = 6$ штук. Можно представить, что мы переставляем пронумерованные шарики. Перестановку, при которой шарик 3 остаётся на месте, а шарики 1 и 2 меняются местами, будем обозначать так:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}.$$

В качестве группового действия рассмотрим умножение перестановок — под ним будем подразумевать последовательное выполнение двух перестановок. При этом первой выполняется та перестановка, которая расположена правее, а затем та, которая левее.

Проверим выполнимость всех свойств:

- Сделаем две перестановки в одном порядке:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}.$$

Перестановки происходят следующим образом: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 3 \rightarrow 1$. Затем переставим в другом порядке:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}.$$

В этом случае: $1 \rightarrow 3 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 2 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 1 \rightarrow 2$. Невыводимость выполняется, но нет коммутативности – перестановки в разном порядке дают разный результат.

- Проверим ассоциативность трёх следующих перестановок:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \left[\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} \right] = \left[\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}.$$

Распишем левую часть:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \left[\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}.$$

Распишем правую часть:

$$\left[\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}.$$

Ассоциативность выполняется.

- Единичная перестановка (тождественное преобразование), при которой ничего не меняется, следующая:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}.$$

- По отношению к перестановке $A = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}$ обратным элементом

будет перестановка: $A^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}$. Тогда

$$A \cdot A^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} = E = A^{-1} \cdot A = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}.$$

Все свойства выполняются, следовательно, данное множество перестановок образует группу. В качестве подгруппы можно выделить множество перестановок, в котором один из элементов остаётся на своём месте, например, перестановка из четырёх чисел, в которой 4-й элемент остаётся на месте:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 3 & 1 & 4 \end{pmatrix}.$$

4. Ось симметрии n -го порядка. Множество всех поворотов такое: $\{C_n\} = \{C_n^1, C_n^2, \dots, C_n^n = E\}$. Групповое действие – умножение поворотов (последовательное выполнение двух поворотов). Проверим выполнимость всех свойств:

- $C_n^k \cdot C_n^l = C_n^m$;
- $C_n^k \cdot (C_n^l \cdot C_n^m) = (C_n^k \cdot C_n^l) \cdot C_n^m$;
- $C_n^n = E$; $C_n^k \cdot E = E \cdot C_n^k = C_n^k$.
- К элементу C_n^k (прямому повороту) обратным элементом будет C_n^{-k} (обратный поворот), так что $C_n^k \cdot C_n^{-k} = E$.

Все свойства выполняются, следовательно, множество поворотов $\{C_n\}$ образует группу. Для выделения подгрупп рассмотрим группу поворотов конкретного порядка. Например, в группе $\{C_6\} = \{C_6^1, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5, C_6^6 = E\}$ можно выделить следующие подгруппы: тривиальный случай $\{E\}$, $\{E, C_6^3 = C_2^1\}$ и $\{E, C_6^2 = C_3^1, C_6^4 = C_3^2\}$.

5. Множество из двух элементов $\{\sigma, E\}$ образует группу. Это группа отражений в плоскости симметрии. Очевидно, что для этого множества выполняются все свойства.

6. Совокупность всех преобразований симметрии твёрдого тела образует группу.

В качестве примера рассмотрим треугольную пирамиду, или молекулу аммиака NH_3 (рис. 1). Она описывается группой C_{3v} :

$$\{C_{3v}\} = \{E, C_3^1, C_3^2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}.$$

Очевидно, что выполняются свойства невыводимости, ассоциативности, существования единичного элемента E и существования обратного элемента. Составленная таблица умножения элементов этой группы (табл. 1) позволит проверить все свойства.

Группе C_{3v} можно сопоставить группу перестановок из трёх чисел. Каждому преобразованию в одной группе соответствует преобразование в другой

группе. Взаимное соответствие этих групп определим следующим образом (рис. 3):

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}, C_3^1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}, C_3^2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}.$$

Отражению σ_1 соответствует преобразование, при котором 2 и 3 меняются местами. Отражению σ_2 соответствует преобразование, при котором 1 и 3 меняются местами. Отражению σ_3 соответствует преобразование, при котором 1 и 2 меняются местами. При повороте C_3^1 происходят смещения: $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 1$, при двойном повороте C_3^2 : $1 \rightarrow 3, 2 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 2$.

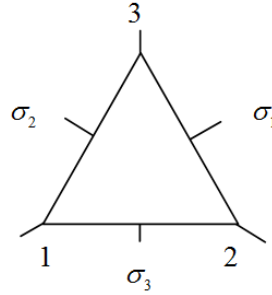


Рис. 3. Вид сверху на треугольную пирамиду; σ_1 , σ_2 и σ_3 – плоскости симметрии

Коммутативность в этой группе отсутствует. Умножение преобразований симметрии в разном порядке будет давать разный результат.

Умножение будем производить следующим образом: умножим элемент из строки табл. 1 на элемент из столбца, но первым совершается преобразование, которое стоит справа. Например, при умножении $C_3^1 \sigma_1$ первое действие совершается с σ_1 , а потом с C_3^1 , при этом происходят следующие смещения: $1 \rightarrow 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 2 \rightarrow 3$, т. е. получается отражение σ_3 :

$$C_3^1 \sigma_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} = \sigma_3.$$

Аналогичным образом умножим некоторые преобразования симметрии группы C_{3v} :

$$\sigma_1 C_3^1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_2,$$

$$C_3^2 \sigma_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_2,$$

$$\sigma_1 C_3^2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} = \sigma_3,$$

$$\sigma_1 \sigma_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} = C_3^1,$$

$$\sigma_2 \sigma_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} = C_3^2,$$

$$\sigma_1 \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} = C_3^2,$$

$$\sigma_3 \sigma_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} = C_3^1.$$

Таким образом, можно получить все преобразования группы. Эти преобразования можно совершать путём последовательных преобразований симметрии с треугольником, у которого подписаны вершины (рис. 3). Очевидно, что при этом в каждой строке и столбце таблицы должны быть разные 6 элементов, благодаря свойству невыводимости.

Таблица 1

Таблица умножения для группы C_{3v}

	E	C_3^1	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3^1	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E	σ_3	σ_1	σ_2
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1	σ_2	σ_3	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	σ_3	E	C_3^1	C_3^2
σ_2	σ_2	σ_3	σ_1	C_3^2	E	C_3^1
σ_3	σ_3	σ_1	σ_2	C_3^1	C_3^2	E

1.3. Теоремы теории групп

Рассмотрим некоторые определения, свойства и теоремы теории групп, которые будем в дальнейшем использовать.

Абелевы группы – это коммутативные группы (неабелевы группы – не коммутативные группы). Циклические группы – группы, элементы которых получаются путем возведения в степень целого числа.

Свойство. Пусть A, B – элементы группы $\{G\}$, тогда $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$.

Убедимся в этом. Действительно, в соответствии с этим свойством получаем:

$$AB \cdot (AB)^{-1} = ABB^{-1}A^{-1} = AEA^{-1} = E.$$

Теорема. Пусть имеется множество $\{G\}$, которое образует группу; G_a – фиксированный элемент группы $\{G\}$, G_b пробегает все элементы группы, тогда $G_a \cdot G_b$ пробегает все элементы группы единственный раз.

Доказательство. Мы получили таблицу умножения группы C_{3v} , в ней нет повторных элементов.

Теорема. Пусть имеется группа конечного порядка $\{G\}$, т. е. она имеет конечное (n) число элементов. Если элемент A данной группы возводить в разные целые степени и будут получаться элементы из этой группы, то найдется такое число $m \leq n$, что $A^m = E$.

Доказательство. Это очевидно, т. к. группа конечна: $A^1, A^2, \dots, A^m = E$. Это множество – циклическая подгруппа группы $\{G\}$. Здесь m – порядок элемента A . Если $m = n$, то $\{G\}$ – циклическая группа.

Теорема Лагранжа. Порядок подгруппы является делителем порядка группы.

Доказательство. Пусть $\{G\}$ – группа порядка n , а $\{H\}$ – подгруппа этой группы порядка h . Пусть элемент этой группы G_1 не принадлежит $\{H\}$: $G_1 \notin \{H\}$. Умножим все элементы подгруппы $\{H\}$ на G_1 , в результате получим h различных элементов. Докажем, что полученные таким образом h штук элементов $\{G\}$ не входят в $\{H\}$. Используем обратное утверждение, возьмём $H_a \in \{H\}$, и допустим, что

$$G_1 \cdot H_a = H_b \in \{H\}.$$

Докажем, что этого не может быть. Умножим это выражение на H_a^{-1} :

$$G_1 \cdot H_a \cdot H_a^{-1} = G_1 = H_b \cdot H_a^{-1}.$$

Отсюда следует, что $H_b \cdot H_a^{-1} \in \{H\}$. Но по условию $G_1 \notin \{H\}$. Таким образом, $G_1 \cdot H_a \notin \{H\}$. Значит, $G_1 \cdot \{H\}$ – новое подмножество.

Возьмём теперь элемент группы G_2 , которого нет в $\{H\}$ и нет в $G_1 \cdot \{H\}$. Получим комплекс $G_2 \cdot \{H\}$. И делаем так до тех пор, пока не исчерпается вся группа. Таким образом, перебрав все элементы группы, получим

$$n = h + h + \dots + h = h(m+1).$$

Итак, порядок группы является делителем порядка группы, что и требовалось доказать.

Следствие. Таким образом, группы, порядок которых – это простое число, не имеет подгрупп. Верно и обратное: если у группы нет подгрупп, то её порядок есть простое число.

Понятие сопряжения. Пусть A, B и C – элементы группы. Говорят, что A сопряжен к B , если

$$A = C \cdot B \cdot C^{-1}.$$

1. Свойство сопряжения *взаимно*: если A сопряжен к B , то B сопряжен к A :

$$C^{-1} \cdot A \cdot C = C^{-1} \cdot C \cdot B \cdot C^{-1} \cdot C = B.$$

2. Отношение сопряжения *транзитивно*: если A сопряжен к B : $A = PBP^{-1}$, и B сопряжен к C : $B = QCQ^{-1}$, то A сопряжен к C :

$$A = PBP^{-1} = PQCQ^{-1}P^{-1} = (PQ)C(PQ)^{-1}.$$

Понятие класса. Класс – совокупность некоторого элемента A и всех сопряженных ему элементов.

Опишем рецепт получения класса. Возьмём элемент A , обставим его всевозможными взаимнообратными элементами группы GAG^{-1} . Переберём все варианты. При такой процедуре могут быть повторения. Отбросим повторы. Тогда получится класс, порождённый элементом A . Он содержит элементы, сопряжённые A .

Затем можно взять элемент B , не вошедший в класс A . Осуществляем с ним ту же процедуру. Получим класс элементов, сопряжённых B . Таким образом, можно продолжить до тех пор, пока не исчерпается группа. Вся группа бу-

дет разбита на классы. Причём любой элемент в силу транзитивности не может принадлежать двум классам.

Класс не есть подгруппа, которая определяется групповым действием, класс определяется операцией сопряжения. Причём некоторый элемент D и обратный ему элемент D^{-1} могут принадлежать разным классам. Тожественное преобразование E входит в класс из одного элемента – самого себя – это E -класс. Это следует из коммутативности E с другими элементами. Таким образом, если в группе есть подобный элемент, то он сам по себе класс. В абелевой группе любой элемент является классом.

Определение произведения групп. Пусть $\{G\}$ и $\{H\}$ – 2 подгруппы группы $\{K\}$ такие, что произведения их элементов коммутируют друг с другом $G_a \cdot H_b = H_b \cdot G_a$. Если любой элемент группы $\{K\}$ можно записать единственным образом в виде произведения $G_a \cdot H_b$ (элементов подгруппы $\{G\}$ и $\{H\}$), то $\{K\} = \{G\} \cdot \{H\}$ – прямое произведение групп $\{G\}$ и $\{H\}$. Отсюда следует, что единственным общим элементом $\{G\}$ и $\{H\}$ является E .

Определение. Пусть имеются две группы одинакового порядка $\{G\}$ и $\{H\}$. Они называются *изоморфными*, если между элементами групп установлено взаимно-однозначное соответствие, т. е. такое, что из этого вытекает соответствие произведений элементов групп.

Поясним. Пусть есть две группы $\{G\} = \{G_1, G_2, \dots, G_n\}$ и $\{H\} = \{H_1, H_2, \dots, H_n\}$. Рассмотрим произведение элементов группы $\{G\}$: $G_i G_k = G_m$. Изоморфизм групп требует, чтобы выполнялось взаимно-однозначное соответствие – любому элементу одной группы сопоставляется единственный элемент другой группы: $G_i \leftrightarrow H_i, G_k \leftrightarrow H_k, G_m \leftrightarrow H_m$, тогда будет справедливо произведение элементов группы $\{H\}$: $H_i H_k = H_m$.

Рассмотрим примеры. Группе S_3 можно сопоставить группу перестановок из трёх элементов. Эти группы изоморфны – каждому преобразованию в одной группе соответствует преобразование в другой группе. Это соответствие мы уже рассматривали.

Любая группа симметрии имеет изоморфную перестановку. Группа симметрии метана T_d изоморфна группе перестановок из четырёх элементов.

1.4. Точечные группы симметрии

Точечные группы симметрии относятся к телам конечных размеров.

Свойство. В телах конечных размеров все оси симметрии пересекаются в одной точке.

Доказательство. Если оси не пересекаются, то при последовательном повороте вокруг двух таких осей получится трансляция. Убедимся в этом.

Пусть две оси симметрии второго порядка не пересекаются в одной точке, как на рис. 4. Произведём поворот сначала вокруг 2 оси на 180° , затем повернём вокруг 1 оси. В итоге получится трансляция двух осей, а в телах конечных размеров это невозможно.

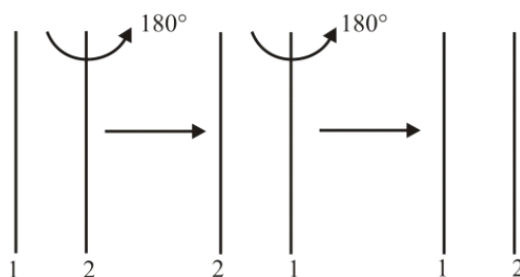


Рис. 4

Определение. Две оси симметрии одинакового порядка называются *эквивалентными*, если они совмещаются с помощью преобразования симметрии, входящего в группу. (Это понятие также относится к плоскостям и зеркальным поворотам).

Рассмотрим примеры.

Молекула бензола C_6H_6 (рис. 5, а). Углерод четырёхвалентен, четвёртая связь равномерно распределена между углеродами, образуя бензольное кольцо. Так что эта молекула имеет ось симметрии шестого порядка C_6 и 6 осей второго порядка C_2 . Оси второго порядка образуют два независимых эквивалентных множества 1 и 2 (рис. 5, б).

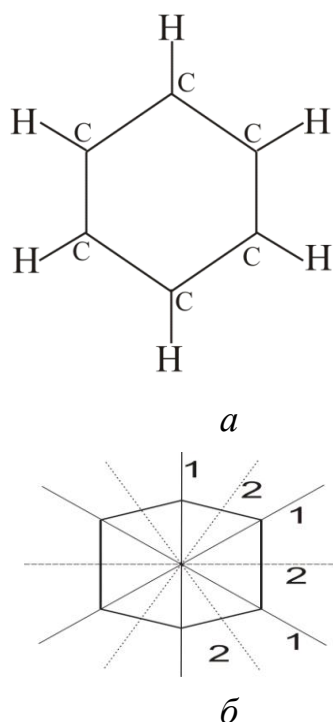


Рис. 5. Молекула бензола C_6H_6 : *a* – структурная формула бензола;
б – два множества эквивалентных осей C_2

Одно множество осей C_2 проходит через вершины шестиугольника, второе – через середины сторон шестиугольника. Через каждую ось C_2 также можно провести эквивалентные плоскости симметрии (6 ш.).

Молекула метана CH_4 (рис. 6) имеет 4 оси симметрии третьего порядка, причём все они эквивалентные. Шесть плоскостей симметрии, которые проходят через атом углерода C и рёбра тетраэдра, все эквивалентные.

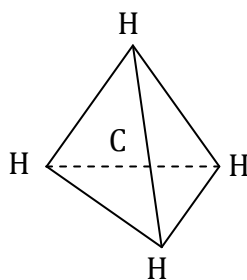


Рис. 6. Молекула метана CH_4

Теорема. Повороты на один и тот же угол вокруг эквивалентных осей – сопряжены.

Доказательство. Пусть имеются две эквивалентных оси симметрии oa и ob (рис. 7). Пусть A – поворот на угол симметрии вокруг oa (допустим, что угол

симметрии равен 180°); G – преобразование, которое переводит oa в ob ; G^{-1} – преобразование, которое переводит ob в oa .

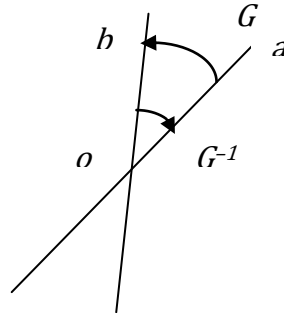


Рис. 7. К доказательству теоремы

Рассмотрим преобразование симметрии, являющееся элементом, сопряженным к A : GAG^{-1} , и подействуем им на ось ob .

Сначала подействуем на ось ob преобразованием G^{-1} , затем – поворотом A , после чего – преобразованием G (рис. 8). Итоговое преобразование соответствует повороту вокруг оси ob на угол симметрии A . Получилось, что GAG^{-1} – есть блок-поворот вокруг оси ob на тот же угол, что и вокруг oa . То есть повороты на один и тот же угол вокруг эквивалентных осей сопряжены, что требовалось доказать.

Эта теорема также относится к плоскостям симметрии и зеркальным поворотам.

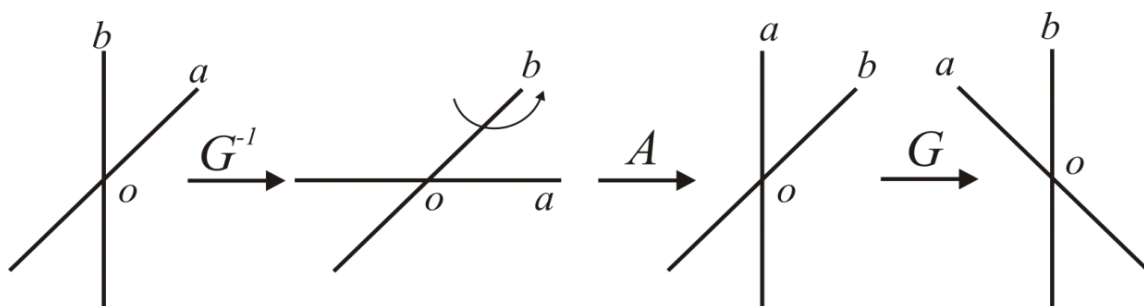


Рис. 8. К доказательству теоремы

Рассмотрим ось симметрии n порядка, т. е. группу $\{C_n\} = \{C_n^1, C_n^2, \dots, C_n^n = E\}$. Элементы этого множества можно разбить на пары, т. е. найти для любого элемента обратный: $C_n^{n-1}, C_n^{n-2} \dots$

Определение. Если взаимнообратные элементы сопряжены, то ось называется двусторонней.

Достаточные признаки:

- 1) ось – двусторонняя, если существует перпендикулярная к ней ось 2-го порядка C_2 ;
- 2) ось – двусторонняя, если существует плоскость симметрии, проходящая через неё.

Если эти оба условия не выполняются, то ось не является двусторонней. Если хотя бы одно условие выполняется, то ось – двусторонняя.

Доказательство первого признака.

Введём декартовую систему координат x, y, z (рис. 9). При повороте вокруг оси C_2 $C_n \rightarrow C_n'$, система координат поменяется и станет: x', y', z' (при этом $x = x'$).

Получается, что C_n и C_n' – эквивалентные оси. C_n^1 – поворот вокруг прямой оси, он же обратный поворот вокруг обратной оси. C_n^{n-1} – обратный поворот вокруг прямой оси, он же прямой поворот вокруг обратной оси.

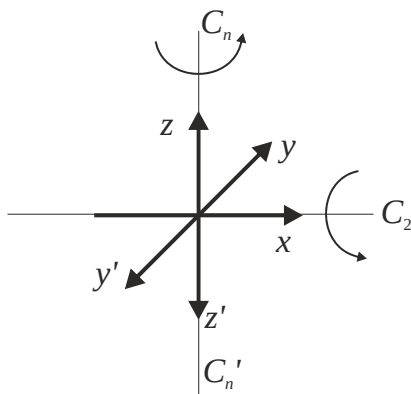


Рис. 9. К доказательству первого признака

C_n^1 и C_n^{n-1} являются поворотами на один и тот же угол вокруг эквивалентных осей, следовательно, по предыдущей теореме повороты C_n^1 и C_n^{n-1} – сопряжены, что требовалось доказать. Взаимно обратные элементы сопряжены, поэтому ось двусторонняя.

Доказательство второго признака.

Введём декартовую систему координат x, y, z (рис. 10). По определению элемент A сопряжён к элементу B , если $A = CBC^{-1}$. Нужно доказать, что взаимнообратные повороты сопряжены, т. е. выполняется равенство:

$$C_n^p = \sigma_v C_n^{n-p} \sigma_v^{-1}.$$

Если оно выполняется, то ось двусторонняя. Докажем это.

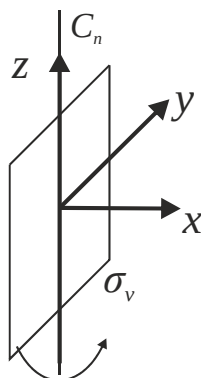


Рис. 10. К доказательству второго признака

Допустим, что C_n^p – поворот на угол 45° .

Проведём следующие преобразования с системой координат (рис. 11). Сначала проведём отражение σ_v^{-1} , затем повернём на угол C_n^{n-p} (обратный поворот на угол 45°), после чего отразим в плоскости σ_v . Итоговое преобразование соответствует прямому повороту C_n^p .

Получилось, что поворот C_n^p равен блоку-повороту $\sigma_v C_n^{n-p} \sigma_v^{-1}$, что требовалось доказать. Взаимнообратные повороты сопряжены, поэтому ось двусторонняя.

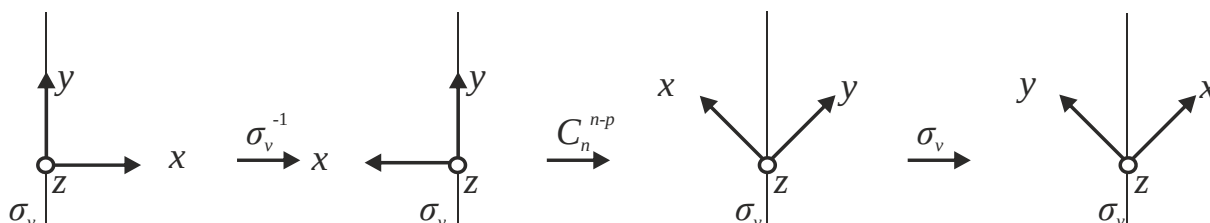


Рис. 11. К доказательству второго признака

1.5. Классификация точечных групп

Перейдём к перечислению всех возможных точечных групп. Будем строить их, начиная от простейших и прибавляя к ним новые элементы симметрии. Точечные группы симметрии будем обозначать жирными латинскими буквами с соответствующими индексами.

Пирамидальные группы

1.5.1. Группа C_n

Группа C_n – это группа симметрии тел, имеющих ось симметрии n -го порядка (группа поворотов вокруг оси n -го порядка). Перечислим её элементы:

$$\{C_n\} = \{C_n^1, C_n^2, \dots, C_n^n = E\}. \quad (1)$$

Это группа циклическая, так как элементы получаются возведением в степень целого числа; абелева, поскольку коммутативная; число элементов – n . Так как группа абелева, то любой её элемент образует класс, т. е. в этой группе n классов.

Если тело абсолютно не симметричное, то его группа симметрии состоит из одного элемента $C_1 = E$ – тождественного преобразования.

1.5.2. Группа S_{2n}

Группа S_{2n} – группа зеркальных поворотов чётного порядка ($S_{2n} = C_{2n}\sigma_h$). Она является расширением группы C_n . Элементы группы:

$$\{S_{2n}\} = \{S_{2n}^1, S_{2n}^2, \dots, S_{2n}^n = E\}. \quad (2)$$

Эта группа циклическая, абелева, число элементов – $2n$, число классов – $2n$. Группа C_n является подгруппой группы S_{2n} . Группу S_{2n} можно получить из группы C_n , взяв между поворотами группы C_n ещё зеркальный поворот.

На рис. 2 у тела имеется ось S_4 . В эту группу входят следующие элементы: $\{S_4\} = \{S_4^1, S_4^2, S_4^3, S_4^4 = E\}$. В ней $S_4^1 = C_4\sigma_h$ – однократный зеркальный поворот, а двукратный зеркальный поворот – простой поворот 2-го порядка: $S_4^2 = C_4^2\sigma_h^2 = C_2^1E = C_2^1$. То есть группа S_4 – расширение группы C_2 .

Группа S_2 содержит всего два элемента: $\{S_2\} = \{E, I\}$, её обозначают также посредством C_i . Это группа инверсии. В группе S_4 инверсии нет, а в группе S_6 – есть. Легко показать, что инверсия имеет место только при нечётном значении $n = 2p + 1$:

$$S_{2(2p+1)}^{2p+1} = C_{2(2p+1)}^{2p+1} \sigma_h^{2p+1} = C_2^1 \sigma_h = I.$$

1.5.3. Группа C_{nh}

Группа C_{nh} – группа симметрии тела, у которого есть ось n -го порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии. Она является расширением группы C_n , но способ расширения иной по сравнению с группой S_{2n} . Перечислим её элементы:

$$\{C_{nh}\} = \{C_n^1, C_n^2, \dots, C_n^n = E, C_n^1 \sigma_h, C_n^2 \sigma_h, \dots, \sigma_h\}. \quad (3)$$

Эта группа нециклическая, абелева (повороты и отражения коммутируют), у неё – $2n$ элементов и $2n$ классов. Она содержит n поворотов вокруг оси C_n и n поворотов с отражением.

Простейшая группа C_{1h} содержит два элемента: E и σ_h , её обозначают как C_s , т. е. $\{C_s\} = \{\sigma_h, E\}$. Если объект не имеет оси симметрии, но обладает плоскостью симметрии, то он относится к группе C_s .

Группу C_{nh} можно представить в виде произведения

$$\{C_{nh}\} = \{C_n\} \cdot \{C_s\}.$$

Если n – чётно ($n = 2p$), то группа C_{nh} содержит центр симметрии (инверсию):

$$\{C_{2ph}\} = \{C_{2p}\} \cdot \{C_i\}.$$

На рис. 12 представлено тело из двух совмещённых четырёхугольных пирамид, описываемое группой симметрии C_{4h} . У него есть инверсия; а в группе C_{3h} инверсии нет.

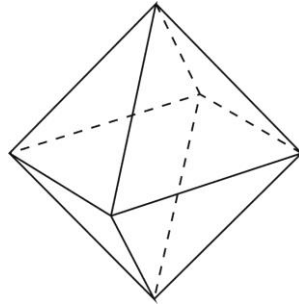


Рис. 12. Две совмещённые четырёхугольные пирамиды с группой симметрии C_{4h}

1.5.4. Группа C_{nv}

Группа C_{nv} – полная группа преобразований симметрии правильной n – угольной пирамиды. Перечислим её элементы:

$$\{C_{nv}\} = \{C_n^1, C_n^2, \dots, C_n^n = E, \sigma_{v_1}, \dots, \sigma_{v_n}\}. \quad (4)$$

Группа порождена осью C_n и проходящими через неё n плоскостями σ_v , углы между которыми равны π / n . Наличие плоскостей σ_v делает ось C_n двусторонней.

Количество элементов в группе – $2n$. Группа некоммутативная (не абелева), так как отражения и повороты не коммутируют. Группа нециклическая. Количество классов меньше, чем количество элементов.

На рис. 13 представлены пирамиды с разным числом углов: треугольная (а); четырёхугольная (б); пятиугольная (в); шестиугольная (г). Видно, что при нечётных n все плоскости симметрии эквивалентны, а при чётных n они попарно эквивалентны. Деление на классы для разных n будет различным. Рассмотрим далее разбиение на классы.

Если n – нечетно ($n = 2p + 1$), то последовательные повороты совмещают все плоскости σ_v друг с другом и, следовательно, все плоскости эквивалентны и принадлежат одному классу. Так как C_n двусторонняя, то каждая пара вращений (C_{2p+1}^k и C_{2p+1}^{-k} , где $k = 1, 2, \dots, p$) принадлежит к одному классу, общее число которых равно p . Единичный элемент составляет один класс. Тогда имеем всего $p + 2$, или $(n + 3)/2$ классов.

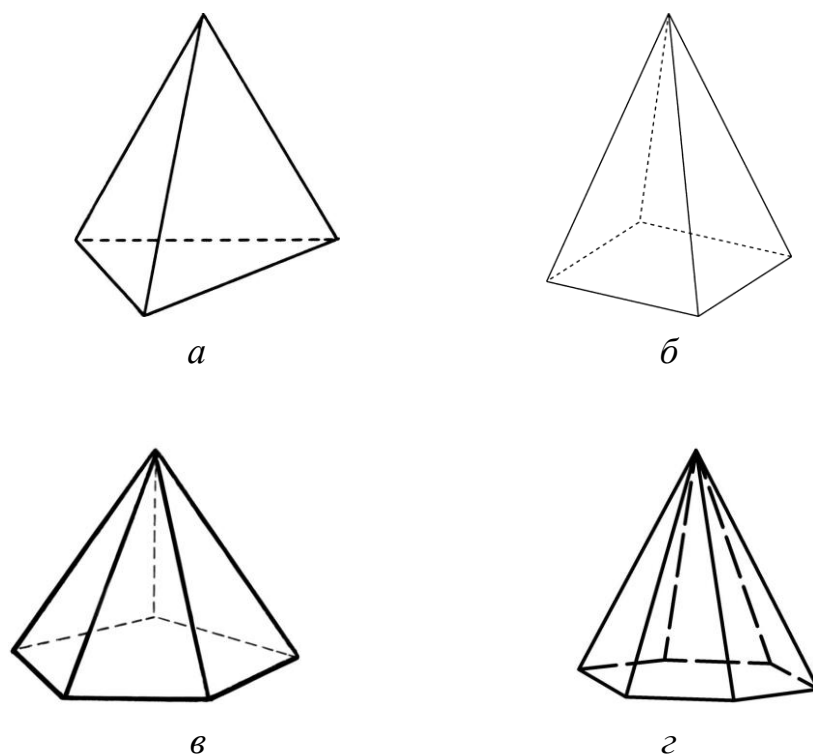


Рис. 13. Пирамиды: *a* – треугольная; *б* – четырёхугольная; *в* – пятиугольная; *г* – шестиугольная

Если n – чётно ($n = 2p$), то последовательными поворотами можно совместить только чередующиеся через одну плоскости: в этом случае имеются две системы эквивалентных плоскостей и, следовательно, два класса. Что касается поворотов вокруг оси, то E и C_2 составляют каждый сам по себе класс, $2p - 2$ поворотов попарно сопряжены и образуют $p - 1$ классов. Таким образом, полное число классов равно: $p + 3$, или $n/2 + 3$.

Рассмотрим примеры молекул с симметрией C_{nv} . Аммиак NH_3 и хлорметан CH_3Cl имеют симметрию C_{3v} . Вода H_2O и дихлорметан CH_2Cl_2 имеют симметрию C_{2v} .

Призменные группы

1.5.5. Группа D_n

Группа D_n – группа поворотов правильной n -угольной призмы. Если к оси симметрии n -го порядка присоединить перпендикулярную ей ось второго порядка, то это приведёт к появлению ещё $n-1$ таких же осей, так что будет всего n горизонтальных осей второго порядка, пересекающихся под углами π/n . Элементы группы D_n :

$$\{D_n\} = \{C_n^1, C_n^2, \dots, C_n^n = E, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \dots, C_2^{(n)}\}. \quad (5)$$

Эта группа содержит $2n$ элементов: n поворотов вокруг оси n -го порядка и n поворотов на угол π вокруг горизонтальных осей. На рис. 14 приведены несколько призм: треугольная (*а*); четырёхугольная (*б*); шестиугольная (*в*).

Ось n -го порядка является двусторонней (взаимобратные повороты сопряжены), горизонтальные оси второго порядка все эквивалентны, если n нечётно, или образуют два неэквивалентных набора, если n чётно. Это видно, в частности, из рис. 14. Деление на классы для разных n будет различным. Рассмотрим разбиение на классы.

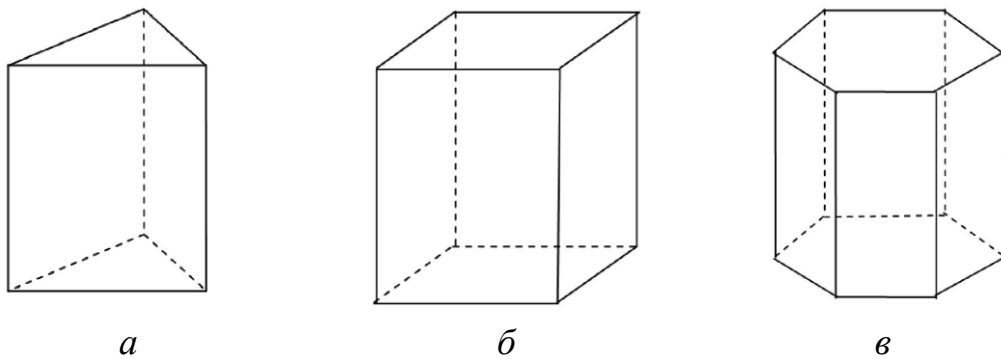


Рис. 14. Призмы: *а* – треугольная; *б* – четырёхугольная; *в* – шестиугольная

Пусть n – нечетно, тогда группа разбивается на классы следующим образом: E – 1 класс, C_2 – 1 класс, $C_n^1, C_n^{n-1}, \dots$ – $(n-1)/2$ классов. Общее количество классов: $(n+3)/2$.

Пусть n – чётно, тогда группа разбивается на классы: E – 1 класс, C_2 – 2 класса, $C_n^{n/2}$ – 1 класс, $C_n^1, C_n^{n-1}, \dots$ – $(n-2)/2$ классов. Всего классов: $n/2 + 3$.

Группы D_n и C_{nv} изоморфны, у них подобное деление на классы.

1.5.6. Группа D_{nh}

Группа D_{nh} – полная группа преобразований симметрии правильной n -угольной призмы. Она получается следующим образом. Если к системе осей группы D_n добавить горизонтальную плоскость симметрии, проходящую через n осей второго порядка, то при этом автоматически появится n вертикальных плоскостей, каждая из которых проходит через вертикальную ось и одну из горизонтальных осей.

Получающаяся при этом группа D_{nh} содержит $4n$ элементов; кроме $2n$ элементов группы D_n в неё входят ещё n отражений σ_v и n зеркально-поворотных преобразований $C_n^k \sigma_h$. Перечислим её элементы:

$$\{D_{nh}\} = \{\{D_n\}, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \dots, \sigma_v^{(n)}, C_n^1 \sigma_h, C_n^2 \sigma_h, \dots, \sigma_h\}. \quad (6)$$

Отражение σ_h коммутативно со всеми остальными элементами группы; поэтому можно написать D_{nh} в виде прямого произведения:

$$\{D_{nh}\} = \{D_n\} \cdot \{E, \sigma_h\}.$$

Здесь учтено, что $\sigma_v^{(k)} = C_2^{(k)} \sigma_h$. Число классов в этой группе равно удвоенному числу классов в группе D_n . Половина из них совпадает с классами группы D_n . При чётном значении n в числе элементов группы есть инверсия.

Если n нечетное, то: E – 1 класс, C_2 – 1 класс, $C_n^1, C_n^{n-1}, \dots$ – $(n-1)/2$ классов, σ_v – 1 класс, σ_h – 1 класс, $C_n^1 \sigma_h, C_n^{n-1} \sigma_h, \dots$ – $(n-1)/2$ классов. Всего классов: $n+3$.

Если n четное, то: E – 1 класс, C_2 – 2 класса, $C_n^{n/2}$ – 1 класс, $C_n^1, C_n^{n-1}, \dots$ – $(n-2)/2$ классов, σ_v – 2 класса, σ_h – 1 класс, $C_n^{n/2} \sigma_h = I$ – 1 класс, $C_n^1 \sigma_h, C_n^{n-1} \sigma_h, \dots$ – $(n-2)/2$ классов. Всего классов: $n+6$.

Рассмотрим примеры молекул с симметрией D_{nh} . Молекула с симметрией D_{6h} – бензол C_6H_6 . Молекула с симметрией D_{2h} – этилен C_2H_4 .

1.5.7. Группа D_{nd}

Группа D_{nd} – диагональная призмная группа. Она получается из группы D_n , если к её системе осей по-другому присоединить плоскости симметрии. Можно провести их вертикально через ось n -го порядка посередине между каждыми двумя соседними горизонтальными осями второго порядка.

Тело, обладающее симметрией группы D_{nd} , получится, если n -угольную призму разрезать пополам относительно оси симметрии C_n вдоль перпендикулярной плоскости и нижнюю половинку повернуть относительно верхней на угол π / n .

Элементы группы D_{nd} следующие:

$$\{D_{nd}\} = \{\{D_n\}, \sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \dots, \sigma_d^{(n)}, S_{2n}^1, S_{2n}^3, \dots, S_{2n}^{2n-1}\}. \quad (7)$$

Группа содержит $4n$ элементов. В этой группе появляются диагональные плоскости σ_d . Здесь содержится группа зеркальных поворотов ($S_{2n}^1, \dots, S_{2n}^{2n} = E$), но её чётные элементы уже учтены в группе поворотов: $S_{2n}^2 = C_n^1, S_{2n}^4 = C_n^2, \dots, S_{2n}^{2n} = E$, поэтому отдельно перечислены только нечётные степени S_{2n} .

Для иллюстрации на рис. 15 приведена четырёхугольная призма D_{4d} (а) и треугольная призма D_{3d} (б).

Ось C_n двусторонняя, следовательно, обратные элементы сопряжены. Все σ_d эквивалентны при любом n , поскольку они совмещаются друг с другом с помощью других преобразований, входящих в группу. Это справедливо и для всех C_2 .

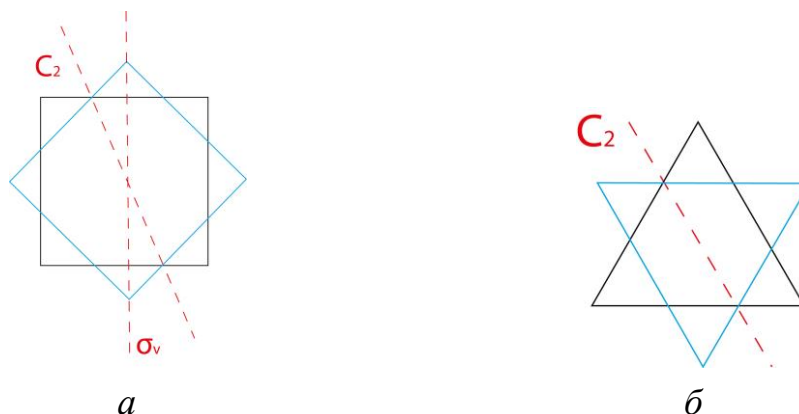


Рис. 15. Диагональные призмы: а – четырёхугольная; б – треугольная

Пусть n – нечетно, тогда: E – 1 класс, C_2 – 1 класс, $C_n^1, C_n^{n-1}, \dots$ – $(n-1)/2$ классов, σ_d – 1 класс, $C_n^{n/2}\sigma_h = I$ – 1 класс, $S_{2n}^1, S_{2n}^{n-1}, \dots$ – $(n-1)/2$ классов. Всего классов: $n+3$.

Пусть n – четно, тогда: E – 1 класс, C_2 – 1 класс, σ_d – 1 класс, $C_n^{n/2} = C_2^1$ – 1 класс, $C_n^1, C_n^{n-1}, \dots$ – $(n-1)/2$ классов, $S_{2n}^1, S_{2n}^{n-1}, \dots$ – $n/2$ классов. Всего классов: $n+3$.

Число классов одинаково для разных значений n , но разбиение на классы разное.

Пример молекулы с симметрией D_{3d} – этан C_2H_6 .

Группы тетраэдра

1.5.8. Группа T

Группа T – группа поворотов тетраэдра. У тетраэдра четыре одинаковых грани (рис. 16). Элементы группы следующие:

$$\{T\} = \{E, 4C_3^1, 4C_3^2, 3C_2\}. \quad (8)$$

Порядок группы $n=12$. Тетраэдр можно вписать в куб. Ось C_3 не перпендикулярна к оси C_2 , поэтому ось C_3 – не двусторонняя, взаимнообратные элементы не сопряжены и образуют отдельные классы: E – 1 класс, $3C_2$ – 1 класс, $4C_3^1$ – 1 класс, $4C_3^2$ – 1 класс. Всего 4 класса.

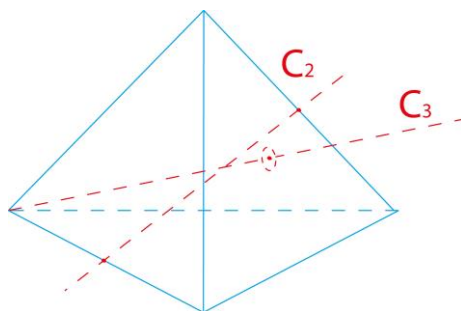


Рис. 16. Тетраэдр

1.5.9. Группа T_d

Группа T_d – полная группа преобразований симметрии тетраэдра. Элементы группы следующие:

$$\{T_d\} = \{E, 3C_2, 4C_3^1, 4C_3^2, 6\sigma, 3S_4^1, 3S_4^3\}. \quad (9)$$

Группа содержит $n = 24$ элемента. Все оси и плоскости каждого рода эквивалентны. В группе появляются два зеркальных поворота: $3S_4^1, 3S_4^3$. Двойной зеркальный поворот совпадает с поворотом C_2^1 : $S_4^2 = C_4^2\sigma_h^2 = C_2^1$. Через ось C_3 и S_4 проходят плоскости симметрии, поэтому они двусторонние, следовательно, взаимнообратные элементы сопряжены и входят в один класс: E – 1 класс, $4C_3^1, 4C_3^2$ – 1 класс, $3C_2$ – 1 класс, 6σ – 1 класс, $3S_4^1$ и $3S_4^3$ – 1 класс. Итого, в группу входят 5 классов.

Примеры молекул с такой симметрией: метан CH_4 , тетрахлорметан CCl_4 .

1.5.10. Группа T_h

Группа T_h – группа тетраэдра с инверсией. Её можно получить путем перемножения группы T с группой инверсии: $\{T_h\} = \{T\} \cdot \{I, E\}$. Элементы группы следующие:

$$\{T_h\} = \{E, 4C_3^1, 4C_3^2, 3C_2, I, 4C_3^1I, 4C_3^2I, 3C_2I\}. \quad (10)$$

Порядок группы $n = 24$. Элементы распределяются по 8 классам: E – 1 класс, $4C_3^1$ – 1 класс, $4C_3^2$ – 1 класс, $3C_2$ – 1 класс, I – 1 класс, $3C_2I$ – 1 класс, $4C_3^1I$ – 1 класс, $4C_3^2I$ – 1 класс.

Группы октаэдра

1.5.11. Группа O

Группа O – группа поворотов октаэдра, или группа поворотов куба (рис. 17, *а*). Октаэдр можно вписать в куб, поэтому симметрия куба и октаэдра одинаковая (рис. 17, *б*). В группе O три оси четвёртого порядка проходят через центры противоположных граней, четыре оси третьего порядка – через противоположные вершины, и шесть осей второго порядка – через середины противоположных рёбер. Элементы группы следующие:

$$\{O\} = \{E, 3C_4^1, 3C_4^2, 3C_4^3, 4C_3^1, 4C_3^2, 6C_2\}. \quad (11)$$

Количество элементов в группе $n = 24$. Все оси одинакового порядка эквивалентны и каждая из них – двусторонняя. Поэтому 24 элемента распределяются по 5 классов: E – 1 класс, $3C_4^1, 3C_4^3$ – 1 класс, $3C_4^2$ – 1 класс, $4C_3^1, 4C_3^2$ – 1 класс, $6C_2$ – 1 класс.

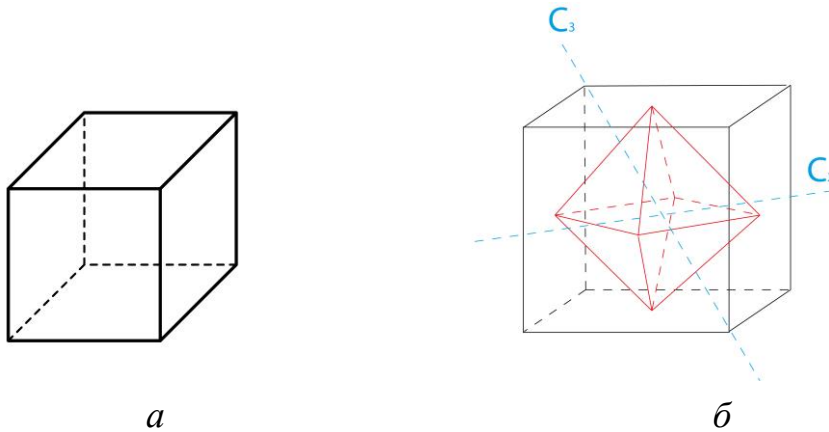


Рис. 17. Группа O : *а* – куб; *б* – октаэдр, вписанный в куб

1.5.12. Группа O_h

Группа O_h – полная группа преобразований симметрии октаэдра, или куба. Она получается добавлением к группе O центра симметрии: $\{O_h\} = \{O\} \cdot \{I, E\}$. Оси третьего порядка группы O превращаются при этом в зеркально-поворотные оси шестого порядка (пространственные диагонали куба); кроме того, появляются ещё шесть плоскостей симметрии, проходящих через каждую пару противоположных рёбер, и три плоскости, параллельные граням куба (рис. 18). Элементы группы следующие:

$$\{O_h\} = \{\{O\}, 6\sigma_v, 3\sigma_h, 3S_4^1, 3S_4^3, 4S_6^1, 4S_6^5, I\}. \quad (12)$$

Группа содержит $n = 48$ элементов, распределённых по 10 классам (число элементов в O_h удвоилось, поэтому количество классов тоже удвоилось). Двойной поворот вокруг зеркально-поворотной оси 4 порядка S_4 образует обычный поворот второго порядка: $S_4^2 = C_4^2 = C_2$, который уже учтён в группе O . Тройной поворот вокруг зеркально-поворотной оси 6 порядка S_6 образует инверсию: $S_6^3 = C_6^3\sigma_h = C_2\sigma_h = I$.

В группе 5 классов совпадают с классами группы O , а остальными являются: I – 1 класс, $4S_6, 4S_6^5$ – 1 класс, $3S_4^1, 3S_4^3$ – 1 класс, $3\sigma_h$ – 1 класс, $6\sigma_v$ – 1 класс.

Такую симметрию имеют восьмифтористый осмий OsF_8 (фторид осмия), алмаз.

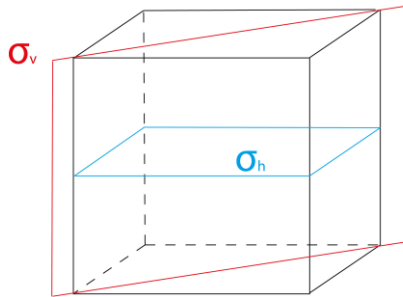


Рис. 18. Плоскости симметрии куба

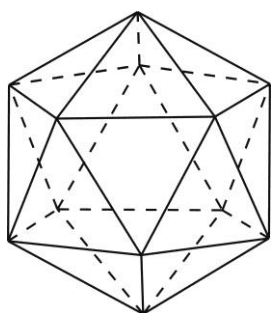
Группы икосаэдра

1.5.13. Группа Y

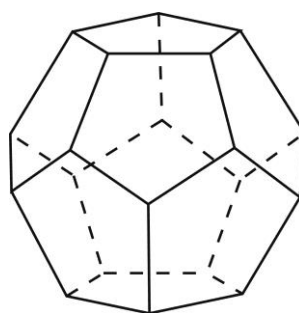
Группа Y – группа поворотов икосаэдра. Икосаэдр – это правильный 20-гранник из треугольных граней (рис. 19, *а*), или пентагональный додекаэдр (правильный 12-гранник из пятиугольных граней) (рис. 19, *б*). В нём имеется 6 осей пятого порядка, 10 – третьего, 15 – второго. Элементы группы икосаэдра следующие:

$$\{Y\} = \{E, 6C_5^1, 6C_5^2, 6C_5^3, 6C_5^4, 10C_3^1, 10C_3^2, 15C_2\}. \quad (13)$$

Количество элементов в группе $n = 60$. В группе содержится 5 классов: E – 1 класс, $6C_5^1, 6C_5^4$ – 1 класс, $15C_2$ – 1 класс, $6C_5^2, 6C_5^3$ – 1 класс, $10C_3^1, 10C_3^2$ – 1 класс.



а



б

Рис. 19. Группа Y : *а* – икосаэдр; *б* – пентагональный додекаэдр

1.5.14. Группа Y_h

Группа Y_h – группа икосаэдра с инверсией. Эта группа получается добавлением центра инверсии

$$\{Y_h\} = \{Y\} \cdot \{I, E\} \quad (14)$$

и представляет собой полную группу преобразований симметрии икосаэдра. Порядок группы $n = 120$, в ней – 10 классов.

Группы икосаэдра осуществляются в природе в качестве групп симметрии молекул в редких случаях.

1.6. Таблица точечных групп

Рассмотрев все точечные группы, сведём основную информацию о них в табл. 2.

Таблица 2

Число элементов и классов у точечных групп симметрии

№ группы	Группа	Число элементов	Число классов	
			нечетное n	четное n
1	C_n	n	n	
2	S_{2n}	$2n$	$2n$	
3	C_{nh}	$2n$	$2n$	
4	C_{nv}	$2n$	$(n+3)/2$	$n/2+3$
5	D_n	$2n$	$(n+3)/2$	$n/2+3$
6	D_{nh}	$4n$	$n+3$	$n+6$
7	D_{nd}	$4n$	$n+3$	
8	T	12	4	
9	T_d	24	5	
10	T_h	24	8	
11	O	24	5	
12	O_h	48	10	
13	Y	60	5	
14	Y_h	120	10	

2. ТЕОРИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ГРУПП

Перед тем как обсудить теорию представлений, рассмотрим, что происходит при преобразованиях симметрии тетраэдра (см. рис. 20). Поместим декартовую систему координат в центр тетраэдра, следовательно, в центр куба.

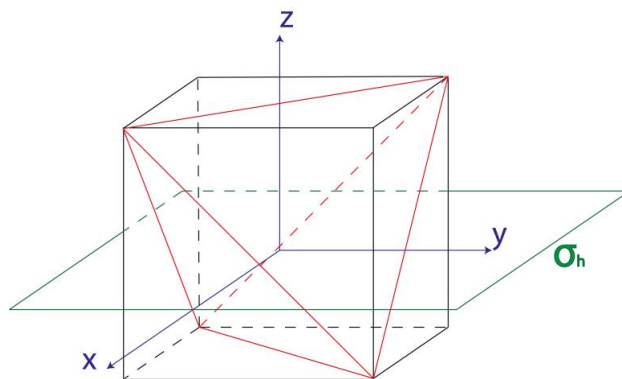


Рис. 20. Тетраэдр, вписанный в куб, и система координат

Группа тетраэдра имеет 24 преобразования симметрии: $\{T_d\} = \{E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2, 3S_4, 3S_4^2, 6\sigma\}$. Рассмотрим только некоторые из этих преобразований симметрии – поворот вокруг оси 2 порядка $C_2^{(z)}$, зеркальный поворот $S_4^{(z)}$, отражение в плоскости $\sigma^{(1)}$, поворот вокруг оси 3 порядка $C_3^{(1)}$. Они приводят к следующим преобразованиям координат:

$$\begin{aligned} C_2^{(z)}: \begin{pmatrix} x \rightarrow -x \\ y \rightarrow -y \\ z \rightarrow z \end{pmatrix}, \quad S_4^{(z)}: \begin{pmatrix} x \rightarrow y \\ y \rightarrow -x \\ z \rightarrow -z \end{pmatrix}, \\ \sigma^{(1)}: \begin{pmatrix} x \rightarrow y \\ y \rightarrow x \\ z \rightarrow z \end{pmatrix}, \quad C_3^{(1)}: \begin{pmatrix} x \rightarrow -z \\ y \rightarrow x \\ z \rightarrow -y \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (15)$$

Видим, что при действии преобразований симметрии, входящих в группу G , происходит линейное преобразование координат:

$$G: (x, y, z) \rightarrow (x', y', z').$$

Любому преобразованию симметрии из группы G поставим в соответствие оператор $\hat{G}$ ($G \rightarrow \hat{G}$) такой, что при действии его на функцию $\psi(x, y, z)$ получается функция от преобразованных координат:

$$\hat{G}\psi(x, y, z) = \psi'(x, y, z) = \psi(x', y', z').$$

Совокупность всех операторов $\{\hat{G}\}$ образует *представление группы* $\{G\}$. Если g – порядок группы, то всего g – операторов.

Введем пространство функций. Пусть имеется функция $\psi(x, y, z)$, подействуем на неё каждым оператором из группы $\{G\}$ порядка g , в результате получится g новых функций:

$$\hat{G}_1\psi = \psi_1, \hat{G}_2\psi = \psi_2, \dots, \hat{G}_g\psi = \psi_g.$$

В общем случае функции могут быть линейно зависимыми, т. е. возможны повторения. Например, функция $\psi(x, y, z) = x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ – инвариант, скалярная функция в данной группе. Если отбросить повторения, или линейно зависимые функции, то останется набор линейно независимых функций. Они образуют базис:

$$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_f,$$

где f – размерность базиса (число базисных функций), $f \leq g$. Тогда результат действия оператора $\hat{G}$ на любую функцию ψ_i из этого набора представится в виде линейной комбинации этих базисных функций:

$$\hat{G}\psi_i = \sum_{k=1}^f G_{ki} \psi_k. \quad (16)$$

Здесь G_{ki} – матрица разложения. Совокупность матриц G_{ki} есть *представление группы в данном базисе* порядка f .

Найдём представление группы в данном базисе. Базис может быть любой. От базисных функций ортогональность не требуется. Будем рассматривать ортогональный нормированный базис. Для него выполняется условие ортогональности:

$$\int \psi_i \psi_k^* dV = \delta_{ik}.$$

Умножим (16) на ψ_j^* слева и проинтегрируем по объему, тогда получим:

$$\int \psi_j^* \hat{G}\psi_i dV = \int \sum_k \psi_j^* G_{ki} \psi_k dV = \sum_k G_{ki} \delta_{jk} = G_{ji}.$$

Здесь использовали условие ортогональности. В итоге найдём матрицу представления в данном базисе:

$$G_{ij} = \int \psi_i^* \hat{G}\psi_j dV, \quad (17)$$

что является способом нахождения представления. В неортонормированном базисе рецептов нахождения этой матрицы нет.

Пусть имеются ортонормированный базис и два представления:

$$G \rightarrow \hat{G} \rightarrow G_{ik},$$

$$H \rightarrow \hat{H} \rightarrow H_{ik}.$$

Найдём матричный элемент произведения двух операторов $\hat{G}$ и $\hat{H}$:

$$\begin{aligned} (\hat{G}\hat{H})_{ik} &= \int \psi_i^* \hat{G}\hat{H}\psi_k dV = \int \psi_i^* \hat{G} \sum_j H_{jk} \psi_j dV = \int \psi_i^* \sum_j H_{jk} \hat{G}\psi_j dV = \\ &= \int \psi_i^* \sum_j H_{jk} \sum_l G_{lj} \psi_l dV = \sum_j \sum_l G_{lj} H_{jk} \int \psi_i^* \psi_l dV = \sum_j G_{ij} H_{jk}. \end{aligned}$$

Матрицу произведения двух операторов находим так:

$$(\hat{G}\hat{H})_{ik} = \sum_j G_{ij} H_{jk}. \quad (18)$$

То есть совокупность матриц G_{ik} и H_{ik} такова, что действует правило невыводимости, что и в исходной группе. В качестве группового действия выступает умножение матриц. Группы матриц и преобразований симметрии изоморфны, так как

$$GH \rightarrow \hat{G}\hat{H} \rightarrow \{\hat{G}\hat{H}\}_{ik} \rightarrow \sum_j G_{ij} H_{jk}.$$

Рассмотрим свойство унитарности оператора. Пусть имеется произвольная функция $\psi(x, y, z)$. Рассмотрим инвариант относительно преобразования симметрии $-\int \psi^* \psi dV$.

Учтём, что $\hat{G}\psi = \psi'$, $\hat{G}^* \psi^* = \psi'^*$. Используем свойство, когда при смене функций местами под интегралом, стоящих слева и справа от оператора, оператор транспонируется:

$$\int \psi \hat{G} \phi dV = \int \phi \hat{G}^* \psi dV.$$

Тогда с учётом инвариантности должно выполняться равенство:

$$\int \psi' \psi'^* dV = \int \hat{G}\psi \hat{G}^* \psi^* dV = \int \psi^* \hat{G}^* \hat{G}\psi dV = \int \psi \psi^* dV.$$

Это возможно, когда

$$\hat{G}^* \hat{G} = 1, \text{ или } \hat{G}^\dagger \hat{G} = 1.$$

Здесь для комплексно сопряжённого и транспонированного оператора используется знак эрмитового сопряжения $\hat{G}^* = \hat{G}^\dagger$. Получается, что эрмитово сопряжённый оператор совпадает с обратным оператором:

$$\hat{G}^\dagger = \hat{G}^{-1}.$$

Операторы, обладающие таким свойством, называются унитарными. В матричном виде свойство унитарности имеет вид:

$$\sum_j G_{ji}^* G_{jk} = \delta_{ik}. \quad (19)$$

Найдем связь представлений группы в разных базисах.

Учтём, что в старом базисе $\{\psi_i\}$ $\hat{G}\psi_i = \sum_{k=1}^f G_{ki}\psi_k$. Возьмём некоторый унитарный оператор $\hat{S}$ (не обязательно входящий в группу) и подействуем на базисные функции, в результате чего получим новый базис $\{\psi'_i\}$:

$$\psi'_i = \hat{S}\psi_i.$$

Интересна связь G_{ik} и G'_{ik} в старом и новом базисах. Новый базис, выраженный через старый базис, в матричном виде запишется:

$$\psi'_i = \sum_{k=1}^f S_{ki}\psi_k.$$

Очевидно, что новый базис является ортонормированным: $\int \psi'_i \psi'^*_j dV = \delta_{ij}$.

Действие $\hat{G}$ на функцию ψ'_i представится в виде разложения по новому базису:

$$\hat{G}\psi'_i = \sum_{k=1}^f G'_{ki}\psi'_k,$$

здесь G'_{ki} — представление G в новом базисе. Старый базис, выраженный через новый базис, запишется так:

$$\psi_i = \sum_k S_{ki}^{-1}\psi'_k.$$

Учтём, что $\sum_k S_{lk} \cdot S_{ki}^{-1} = \delta_{li}$, и проведём следующие преобразования:

$$\hat{G}\psi'_i = \hat{G} \sum_k S_{ki}\psi_k = \sum_k S_{ki} \hat{G}\psi_k = \sum_k S_{ki} \sum_l G_{lk}\psi_l = \sum_{kl} S_{ki} G_{lk} \sum_m S_{ml}^{-1}\psi'_m = \sum_m G'_{mi}\psi'_m.$$

Тогда получим связь представлений группы в разных базисах:

$$G'_{mi} = \sum_{kl} S_{ml}^{-1} G_{lk} S_{ki}. \quad (20)$$

Зная оператор перехода $\hat{S}$ и представление в старом базисе, можно найти представление в новом базисе. Это можно записать в абстрактной операторной форме:

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

Все представления, получающиеся путем линейной комбинации базиса (действием унитарного оператора на базисные функции), – эквивалентные.

2.1. Характер представлений

Пусть для группы G есть представление $\hat{G}$, а G_{ij} – есть представление группы в некотором базисе. Введём определение.

Определение. Характер оператора $\hat{G}$ – это след или шпур матрицы G_{ij} (сумма диагональных элементов матрицы):

$$\chi(\hat{G}) = \text{Sp} \hat{G} = \sum_k G_{kk}. \quad (21)$$

Теорема. Для эквивалентных представлений характер – инвариант.

То есть сумма диагональных элементов не меняется: $\chi(\hat{G}') = \chi(\hat{G})$. Докажем это:

$$\chi(\hat{G}') = \sum_k G'_{kk} = \sum_k \sum_m \sum_l S_{km}^{-1} G_{ml} S_{lk} = \sum_m \sum_l G_{ml} \sum_k S_{lk} S_{km}^{-1} = \sum_m \sum_l G_{ml} \delta_{lm} = \sum_m G_{mm} = \chi(\hat{G}).$$

Здесь использовано свойство, когда при циклической перестановке множителей след не меняется.

При изменении базиса не происходит изменение характера. Если $\hat{S}$ – оператор группы, то получаем последовательность сопряжённых элементов. След, или характер сопряжённых элементов, – это характеристика класса. Все сопряжённые элементы имеют один и тот же характер.

2.2. Приводимые и неприводимые представления

Пусть имеется представление, построенное на базисе $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_f$. Если подействовать оператором $\hat{G}$ на функцию из базиса ψ_i , то получится:

$$\hat{G}\psi_i = \sum_{k=1}^f G_{ki} \psi_k.$$

Подействуем унитарным оператором $\hat{S}$ на базис и получим новый базис, который распадётся на два независимых набора (два автономных базиса):

$$\psi_1^{(1)}, \psi_2^{(1)}, \dots, \psi_{f_1}^{(1)}; \psi_1^{(2)}, \psi_2^{(2)}, \dots, \psi_{f_2}^{(2)}.$$

Причем $f = f_1 + f_2$ и наборы функций таковы, что

$$\hat{G}\psi_i^{(1)} = \sum_{k=1}^{f_1} G_{ki}^{(1)} \psi_k^{(1)},$$

$$\hat{G}\psi_i^{(2)} = \sum_{k=1}^{f_2} G_{ki}^{(2)} \psi_k^{(2)}.$$

Автономность связана со всеми операторами группы.

Представление называется *приводимым*, если исходный базис можно разбить на автономные базисы. Представление называется *неприводимым*, если исходный базис нельзя разбить на автономные базисы.

Характер преобразования симметрии группы в приводимом представлении равен сумме их характеров в неприводимых представлениях.

Теорема. У любой группы число неприводимых представлений равно числу классов.

Пример

У группы тетраэдра T_d имеются 24 элемента и 5 классов, следовательно, 5 неприводимых представлений. У любой точечной группы (за некоторым исключением) существуют только одномерные, двумерные и трёхмерные неприводимые представления.

1. Одномерное скалярное неприводимое представление

Базисная функция – скаляр:

$$\psi(x, y, z) = x^2 + y^2 + z^2 = r^2.$$

При всех преобразованиях симметрии она не меняется, т. е. ψ – инвариант. А характер будет равен 1 для всех преобразований симметрии:

$$\hat{G}\psi = \psi, G_{11} = 1, \chi(\hat{G}) = 1.$$

В общем случае базис такой:

$$\psi = f(r).$$

2. Одномерное квазискалярное неприводимое представление

Повороты не меняют ψ , а отражения и зеркальные повороты меняют знак функции; ψ – квазискаляр в этой группе. Базисная функция – смешанное произведение трёх радиус-векторов:

$$\psi = (\vec{r}_1 \times \vec{r}_2) \cdot \vec{r}_3.$$

Это один из возможных вариантов базисной функции. При преобразованиях симметрии функция меняется следующим образом:

$$\hat{C}_3\psi = \psi, \hat{C}_2\psi = \psi, \hat{\sigma}\psi = -\psi, \hat{S}_4\psi = -\psi.$$

Тогда характеры этих преобразований симметрии имеют вид:

$$\chi(\hat{E}) = \chi(\hat{C}_2) = \chi(\hat{C}_3) = 1, \chi(\hat{\sigma}) = \chi(\hat{S}_4) = -1.$$

3. Трёхмерное векторное неприводимое представление

Базис $\psi_i = (\vec{r})_i$ – компоненты вектора (где $i=1,2,3$), т. е.

$$\psi_1 = x,$$

$$\psi_2 = y,$$

$$\psi_3 = z.$$

В общем случае базис такой:

$$\psi_1 = f(r)x,$$

$$\psi_2 = f(r)y,$$

$$\psi_3 = f(r)z.$$

4. Трёхмерное квазивекторное неприводимое представление

Базис $\psi_i = (\vec{r}_1 \times \vec{r}_2)_i$ – компоненты векторного произведения двух векторов (где $i=1,2,3$), т. е.

$$\psi_1 = y_1 z_2 - z_1 y_2,$$

$$\psi_2 = z_1 x_2 - x_1 z_2,$$

$$\psi_3 = x_1 y_2 - y_1 x_2.$$

В общем случае базис такой:

$$\psi_1 = f(r)(y_1 z_2 - z_1 y_2),$$

$$\psi_2 = f(r)(z_1 x_2 - x_1 z_2),$$

$$\psi_3 = f(r)(x_1 y_2 - y_1 x_2).$$

5. Двумерное неприводимое представление (спинор)

Базис можно представить в виде двух функций:

$$\psi_1 = \sqrt{3}(x^2 - y^2),$$

$$\psi_2 = x^2 + y^2 - 2z^2.$$

Потом в практической части найдём все характеры преобразований симметрии группы тетраэдра для этих неприводимых представлений.

Рассмотрим, как можно разложить приводимое представление (ПП) по неприводимым представлениям (НП).

Примем, что α – номер НП, $\hat{G} \phi_i^{(1)} = \sum_{k=1}^{f1} G_{ki}^{(1)} \phi_k^{(1)}$ – размерность соответствующего α -го НП. Пусть $a^{(\alpha)}$ показывает сколько раз данное α -е НП встречается в приводимом представлении (число повторов НП в приводимом представлении), f – размерность приводимого представления. Тогда

$$f = \sum_{\alpha} a^{(\alpha)} f^{(\alpha)}. \quad (22)$$

Аналогичная форма верна и для характеров

$$\chi(\hat{G}) = \sum_{\alpha} a^{(\alpha)} \chi^{(\alpha)}(\hat{G}). \quad (23)$$

Здесь $\chi(\hat{G})$ – характер оператора $\hat{G}$ в ПП, $\chi^{(\alpha)}(\hat{G})$ – характер оператора $\hat{G}$ в α -м НП. Задача может заключаться в нахождении $a^{(\alpha)}$. Это некий аналог коэффициентов Фурье.

Рассмотрим пример с тетраэдром (у нас $\alpha = 1, \dots, 5$). Пусть в группе T_d имеется базис из 7 функций. Это представление приводимо, так как $7 > 1, 2, 3$. Его можно разложить по неприводимым представлениям разными способами.

Один из возможных вариантов: в этом представлении имеется одно векторное НП, одно квазивекторное НП и одно одномерное квазискалярное НП, остальных – нет (в целом получается, что задействовано 7 базисных функций). Матрица представления будет иметь блок-диагональный вид, где на главной диагонали будет 3 ненулевых блока, а в стороне от диагонали – нули:

$$\begin{pmatrix} 3 \times 3 & & & & \\ \text{векторное НП} & & 0 & & 0 \\ & & & 3 \times 3 & \\ & 0 & & \text{квазивекторное НП} & 0 \\ & & & & 1 \times 1 \\ & 0 & & 0 & \text{одномерное квазискалярное НП} \end{pmatrix}.$$

У тетраэдра размерности неприводимых представлений следующие (использована нумерация НП в порядке перечисленном выше):

$$f^{(1)} = 1, f^{(2)} = 1, f^{(3)} = 3, f^{(4)} = 3, f^{(5)} = 2.$$

А в нашем примере коэффициенты $a^{(\alpha)}$ имеют вид:

$$a^{(1)} = 0, a^{(2)} = 1, a^{(3)} = 1, a^{(4)} = 1, a^{(5)} = 0.$$

То есть в рассматриваемом приводимом представлении одномерное квазискалярное НП встречается 1 раз, векторное НП – 1 раз, квазивекторное НП – 1 раз.

2.3. Соотношение ортогональности для неприводимых представлений

Пусть имеются группа G , её неприводимые представления $\hat{G}$ и неприводимые представления (НП) группы в данном базисе – $G_{ik}^{(\alpha)}$ (α – номер НП):

$$\{G\} \rightarrow \hat{G} \rightarrow G_{ik}^{(\alpha)}.$$

Запишем соотношение ортогональности для неприводимых представлений:

$$\sum_{\hat{G}} G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} = \frac{g}{f^{(\alpha)}} \delta_{il} \delta_{km} \delta_{\alpha\beta}. \quad (24)$$

Здесь $\hat{G} \phi_i^{(1)} = \sum_{k=1}^{f_1} G_{ki}^{(1)} \phi_k^{(1)}$ – размерность НП, g – порядок группы, $G_{ik}^{(\alpha)}$ – комплексные матрицы α -го НП, δ_{il} – соответствующие дельта-символы, $g/f^{(\alpha)}$ – нормировка (здесь подразумевается, что $f^{(\alpha)} < f^{(\beta)}$). Суммирование проводится

по всем операторам группы $\hat{G}$. Соотношение справедливо только для НП, оно основано на леммах Шура.

Рассмотрим частные случаи. Для $\alpha \neq \beta$:

$$\sum_{\hat{G}} G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} = 0;$$

для $\alpha = \beta$, $k = m$, $i = l$:

$$\sum_{\hat{G}} |G_{ik}^{(\alpha)}|^2 = \frac{g}{f^{(\alpha)}}.$$

Последнее соотношение можно использовать в качестве критерия неприводимости α -го представления. Если оно выполняется, то представление – неприводимо. Если оно не выполняется, то представление – приводимо, т. е. может быть разложено по неприводимым представлениям, но в практических целях его использовать неудобно.

Перепишем соотношение ортогональности через характеры. Пусть $k = i$, $m = l$, просуммируем по повторяющимся индексам, тогда

$$\sum_{\hat{G}} \sum_{i=1}^{f^{(\alpha)}} \sum_{l=1}^{f^{(\beta)}} G_{ii}^{(\alpha)} G_{ll}^{(\beta)*} = \frac{g}{f^{(\alpha)}} \delta_{\alpha\beta} \sum_{i=1}^{f^{(\alpha)}} \sum_{l=1}^{f^{(\beta)}} \delta_{il} \delta_{il} = \frac{g}{f^{(\alpha)}} \delta_{\alpha\beta} f^{(\alpha)} = g \cdot \delta_{\alpha\beta}.$$

Используем определение характера, тогда получим соотношение ортогональности для характеров:

$$\sum_{\hat{G}} \chi^{(\alpha)}(\hat{G}) \chi^{(\beta)}(\hat{G})^* = g \delta_{\alpha\beta}. \quad (25)$$

Рассмотрим частные случаи. Для $\alpha \neq \beta$:

$$\sum_{\hat{G}} \chi^{(\alpha)}(\hat{G}) \chi^{(\beta)}(\hat{G})^* = 0;$$

для $\alpha = \beta$:

$$\sum_{\hat{G}} |\chi^{(\alpha)}(\hat{G})|^2 = g.$$

Получается, что сумма квадратов модулей характеров неприводимых представлений равна порядку группы.

Это рабочий признак (необходимый и достаточный) для неприводимости α -го представления.

2.4. Теорема разложения

Для $\hat{G}$ в любом представлении можно записать (23):

$$\chi(\hat{G}) = \sum_{\alpha} a^{(\alpha)} \chi^{(\alpha)}(\hat{G}).$$

Умножим (23) на $\chi^{(\beta)}(\hat{G})^*$ и просуммируем по всем $\hat{G}$, тогда получим

$$\sum_{\hat{G}} \chi(\hat{G}) \chi^{(\beta)}(\hat{G})^* = \sum_{\hat{G}} \sum_{\alpha} a^{(\alpha)} \chi^{(\alpha)}(\hat{G}) \chi^{(\beta)}(\hat{G})^* = \sum_{\alpha} a^{(\alpha)} g \delta_{\alpha\beta} = g a^{(\beta)}.$$

Здесь использовано уравнение ортогональности для характеров. В результате получим выражение для коэффициентов разложения (здесь $\beta \rightarrow \alpha$):

$$a^{(\alpha)} = \frac{1}{g} \sum_{\hat{G}} \chi(\hat{G}) \chi^{(\alpha)}(\hat{G})^*, \quad (26)$$

т. е. мы нашли коэффициенты $a^{(\alpha)}$.

2.5. Теорема Бернсайда

Пусть имеется “кособокая” функция ψ . Она такая, что при действии на неё представлением группы $\hat{G}_i$ получим набор функций:

$$\hat{G}_i \psi = \psi_i.$$

Причём функции $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_g$ все различны и линейно независимы (число базисных функций равно порядку группы $f = g$). Этот базис очень специфический: при действии оператора $\hat{G}$ (кроме $\hat{E}$) на любую функцию из ψ_i будем получать другую функцию ψ_j из этого набора ($i \neq j$):

$$\hat{G} \psi_i = \psi_j.$$

То есть матрица G_{ik} содержит все нулевые элементы, но есть только один ненулевой элемент равный 1, который лежит не на диагонали. Например, она может выглядеть так:

$$G_{ik} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}.$$

Характер всех операторов группы $\chi(\hat{G})=0$, только у матрицы тождественного преобразования $\hat{E}$ на диагонали будут стоять единицы, и характер его равен $\chi(\hat{E})=g$. Такое представление называется *регулярным представлением*.

Это регулярное представление – приводимое, так как необходимый и достаточный признак неприводимости представления не выполняется:

$$\sum_{\hat{G}} |\chi^{(\alpha)}(\hat{G})|^2 = |\chi(\hat{E})|^2 = g^2 \neq g.$$

Разложим его по неприводимым представлениям. Согласно теореме разложения:

$$a^{(\alpha)} = \frac{1}{g} \sum_{\hat{G}} \chi(\hat{G}) \chi^{(\alpha)}(\hat{G})^* = \frac{1}{g} \chi(\hat{E}) \chi^{(\alpha)}(\hat{E})^* = f^{(\alpha)}.$$

То есть неприводимое представление входит в данное регулярное приводимое представление столько раз, какова размерность этого представления. С учётом этого получим:

$$g = \sum_{\alpha} a^{(\alpha)} f^{(\alpha)} = \sum_{\alpha} f^{(\alpha)^2}. \quad (27)$$

Сформулируем теорему Бернсайда.

Теорема Бернсайда. Сумма квадратов размерностей неприводимых представлений равна порядку группы.

Эта теорема верна всегда, регулярное представление использовано как метод.

Следствие из теоремы Бернсайда. В любых абелевых (коммутирующих) группах неприводимые представления могут быть только одномерными, так как в сумме содержится g слагаемых.

2.6. Вычисление характеров групп (практическая часть)

Разберём нахождение характеров преобразований симметрии точечных групп и построим таблицу характеров для нескольких групп: C_{2v} , C_{3v} , T_d .

2.6.1. Группа C_{2v}

Группа C_{2v} описывает пирамиду с двухугольным основанием. Такую симметрию имеет молекула воды H_2O (рис. 21). У молекулы воды есть ось симметрии 2-го порядка, и через неё проходят 2 перпендикулярные плоскости симметрии (σ_1 лежит в плоскости xz , σ_2 – в плоскости yz).

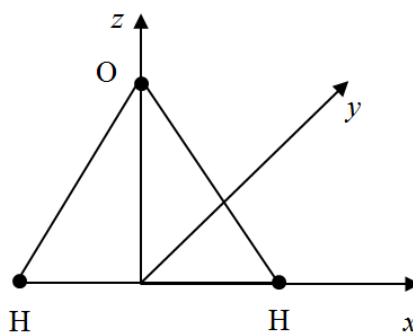


Рис. 21. Молекула воды H_2O и система координат

В группе имеется 4 элемента: $E, C_2, \sigma_1, \sigma_2$. Число классов – 4 (плоскости не эквивалентны, каждый элемент образует класс). Следовательно, в группе – 4 неприводимых представления (за a, b, c, d обозначим их размерности). По теореме Бернсайда:

$$a^2 + b^2 + c^2 + d^2 = 4.$$

Это равенство будет справедливо при четырёх одномерных НП: $a = b = c = d = 1$.

Рассмотрим эти неприводимые представления и заполним таблицу характеров группы C_{2v} (табл. 3).

1. Скалярное неприводимое представление (A_1)

Базисная функция следующая:

$$\psi = z.$$

Каким бы преобразованием на неё не подействовали, она остаётся неизменной.

Таблица характеров группы C_{2v}

НП	E	C_2	σ_1	σ_2
$A_1: \psi = z$	1	1	1	1
$A_2: \psi = \sin 2\varphi$	1	1	-1	-1
$B: \psi = x$	1	-1	1	-1
$C: \psi = y$	1	-1	-1	1

2. Квазискалярное неприводимое представление (A_2)

Если φ – угол поворота относительно оси z , отсчитываемый от x к y , то базисная функция следующая:

$$\psi = \sin 2\varphi.$$

В первой четверти $\varphi \in [0; 90^\circ]$, тогда $2\varphi \in [0; 180^\circ]$, синус в этой полуплоскости положителен, следовательно, базисная функция положительна $\psi > 0$. Во второй четверти $\varphi \in [90^\circ; 180^\circ]$, тогда $2\varphi \in [180^\circ; 360^\circ]$, синус в этой полуплоскости отрицателен, следовательно, функция отрицательна $\psi < 0$. В третьей четверти будет, как в первой четверти ($\psi > 0$); а в четвёртой четверти – как во второй четверти ($\psi < 0$).

В соответствии с этим при действии на базисную функцию преобразованиями симметрии она будет меняться следующим образом:

$$\hat{E}\psi = \psi, \hat{C}_2\psi = \psi, \hat{\sigma}_1\psi = -\psi, \hat{\sigma}_2\psi = -\psi,$$

а характеры будут равны:

$$\chi(\hat{E})=1, \chi(\hat{C}_2)=1, \chi(\hat{\sigma}_1)=-1, \chi(\hat{\sigma}_2)=-1.$$

3. Одномерное векторное неприводимое представление (B)

Базисная функция следующая (вектор состоит из одной компоненты):

$$\psi = x.$$

При действии на базисную функцию преобразованиями симметрии она будет меняться следующим образом:

$$\hat{E}\psi = \psi, \hat{C}_2\psi = -\psi, \hat{\sigma}_1\psi = \psi, \hat{\sigma}_2\psi = -\psi,$$

а характеры будут равны:

$$\chi(\hat{E})=1, \chi(\hat{C}_2)=-1, \chi(\hat{\sigma}_1)=1, \chi(\hat{\sigma}_2)=-1.$$

4. Одномерное векторное неприводимое представление (C)

Базисная функция следующая:

$$\psi = y.$$

При действии на базисную функцию преобразованиями симметрии она будет меняться следующим образом:

$$\hat{E}\psi = \psi, \hat{C}_2\psi = -\psi, \hat{\sigma}_1\psi = -\psi, \hat{\sigma}_2\psi = \psi,$$

а характеры будут равны:

$$\chi(\hat{E})=1, \chi(\hat{C}_2)=-1, \chi(\hat{\sigma}_1)=-1, \chi(\hat{\sigma}_2)=1.$$

Итак, все характеры найдены. Теперь проверим ортогональность характеров, используя соотношения:

$$\sum_{\hat{G}} \chi^{(\alpha)}(\hat{G}) \chi^{(\beta)}(\hat{G})^* = 0, \sum_{\hat{G}} |\chi^{(\alpha)}(\hat{G})|^2 = g.$$

Подставляя соответствующие характеры для НП A_1 и A_2 , получим:

$$\sum_{\hat{G}} \chi^{(A_1)}(\hat{G}) \chi^{(A_2)}(\hat{G})^* = 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) = 0.$$

Подставляя соответствующие характеры для НП B и C, получим:

$$\sum_{\hat{G}} \chi^{(B)}(\hat{G}) \chi^{(C)}(\hat{G})^* = 1 \cdot 1 + (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) + (-1) \cdot 1 = 0.$$

Подставляя соответствующие характеры только для четвёртого НП C, получим:

$$\sum_{\hat{G}} |\chi^{(C)}(\hat{G})|^2 = 1^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + 1^2 = 4.$$

2.6.2. Группа C_{3v}

Группа C_{3v} описывает правильную трёхугольную пирамиду. Такую симметрию имеет молекула аммиака NH_3 (рис. 22). У молекулы аммиака есть ось симметрии 3-го порядка, через неё и рёбра пирамиды проходят 3 плоскости симметрии.

В группе C_{3v} 6 элементов: $E, C_3^1, C_3^2, 3\sigma$. Число классов 3 (плоскости эквивалентны, повороты входят в один класс). Следовательно, в группе имеется 3

неприводимых представления (за a, b, c обозначим их размерности). По теореме Бернсайда:

$$a^2 + b^2 + c^2 = 6.$$

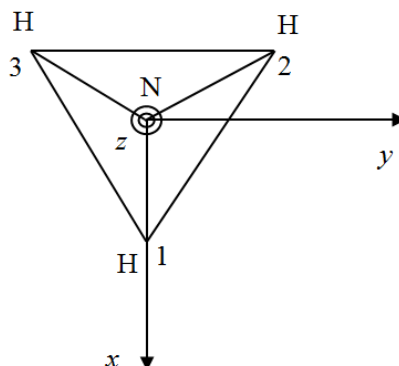


Рис. 22. Молекула аммиака NH_3 и система координат

Это равенство будет справедливо при двух одномерных и одном двумерном НП: $a = b = 1, c = 2$. Рассмотрим эти неприводимые представления и заполним таблицу характеров группы C_{3v} (табл. 4).

Плоскости σ эквивалентны и входят в один класс, и они имеют один характер. Ось двусторонняя, повороты C_3^1, C_3^2 входят в один класс, и они имеют один характер. Поэтому в таблице приведены вместе соответственно оба поворота и 3 плоскости.

Таблица 4

Таблица характеров группы C_{3v}

НП	E	$2C_3$	3σ
$A_1: \psi = z$	1	1	1
$A_2: \psi = \sin 3\varphi$	1	1	-1
$E: \begin{matrix} \psi_1 = x \\ \psi_2 = y \end{matrix}$	2	-1	0

1. Одномерное скалярное неприводимое представление (A_1)

Базисная функция следующая:

$$\psi = z.$$

Каким бы преобразованием на неё не действовали, она остаётся неизменной.

2. Одномерное квазискалярное неприводимое представление (A_2)

Если φ – угол поворота относительно оси z , отсчитываемый от x к y , то базисная функция следующая:

$$\psi = \sin 3\varphi.$$

Если $\varphi \in [0, 60^\circ]$, то $3\varphi \in [0, 180^\circ]$, синус в этой полуплоскости положителен ($\sin 3\varphi > 0$), следовательно, базисная функция положительна: $\psi > 0$. Если $\varphi \in [60^\circ, 120^\circ]$, то $3\varphi \in [180^\circ, 360^\circ]$, синус в этой полуплоскости отрицателен ($\sin 3\varphi < 0$), следовательно, функция отрицательна: $\psi < 0$. Дальше знаки будут чередоваться.

В соответствии с этим при действии на базисную функцию преобразованиями симметрии она будет меняться следующим образом ($i = 1, 2, 3$):

$$\hat{E}\psi = \psi, \quad \hat{C}_3^1\psi = \psi, \quad \hat{C}_3^2\psi = \psi, \quad \hat{\sigma}_i\psi = -\psi.$$

При отражении во всех плоскостях функция меняет знак, при поворотах функция не меняет знак. Характеры будут соответственно равны:

$$\chi(\hat{E}) = 1, \quad \chi(\hat{C}_3) = 1, \quad \chi(\hat{\sigma}_i) = -1.$$

3. Двумерное векторное неприводимое представление (E)

Двумерное неприводимое представление будем обозначать символом E . В качестве базисных функций возьмём две компоненты вектора $\vec{r}$:

$$\psi_1 = x, \quad \psi_2 = y.$$

Тождественное преобразование будет записываться матрицей:

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

Его характер равен: $\chi(\hat{E}) = 2$. Теперь рассмотрим отражение в плоскости σ_1 (эта плоскость лежит в плоскости xz на рис. 22):

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_1\psi_1 &= \hat{\sigma}_1x = \psi_1, \\ \hat{\sigma}_1\psi_2 &= \hat{\sigma}_1y = -\psi_2. \end{aligned}$$

Тогда матрица, соответствующая отражению в плоскости σ_1 , запишется:

$$\|\sigma_1\| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Его характер равен $\chi(\hat{\sigma}_1) = 0$. Такой же характер будет для отражений в других плоскостях.

Рассмотрим поворот на 120° . Подействуем оператором $\hat{C}_3^1$ на базисные функции:

$$\hat{C}_3^1 \psi_1 = -\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y = -\frac{1}{2}\psi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2,$$

$$\hat{C}_3^1 \psi_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y = -\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_1 - \frac{1}{2}\psi_2.$$

В этом случае матрица преобразования для поворота $\hat{C}_3^1$ запишется так:

$$\|C_3^1\| = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

а характер будет равен: $\chi(\hat{C}_3^1) = -1$. Для двойного поворота характер будет такой же.

Все характеры нашли. Теперь проверим ортогональность характеров, используя соотношения:

$$\sum_{\hat{G}} \chi^{(\alpha)}(\hat{G}) \chi^{(\beta)}(\hat{G})^* = 0, \quad \sum_{\hat{G}} \left| \chi^{(\alpha)}(\hat{G}) \right|^2 = g.$$

Подставляя соответствующие характеры для НП A_1 и A_2 , получим:

$$\sum_{\hat{G}} \chi^{(A_1)}(\hat{G}) \chi^{(A_2)}(\hat{G})^* = 1 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) = 0.$$

Подставляя соответствующие характеры для НП A_2 и E , получим:

$$\sum_{\hat{G}} \chi^{(A_2)}(\hat{G}) \chi^{(E)}(\hat{G})^* = 1 \cdot 2 + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot 0 = 0.$$

Подставляя соответствующие характеры только для двумерного НП E , получим:

$$\sum_{\hat{G}} \left| \chi^{(E)}(\hat{G}) \right|^2 = 2^2 + 2 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot 0^2 = 6.$$

2.6.3. Группа тетраэдра T_d

Тетраэдр имеет 24 преобразования симметрии: $\{T_d\} = \{E, 3C_2, 4C_3^1, 4C_3^2, 6\sigma, 3S_4^1, 3S_4^3\}$, 5 классов, следовательно, 5 неприводимых представлений (за a, b, c, d, e обозначим их размерности). По теореме Бернсайда:

$$a^2 + b^2 + c^2 + d^2 + e^2 = 24.$$

Это равенство будет справедливо в единственном случае: $a = b = 1$, $c = d = 3$, $e = 2$, т. е. при двух одномерных, двух трёхмерных и одном двумерном НП. Рассмотрим эти неприводимые представления и заполним таблицу характеров группы T_d (табл. 5).

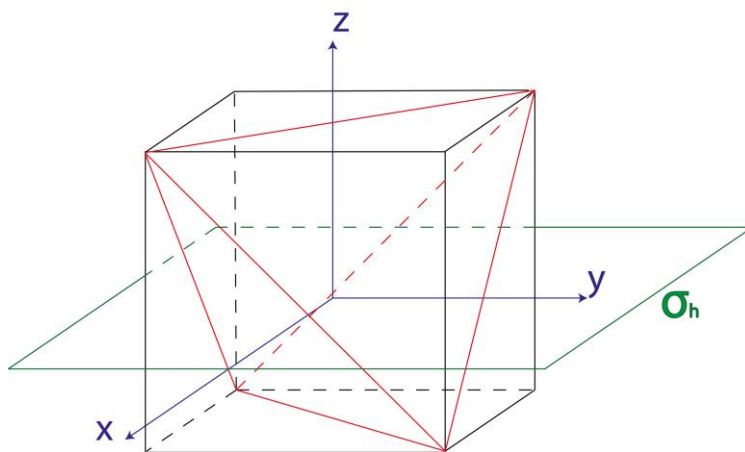


Рис. 23. Тетраэдр, вписанный в куб, и система координат

Рассмотрим некоторые преобразования симметрии (рис. 23), которые приводят к следующим преобразованиям координат (15):

$$C_2^{(z)}: \begin{pmatrix} x \rightarrow -x \\ y \rightarrow -y \\ z \rightarrow z \end{pmatrix}, \quad S_4^{(z)}: \begin{pmatrix} x \rightarrow y \\ y \rightarrow -x \\ z \rightarrow -z \end{pmatrix},$$

$$\sigma^{(1)}: \begin{pmatrix} x \rightarrow y \\ y \rightarrow x \\ z \rightarrow z \end{pmatrix}, \quad C_3^{(1)}: \begin{pmatrix} x \rightarrow -z \\ y \rightarrow x \\ z \rightarrow -y \end{pmatrix}.$$

Используем эти преобразования координат для нахождения характеров этих преобразований симметрии для соответствующих неприводимых представлений.

Таблица 5

Таблица характеров группы T_d

НП	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	6σ
$A_1: \psi = r$	1	1	1	1	1
$A_2: \psi = (\vec{r}_1 \times \vec{r}_2) \cdot \vec{r}_3$	1	1	1	-1	-1
$F_2: \psi_i = (\vec{r})_i,$ $(i=1,2,3).$	3	0	-1	-1	1
$F_1: \psi_i = (\vec{r}_1 \times \vec{r}_2)_i$	3	0	-1	1	-1
$E:$ $\psi_1 = \sqrt{3}(x^2 - y^2),$ $\psi_2 = x^2 + y^2 - 2z^2.$	2	-1	2	0	0

1. Одномерное скалярное неприводимое представление (A_1)

Базисная функция у этого одномерного неприводимого представления – скаляр:

$$\psi(x, y, z) = x^2 + y^2 + z^2 = r^2.$$

При всех преобразованиях симметрии она не меняется, т. е. ψ – инвариант: $\hat{G}\psi = \psi$. Представление группы для всех преобразований симметрии равно 1 в данном базисе: $G_{11} = 1$, и характер, соответственно, равен: $\chi(\hat{G}) = 1$.

2. Одномерное квазискалярное неприводимое представление (A_2)

У одномерного квазискалярного неприводимого представления повороты не меняют базисную функцию, а отражения и зеркальные повороты меняют знак функции. Базисная функция у этого представления – смешанное произведение трёх радиус-векторов:

$$\psi = (\vec{r}_1 \times \vec{r}_2) \cdot \vec{r}_3 = \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{vmatrix}.$$

Эта функция, расписанная через компоненты векторов, имеет вид:

$$\psi = (y_1 z_2 - z_1 y_2) x_3 + (z_1 x_2 - x_1 z_2) y_3 + (x_1 y_2 - y_1 x_2) z_3.$$

При действии на базисную функцию преобразованиями симметрии она будет меняться следующим образом:

$$\hat{E}\psi = \psi, \quad \hat{C}_3^{(1)}\psi = \psi, \quad \hat{C}_2^{(z)}\psi = \psi, \quad \hat{S}_4^{(z)}\psi = -\psi, \quad \hat{\sigma}^{(1)}\psi = -\psi.$$

Характеры будут соответственно равны:

$$\chi(\hat{E})=1, \quad \chi(\hat{C}_3^{(1)})=1, \quad \chi(\hat{C}_2^{(z)})=1, \quad \chi(\hat{S}_4^{(z)})=-1, \quad \chi(\hat{\sigma}^{(1)})=-1.$$

3. Трёхмерное векторное неприводимое представление (F_2)

У трёхмерного векторного неприводимого представления в качестве базисных функций выбирают компоненты радиус-вектора $\psi_i = (\vec{r})_i$ ($i=1,2,3$):

$$\psi_1 = x, \psi_2 = y, \psi_3 = z.$$

В этом случае матрица тождественного преобразования следующая:

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

Его характер равен: $\chi(\hat{E})=3$.

При действии на базисные функции преобразованием $\hat{C}_3^{(1)}$ они будут меняться следующим образом:

$$\hat{C}_3^{(1)}\psi_1 = -z = -\psi_3,$$

$$\hat{C}_3^{(1)}\psi_2 = x = \psi_1,$$

$$\hat{C}_3^{(1)}\psi_3 = -y = -\psi_2.$$

Тогда матрица, соответствующая повороту $\hat{C}_3^{(1)}$, запишется в виде

$$\|C_3^{(1)}\| = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Его характер равен $\chi(\hat{C}_3^{(1)})=0$. Такой же характер будет для других поворотов C_3 .

При действии на базисные функции преобразованием $\hat{C}_2^{(z)}$ они будут меняться следующим образом:

$$\hat{C}_2^{(z)}\psi_1 = -x = -\psi_1,$$

$$\hat{C}_2^{(z)}\psi_2 = -y = -\psi_2,$$

$$\hat{C}_2^{(z)}\psi_3 = z = \psi_3.$$

Тогда матрица, соответствующая повороту $\hat{C}_2^{(z)}$, запишется в виде

$$\|C_2^{(z)}\| = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Его характер равен $\chi(\hat{C}_2^{(z)}) = -1$. Такой же характер будет для других поворотов C_2 .

При действии на базисные функции преобразованием $\hat{S}_4^{(z)}$ они будут меняться следующим образом:

$$\hat{S}_4^{(z)}\psi_1 = y = \psi_2,$$

$$\hat{S}_4^{(z)}\psi_2 = -x = -\psi_1,$$

$$\hat{S}_4^{(z)}\psi_3 = -z = -\psi_3.$$

Тогда матрица, соответствующая зеркальному повороту $\hat{S}_4^{(z)}$, запишется в виде

$$\|S_4^{(z)}\| = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Его характер равен: $\chi(\hat{S}_4^{(z)}) = -1$. Такой же характер будет для других зеркальных поворотов S_4 .

Теперь рассмотрим отражение в плоскости $\hat{\sigma}^{(1)}$:

$$\hat{\sigma}^{(1)}\psi_1 = y = \psi_2,$$

$$\hat{\sigma}^{(1)}\psi_2 = x = \psi_1,$$

$$\hat{\sigma}^{(1)}\psi_3 = z = \psi_3.$$

Тогда матрица, соответствующая отражению в плоскости $\hat{\sigma}^{(1)}$, запишется в виде

$$\|\sigma^{(1)}\| = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Его характер равен $\chi(\hat{\sigma}^{(1)})=1$. Такой же характер будет для отражений в других плоскостях σ .

4. Трёхмерное квазивекторное неприводимое представление (F_1)

У трёхмерного квазивекторного неприводимого представления в качестве базисных функций возьмём $\psi_i = (\vec{r}_1 \times \vec{r}_2)_i$ – компоненты векторного произведения двух векторов ($i=1, 2, 3$). Векторное произведение двух векторов имеет вид

$$\vec{r}_1 \times \vec{r}_2 = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \end{vmatrix}.$$

Его компоненты образуют базисные функции:

$$\psi_1 = y_1 z_2 - z_1 y_2,$$

$$\psi_2 = z_1 x_2 - x_1 z_2,$$

$$\psi_3 = x_1 y_2 - y_1 x_2.$$

Матрица тождественного преобразования следующая:

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

Его характер равен: $\chi(\hat{E})=3$.

При действии на базисные функции преобразованием $\hat{C}_3^{(1)}$ они будут меняться следующим образом:

$$\hat{C}_3^{(1)}\psi_1 = -x_1 y_2 + x_2 y_1 = -\psi_3,$$

$$\hat{C}_3^{(1)}\psi_2 = y_1 z_2 - y_2 z_1 = \psi_1,$$

$$\hat{C}_3^{(1)}\psi_3 = -z_1 x_2 + z_2 x_1 = -\psi_2.$$

Тогда матрица, соответствующая повороту $\hat{C}_3^{(1)}$, запишется в виде

$$\|C_3^{(1)}\| = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Его характер равен $\chi(\hat{C}_3^{(1)})=0$. Такой же характер будет для других поворотов C_3 .

При действии на базисные функции преобразованием $\hat{C}_2^{(z)}$ они будут меняться следующим образом:

$$\hat{C}_2^{(z)}\psi_1 = -\psi_1,$$

$$\hat{C}_2^{(z)}\psi_2 = -\psi_2,$$

$$\hat{C}_2^{(z)}\psi_3 = \psi_3.$$

Тогда матрица, соответствующая повороту $\hat{C}_2^{(z)}$, запишется в виде

$$\|C_2^{(z)}\| = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Его характер равен $\chi(\hat{C}_2^{(z)})=-1$. Такой же характер будет для других поворотов C_2 .

При действии на базисные функции преобразованием $\hat{S}_4^{(z)}$ они будут меняться следующим образом:

$$\hat{S}_4^{(z)}\psi_1 = x_1z_2 - x_2z_1 = -\psi_2,$$

$$\hat{S}_4^{(z)}\psi_2 = -z_1y_2 + z_2y_1 = \psi_1,$$

$$\hat{S}_4^{(z)}\psi_3 = -y_1x_2 + y_2x_1 = \psi_3.$$

Тогда матрица, соответствующая зеркальному повороту $\hat{S}_4^{(z)}$, запишется в виде

$$\|S_4^{(z)}\| = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Его характер равен: $\chi(\hat{S}_4^{(z)})=1$. Такой же характер будет для других зеркальных поворотов S_4 .

Теперь рассмотрим отражение в плоскости $\hat{\sigma}^{(1)}$:

$$\hat{\sigma}^{(1)}\psi_1 = x_1z_2 - x_2z_1 = -\psi_2,$$

$$\hat{\sigma}^{(1)}\psi_2 = z_1y_2 - z_2y_1 = -\psi_1,$$

$$\hat{\sigma}^{(1)}\psi_3 = y_1x_2 - y_2x_1 = -\psi_3.$$

Тогда матрица, соответствующая отражению в плоскости $\hat{\sigma}^{(1)}$, запишется в виде

$$\|\sigma^{(1)}\| = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Его характер равен $\chi(\hat{\sigma}_1) = -1$. Такой же характер будет для отражений в других плоскостях σ .

5. Двумерное неприводимое представление (спинор) (E)

У двумерного неприводимого представления в качестве базисных функций выберем следующие функции:

$$\psi_1 = \sqrt{3}(x^2 - y^2),$$

$$\psi_2 = x^2 + y^2 - 2z^2.$$

В этом случае матрица тождественного преобразования имеет вид:

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

Его характер равен: $\chi(\hat{E}) = 2$.

При действии на базисные функции преобразованием $\hat{C}_3^{(1)}$ они будут меняться следующим образом:

$$\hat{C}_3^{(1)}\psi_1 = -\frac{1}{2}\psi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2,$$

$$\hat{C}_3^{(1)}\psi_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_1 - \frac{1}{2}\psi_2.$$

Тогда матрица, соответствующая повороту $\hat{C}_3^{(1)}$, запишется в виде

$$\|C_3^{(1)}\| = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Его характер равен $\chi(\hat{C}_3^{(1)}) = -1$. Такой же характер будет для других поворотов C_3 .

При действии на базисные функции преобразованием $\hat{C}_2^{(z)}$ они будут меняться следующим образом:

$$\hat{C}_2^{(z)}\psi_1 = \psi_1,$$

$$\hat{C}_2^{(z)}\psi_2 = \psi_2.$$

Тогда матрица, соответствующая повороту $\hat{C}_2^{(z)}$, запишется в виде

$$\|C_2^{(z)}\| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Его характер равен $\chi(\hat{C}_2^{(z)}) = 2$. Такой же характер будет для других поворотов C_2 .

При действии на базисные функции преобразованием $\hat{S}_4^{(z)}$ они будут меняться следующим образом:

$$\hat{S}_4^{(z)}\psi_1 = -\psi_1,$$

$$\hat{S}_4^{(z)}\psi_2 = \psi_2.$$

Тогда матрица, соответствующая зеркальному повороту $\hat{S}_4^{(z)}$, запишется в виде

$$\|S_4^{(z)}\| = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Его характер равен: $\chi(\hat{S}_4^{(z)}) = 0$. Такой же характер будет для других зеркальных поворотов S_4 .

Теперь рассмотрим отражение в плоскости $\hat{\sigma}^{(1)}$:

$$\hat{\sigma}^{(1)}\psi_1 = -\psi_1,$$

$$\hat{\sigma}^{(1)}\psi_2 = \psi_2.$$

Тогда матрица, соответствующая отражению в плоскости $\hat{\sigma}^{(1)}$, запишется в виде

$$\|\sigma^{(1)}\| = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Его характер равен $\chi(\hat{\sigma}^{(1)}) = 0$. Такой же характер будет для отражений в других плоскостях σ .

Все характеры группы найдены. Проверим ортогональность этих характеров, используя соотношения

$$\sum_{\hat{G}} \chi^{(\alpha)}(\hat{G}) \chi^{(\beta)}(\hat{G})^* = 0, \quad \sum_{\hat{G}} |\chi^{(\alpha)}(\hat{G})|^2 = g.$$

Сделаем это для некоторых неприводимых представлений. Подставляя соответствующие характеры для НП A_1 и F_1 , получим:

$$\sum_{\hat{G}} \chi^{(A_1)}(\hat{G}) \chi^{(F_1)}(\hat{G})^* = 1 \cdot 3 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) = 0.$$

Подставляя соответствующие характеры для НП F_1 и F_2 , получим:

$$\sum_{\hat{G}} \chi^{(F_1)}(\hat{G}) \chi^{(F_2)}(\hat{G})^* = 3 \cdot 3 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) = 0.$$

Подставляя соответствующие характеры только для трёхмерного НП F_2 , получим:

$$\sum_{\hat{G}} \left| \chi^{(F_2)}(\hat{G}) \right|^2 = 3^2 + 8 \cdot 0^2 + 3 \cdot (-1)^2 + 6 \cdot (-1)^2 + 6 \cdot 1^2 = 24.$$

Подставляя соответствующие характеры только для двумерного НП E , получим:

$$\sum_{\hat{G}} \left| \chi^{(E)}(\hat{G}) \right|^2 = 2^2 + 8 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot 2^2 + 6 \cdot 0^2 + 6 \cdot 0^2 = 24.$$

2.7. Приложения теории неприводимых представлений

Мы рассмотрели основные понятия и теоремы теории неприводимых представлений. После этого на примере некоторых групп выяснили, как находить характеры преобразований симметрии. Далее рассмотрим несколько приложений теории неприводимых представлений.

2.7.1. Снятие вырождения под действием возмущения низкой симметрии

Имеется квантовая система с гамильтонианом $H \neq H(t)$, т. е. у неё возможны только стационарные состояния. Она описывается стационарным уравнением Шрёдингера

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

где E – собственное значение оператора гамильтониана – энергия, ψ – собственная функция оператора – волновая функция. При решении этого уравнения получается спектр энергии: $E_1, E_2, E_3 \dots$ (уровни энергии, термы). Спектр считаем дискретным. Предположим, что у решения набор собственных функций такой:

$$\psi_1, \psi_2, \begin{pmatrix} \psi_3^{(1)} \\ \psi_3^{(2)} \\ \psi_3^{(3)} \end{pmatrix}, \dots$$

Здесь уровень E_3 – трёхкратно вырожден. Вырождение происходит в результате внутренней симметрии задачи.

Например, в поле с центральной симметрией гамильтониан $H = H(r)$, орбитальному моменту отвечает $2l + 1$ состояний (движений) с одинаковой энергией (l – орбитальное квантовое число). Группа симметрии гамильтониана H есть K_h – очень высокая симметрия. Поэтому имеем такое вырождение. При включении магнитного поля симметрия снимается, происходит снятие вырождения. Как оно снимается? Полностью ли? Оказывается, что ответ можно дать ещё до решения задачи.

Пусть уровень E_4 f -кратно вырожден: $\psi_4^{(1)}, \psi_4^{(2)}, \dots, \psi_4^{(f)}$, т. е. он образует f -тет – мультиплет размерности f . Все эти функции отличаются друг от друга преобразованием симметрии. Они образуют базис представления. В этом слу-

чае представление будет иметь размерность f . Возникает вопрос: будет ли этот f -тет приводимым или нет?

Известно, что в подавляющем большинстве случаев мультиплет, принадлежащий одному уровню, даёт неприводимое представление. Но у этого факта есть и исключения: иногда появляются сложные непонятные функции или пропускается более высокая симметрия. Мультиплету будем сопоставлять неприводимое представление.

Рассмотрим молекулу метана CH_4 . Есть спектр задачи. Любой уровень несёт информацию о некотором неприводимом тензорном представлении гамильтониана. Уровни CH_4 могут быть синглетами, дублетами и триплетами. Предположим, что у молекулы спектр энергии такой, как на рис. 24.

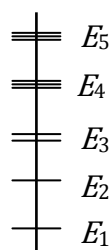


Рис. 24. Спектр энергии

На рис. 24 уровни E_1, E_2 – синглеты, у которых – одномерные неприводимые представления (базис состоит из одномерных функций ψ_1 и ψ_2 соответственно). Уровень E_3 – дуплет, у которого имеется двумерное неприводимое представление (базис ψ_3 – вектор из двух функций). Уровни E_4, E_5 – триплеты, им соответствуют трёхмерные неприводимые представления с базисами из трёх функций (базисы ψ_4 и ψ_5 – вектора из трёх функций).

Если мы деформируем молекулу, т. е. оказываем возмущение, то симметрия меняется. Мы можем посмотреть, как снимется вырождение.

Молекула метана CH_4 обладает симметрией тетраэдра T_d . Подействуем возмущением на один из её атомов водорода (рис. 25, а). Возмущение может быть типа замены одного водорода Н на атом хлора Cl (рис. 25, б). Симметрия тетраэдра поменяется на симметрию пирамиды C_{3v} . Как при этом снимется вырождение? Ответим на этот вопрос.

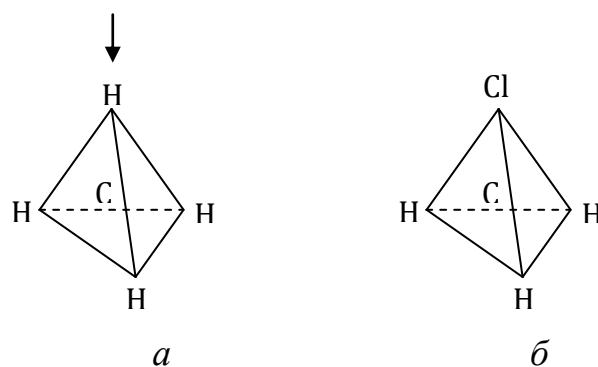


Рис. 25

В группе C_{3v} имеем два одномерных и одно двумерное представления, следовательно, спектр будет отличаться от старого спектра, так как триплетов в нём быть не может. Трёхмерное неприводимое представление в старой группе становится приводимым в новой группе, что даёт информацию о самом вырождении.

По теории возмущений:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U},$$

здесь $\hat{H}_0$ – невозмущённый гамильтониан с симметрией T_d , $\hat{U}$ – возмущение гамильтониана с симметрией C_{3v} . Новая симметрия $\hat{H}$ равна низшей симметрии слагаемых, т. е. – симметрии C_{3v} . Группа C_{3v} – подгруппа группы T_d .

Группа C_{3v} содержит преобразования: $E, 2C_3, 3\sigma$ (порядок группы $g = 6$) и три неприводимых представления (НП) – A_1, A_2, E . Их характеры представлены в табл. 6.

Пусть имеется триплетный уровень F_2 в задаче с симметрией T_d (без возмущения), ему сопоставляется трёхмерное векторное неприводимое представление. Характеры уровня F_2 для преобразований C_{3v} также представлены в табл. 6.

Таблица характеров неприводимых представлений группы C_{3v} и представления F_2

НП	E	$2C_3$	3σ
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
F_2	3	0	1

В группе C_{3v} представление F_2 приводимо:

$$\sum_{\hat{G}} \left| \chi^{(F_2)}(\hat{G}) \right|^2 = 3^2 + 2 \cdot 0^2 + 3 \cdot 1^2 = 12 \neq g = 6.$$

Это означает, что уровень F_2 должен распасться на два уровня, так как кратность $12/6=2$ показывает, что будет два неприводимых представления. Разложим приводимое представление F_2 на неприводимые представления, используя теорему о разложении:

$$a^{(\alpha)} = \frac{1}{g} \sum_{\hat{G}} \chi(\hat{G}) \chi^{(\alpha)}(\hat{G})^*.$$

В соответствие с этим общим правилом найдём коэффициенты $a^{(\alpha)}$, т. е. сколько раз содержится в исходном приводимом представлении α -е неприводимое представление:

$$a^{(A_1)} = \frac{1}{6} (3 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1) = 1,$$

$$a^{(A_2)} = \frac{1}{6} (3 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 - 3 \cdot 1 \cdot 1) = 0,$$

$$a^{(E)} = \frac{1}{6} (3 \cdot 2 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot 0) = 1.$$

В результате трёхкратно вырожденный уровень F_2 распадался на 2 уровня (рис. 26) – синглет A_1 и дублет E (им соответствуют одномерное скалярное и двумерное векторное неприводимые представления). Вырождение снялось не полностью, так как остался двукратно вырожденный дублетный уровень (больше ничего сказать не можем).

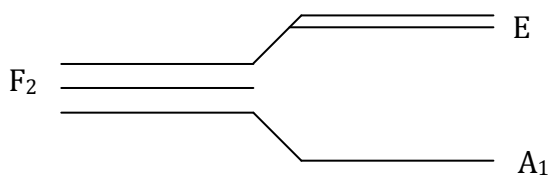


Рис. 26

Далее видоизменим задачу. Возмутим молекулу по-другому: сжимаем два водорода, как показано на рис. 27, *а*. Это эквивалентно замене двух атомов Н на два атома Cl, в результате чего молекула превращается в дихлорметан CH_2Cl_2 (рис. 27, *б*). В результате этого у молекулы получается симметрия C_{2v} .



Рис. 27

По теории возмущений имеем:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U},$$

Здесь $\hat{H}_0$ – невозмущённый гамильтониан (симметрия T_d), $\hat{U}$ – возмущение гамильтонана (симметрия C_{2v}). Новая симметрия $\hat{H}$ равна симметрии C_{2v} . Группа C_{2v} – подгруппа группы T_d .

Группа C_{2v} , содержащая преобразования: $E, C_2, \sigma_1, \sigma_2$ (порядок группы $g = 4$), имеет четыре одномерных неприводимых представления (НП) – A_1, A_2, B, C . Это синглеты (но все синглеты разные). Их характеры, а также характеры уровня F_2 для преобразований C_{2v} представлены в табл. 7.

Таблица характеров неприводимых представлений группы C_{2v} и представления F_2

НП	E	C_2	σ_1	σ_2
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B	1	-1	1	-1
C	1	-1	-1	1
F_2	3	-1	1	1

В группе C_{2v} представление F_2 также приводимо:

$$\sum_{\hat{G}} \left| \chi^{(F_2)}(\hat{G}) \right|^2 = 3^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 12 \neq g = 4.$$

Это означает, что уровень F_2 должен распасться на три уровня, так как кратность $12/4=3$ показывает, что будет три неприводимых представления. Разложим приводимое представление F_2 на неприводимые представления:

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

$$a^{(A_2)} = \frac{1}{4}(3 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1)) = 0,$$

$$a^{(B)} = \frac{1}{4}(3 \cdot 1 + (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1)) = 1,$$

$$a^{(C)} = \frac{1}{4}(3 \cdot 1 + (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1) = 1.$$

Вырождение в этом случае снимается полностью, так как триплетный уровень F_2 расщепился на 3 синглетных уровня A_1 , B и C (им соответствуют одномерные неприводимые представления) (рис. 28).

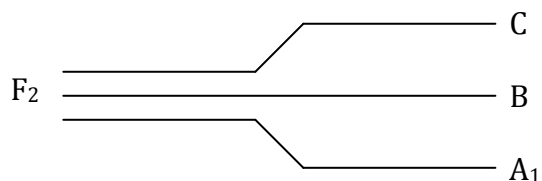


Рис. 28

Достоинство метода: 1) простота; 2) нет зависимости от величины возмущения, т. е. сдвиг уровня может быть больше, чем расстояние между уровнями энергии.

2.7.2. Классификация колебаний молекул

Пусть имеется молекула, состоящая из N атомов. Каждый атом подвержен действию сил, вызывающих смещение. $3N$ – полное число степеней свободы молекулы. Найдём количество колебательных степеней свободы, чтобы охарактеризовать её колебания. Число колебательных степеней свободы у нелинейной молекулы:

$$3N - 3 - 3 = 3N - 6.$$

Из общего числа степеней свободы вычитаем 3 степени свободы поступательного движения и 3 степени свободы вращательного движения.

Число колебательных степеней свободы у линейной молекулы:

$$3N - 3 - 2 = 3N - 5.$$

Из общего числа степеней свободы вычитаем 3 степени свободы поступательного движения и 2 степени свободы вращательного движения.

Решая задачу о колебании молекулы, можно найти всё: вырожден ли спектр колебаний (сколько мод приходится на каждую частоту), амплитуды и т. п. Оказывается, что вопрос о кратности частот можно сразу найти из теории неприводимых представлений.

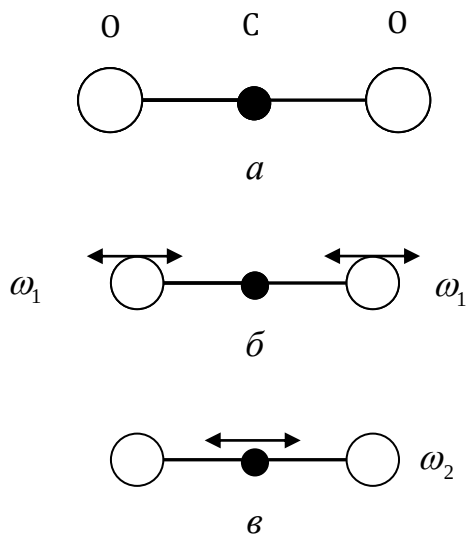


Рис. 29. Синглеты

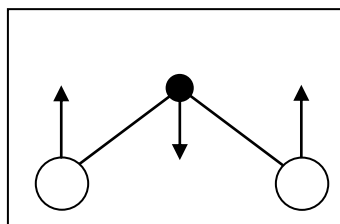


Рис. 30. Дублет. Колебания в плоскости рисунка с частотой ω_3

Рассмотрим линейную молекулу углекислого газа CO_2 (рис. 29, а). Она содержит число атомов $N = 3$, следовательно, $3 \cdot 3 - 5 = 4$ колебательных степеней свободы и 4 возможных независимых колебаний. Все колебания происходят совместно таким образом, что центр масс остаётся в покое. Рассмотрим их. Возможны 2 синглетных колебания с частотами ω_1 (рис. 29, б) и ω_2 (рис. 29, в); 2 одинаковых колебания в ортогональных плоскостях, объединяемые в дублет (рис. 30), – в вертикальной плоскости с частотой ω_3 и с такой же частотой в горизонтальной плоскости. То есть в спектре CO_2 – две синглетные частоты и одна дублетная (двукратное вырождение).

Симметрия молекулы $D_{\infty h}$ – группа симметрии цилиндра. Колебания ω_1 , ω_2 и ω_3 образуют 3 неприводимых представления этой группы, а ω_3 образуют базис двумерного неприводимого представления.

Дублету соответствует одно двумерное неприводимое представление, а двум синглетам – два одномерных неприводимых представления.

Пусть в спектре колебаний есть вырожденная частота. То есть несколько мод принадлежат одному колебательному уровню. Факт вырождения – симметрия задачи по отношению к преобразованиям симметрии, входящих в группу симметрии молекулы. Введём постулат: почти всегда мультиплет колебаний образует неприводимое представление. Но возможно и случайное вырождение (например, $\omega_1 = \omega_3$). Полученный триплет образует приводимое представление или пропущена более высокая симметрия.

Построим колебательное представление N атомной молекулы. В качестве базиса возьмём произвольные смещения её атомов. Пусть у молекулы имеется ось симметрии, при повороте на угол φ происходит совмещение атомов друг с другом.

Размерность колебательного неприводимого представления – $3N - 6$. Рассмотрим избыточное (полное) представление (ИП) размерностью $3N$. Харак-

тер оператора $\hat{G}$ в этом представлении можно записать в виде суммы характеров $\hat{G}$ в поступательном (ПП), вращательном (ВП) и колебательном (КП) неприводимых представлениях:

$$\chi_{пп}(\hat{G}) = \chi_{пп}(\hat{G}) + \chi_{вп}(\hat{G}) + \chi_{кп}(\hat{G}).$$

Характер оператора $\hat{G}$ в колебательном представлении найдётся так:

$$\chi_{кп}(\hat{G}) = \chi_{пп}(\hat{G}) - \chi_{пп}(\hat{G}) - \chi_{вп}(\hat{G}). \quad (28)$$

Поступательному движению можно сопоставить трехмерное векторное неприводимое представление. Базис этого представления образуют компоненты вектора трансляции $\vec{a} = (a_x, a_y, a_z)$. Вектор $\vec{a}$ прикладывается к центру масс молекулы.

Вращательному движению сопоставляется трехмерное квазивекторное неприводимое представление, базис которого образуют компоненты аксиального вектора $\vec{\Omega} = (\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z)$. Вектор $\vec{\Omega}$ описывает вращение молекулы как целое, он прикладывается к центру масс молекулы.

У N -атомной молекулы $\vec{u}_i$ – смещение i -го атома, $\vec{u}_i = (u_{ix}, u_{iy}, u_{iz})$. Смещения всех атомов образуют базис из $3N$ функций:

$$\psi_1 = u_{1x}, \psi_2 = u_{1y}, \psi_3 = u_{1z}, \dots, \psi_{3N-2} = u_{Nx}, \psi_{3N-1} = u_{Ny}, \psi_{3N} = u_{Nz}.$$

Действие оператора $\hat{G}$ на функцию ψ_i представится в виде:

$$\hat{G}\psi_i = \sum_{k=1}^{3N} G_{ki}\psi_k.$$

Здесь G_{ki} – представление G в данном базисе является матрицей $3N \times 3N$. Вклад в характер G дают лишь диагональные элементы матрицы G_{ii} .

Рассмотрим трёхатомную молекулу (рис. 31). При повороте вокруг оси симметрии атомы 1, 2 и 3 совмещаются друг с другом (в данном случае $\varphi = 120^\circ$). Пусть атомы совершают некоторое движение (поступательное, вращательное и колебательное).

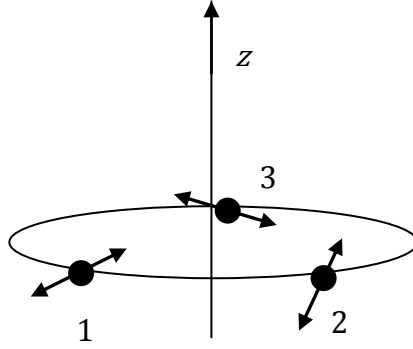


Рис. 31

Пусть $\hat{C}_\varphi$ – оператор поворота, благодаря которому атомы совмещаются друг с другом. Найдём характер поворота в колебательном представлении $\chi_{\text{КП}}(\hat{C}_\varphi)$.

Атомы 1, 2 и 3 не лежат на оси симметрии. Подействуем оператором $\hat{C}_\varphi$ на вектор смещения 1 атома $\vec{u}_1$:

$$\hat{C}_\varphi \vec{u}_1 = \vec{u}'_1 = f(\vec{u}_2).$$

Вектор $\vec{u}'_1$ выразится через $\vec{u}_2$. Если бы вектор $\vec{u}_1$ после поворота выразился через самого себя, то коэффициенты разложения по базису лежали бы на главной диагонали матрицы представления. Но в данном случае смещение повернутого 1-го атома выражается через смещение неповёрнутого 2-го атома, поэтому коэффициенты разложения по базису лежат в стороне от главной диагонали матрицы представления. То же самое будет наблюдаться для смещения 2 и 3 атомов – их смещения после поворота выразятся через смещения других атомов.

Итак, атомы, которые не лежат на оси симметрии, вклад в характер не дают, а дают только атомы, лежащие на оси симметрии.

Пусть $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$ – смещение атома, лежащего на оси симметрии (рис. 32). Ось симметрии лежит на оси z . У атома, лежащего на оси симметрии, повернутая функция выражается через неповёрнутую функцию:

$$\begin{aligned}\hat{C}_\varphi u_x &= u'_x = u_x \cos \varphi + u_y \sin \varphi, \\ \hat{C}_\varphi u_y &= u'_y = -u_x \sin \varphi + u_y \cos \varphi, \\ \hat{C}_\varphi u_z &= u'_z = u_z.\end{aligned}$$

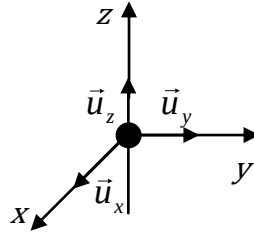


Рис. 32

Матрица оператора поворота запишется в виде:

$$\|C_\varphi\| = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Его характер будет равен: $\chi(\hat{C}_\varphi) = 2 \cos \varphi + 1$ (это вклад одного атома).

Допустим, что на оси симметрии лежат несколько атомов. Каждый атом даст такой же вклад. Тогда вклад всех этих атомов в характер поворота в избыточном представлении будет равен:

$$\chi_{\text{III}}(\hat{C}_\varphi) = N_c (2 \cos \varphi + 1),$$

где N_c – число атомов, лежащих на оси симметрии.

Мы рассмотрели полное (или избыточное) представление. При всех одинаковых $\vec{u}_i$ молекула сместится как целое. Вычтем вклад поступательного движения, описываемого вектором трансляции $\vec{a}$, а также вклад вращательного движения, описываемого вектором $\vec{\Omega}$.

Вектор $\vec{a}$ прикладывается к оси симметрии, поскольку центр масс молекулы лежит на оси. Поэтому поворот на вектор $\vec{a}$ будет действовать также, как на вектор $\vec{u}$. Тогда характер поворота в поступательном представлении будет равен:

$$\chi_{\text{III}}(\hat{C}_\varphi) = 2 \cos \varphi + 1.$$

Вращение молекулы описывается квазивектором $\vec{\Omega}$. Поворот действует на псевдовектор также, как и на вектор. Поэтому характер поворота во вращательном представлении выглядит также:

$$\chi_{\text{VII}}(\hat{C}_\varphi) = 2 \cos \varphi + 1.$$

Теперь чтобы найти характер оператора поворота в колебательном представлении, нужно из характера поворота в избыточном (полном) представлении вычесть характеры поворота в поступательном и вращательном представлениях: $\chi_{\text{КП}}(\hat{C}_\varphi) = \chi_{\text{ИП}}(\hat{C}_\varphi) - \chi_{\text{ПП}}(\hat{C}_\varphi) - \chi_{\text{ВП}}(\hat{C}_\varphi)$. В итоге, характер оператора поворота $\hat{C}_\varphi$ в колебательном представлении запишется в виде:

$$\chi_{\text{КП}}(\hat{C}_\varphi) = (N_c - 2)(2 \cos \varphi + 1). \quad (29)$$

Теперь найдём характер зеркального поворота в колебательном представлении $\chi_{\text{КП}}(\hat{S}_\varphi)$. Но сначала найдём его характер в избыточном представлении $\chi_{\text{ИП}}(\hat{S}_\varphi)$. Вспомним, что зеркальный поворот – это поворот на угол φ и отражение в плоскости, перпендикулярной оси симметрии $\hat{S}_\varphi = \hat{C}_\varphi \hat{\sigma}_h$. В соответствии с этим его действие на вектор смещения $\vec{u}$ запишется:

$$\begin{aligned} \hat{S}_\varphi u_x &= u'_x = u_x \cos \varphi + u_y \sin \varphi, \\ \hat{S}_\varphi u_y &= u'_y = -u_x \sin \varphi + u_y \cos \varphi, \\ \hat{S}_\varphi u_z &= u'_z = -u_z. \end{aligned}$$

Матрица зеркального поворота S_φ запишется в виде:

$$\|S_\varphi\| = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Характер S_φ будет равен: $\chi(\hat{S}_\varphi) = 2 \cos \varphi - 1$. Характер S_φ для N_s атомов в избыточном представлении запишется так:

$$\chi_{\text{ИП}}(\hat{S}_\varphi) = N_s (2 \cos \varphi - 1),$$

где N_s – число атомов, неподвижных при зеркальном повороте (лежащих на оси симметрии и в плоскости отражения – это либо 0, либо 1). Из этого характера нужно вычесть вклад поступательного и вращательного движений.

Характер $\hat{S}_\varphi$ в поступательном представлении, как и для поворота, равен:

$$\chi_{\text{ПП}}(\hat{S}_\varphi) = 2 \cos \varphi - 1.$$

Во вращательном представлении характер $\hat{S}_\varphi$ будет отличаться от предыдущей ситуации. Зеркальный поворот можно записать в виде: $\hat{S}_\varphi = \hat{C}_{\pi+\varphi} \cdot \hat{I}$, где $\hat{I}$ – инверсия. Инверсия на псевдовектор $\vec{\Omega}$ не действует, а поворот действует на вектор и псевдовектор одинаково. С учётом этого характер $\hat{S}_\varphi$ во вращательном представлении запишется:

$$\chi_{ВП}(\hat{S}_\varphi) = \chi_{ВП}(\hat{C}_{\pi+\varphi}) = 2\cos(\varphi + \pi) + 1 = -2\cos\varphi + 1 = -(2\cos\varphi - 1).$$

Сумма характеров $\hat{S}_\varphi$ в поступательном и вращательном представлениях равна нулю: $\chi_{ПП}(\hat{S}_\varphi) + \chi_{ВП}(\hat{S}_\varphi) = 0$. Итак, характер зеркального поворота $\hat{S}_\varphi$ в колебательном представлении будет равен:

$$\chi_{КП}(\hat{S}_\varphi) = N_S(2\cos\varphi - 1). \quad (30)$$

Основываясь на этом результате, найдём характеры инверсии $\hat{I}$ и отражения в плоскости $\hat{\sigma}$ в колебательном представлении. Учтём, что инверсия может быть записана как $\hat{I} = \hat{C}_\pi \hat{\sigma} = \hat{S}_\pi$, тогда:

$$\chi_{КП}(\hat{I}) = \chi_{КП}(\hat{S}_\pi) = N_I(2\cos\pi - 1) = -3N_I. \quad (31)$$

Здесь N_I – число атомов, неподвижных при инверсии, лежащих на пересечении оси симметрии и плоскости симметрии (это либо 0, либо 1).

Отражение в плоскости можно представить в виде $\hat{\sigma} = \hat{C}_0 \hat{\sigma} = \hat{S}_0$, тогда:

$$\chi_{КП}(\hat{\sigma}) = \chi_{КП}(\hat{S}_0) = N_\sigma(2\cos 0 - 1) = N_\sigma. \quad (32)$$

Здесь N_σ – число атомов, неподвижных при отражении, т. е. число атомов в плоскости отражения.

Примеры

1. Рассмотрим колебания молекулы воды H_2O (рис. 33).

Она описывается группой симметрии C_{2v} , которая содержит преобразования: $E, C_2, \sigma_1, \sigma_2$ (порядок группы $g = 4$). Характеры неприводимых представлений группы C_{2v} , а также характеры колебательного представления для преобразований C_{2v} представлены в табл. 8.

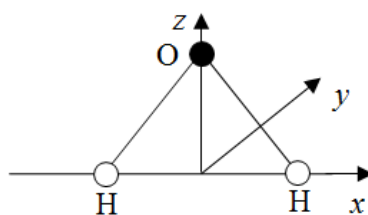


Рис. 33. Молекула воды H_2O и система координат

Таблица 8

Таблица характеров неприводимых представлений группы C_{2v}
и колебательного представления (КП)

НП	E	C_2	σ_1	σ_2
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B	1	-1	1	-1
C	1	-1	-1	1
КП	3	1	3	1

Найдём характеры преобразований группы C_{2v} для колебательного представления.

Число атомов в молекуле воды $N=3$, следовательно, число колебательных степеней свободы $3N-6=3$. Поэтому размерность КП равна 3, т. е. $\chi(\hat{E})=3$. На оси симметрии лежит 1 атом, т. е. $N_c=1$. Плоскость симметрии σ_1 лежит в плоскости xz , σ_2 — в плоскости yz . Число атомов, лежащих в этих плоскостях, соответственно, равно $N_{\sigma_1}=3$, $N_{\sigma_2}=1$, т. е. $\chi(\hat{\sigma}_1)=3$, $\chi(\hat{\sigma}_2)=1$.

Найдём характер поворота $\hat{C}_2$ в колебательном представлении:

$$\chi(\hat{C}_2) = \chi(\hat{C}_\pi) = (N_c - 2)(2 \cos \varphi + 1) = (1 - 2)(2 \cos \pi + 1) = (-1)(-1) = 1.$$

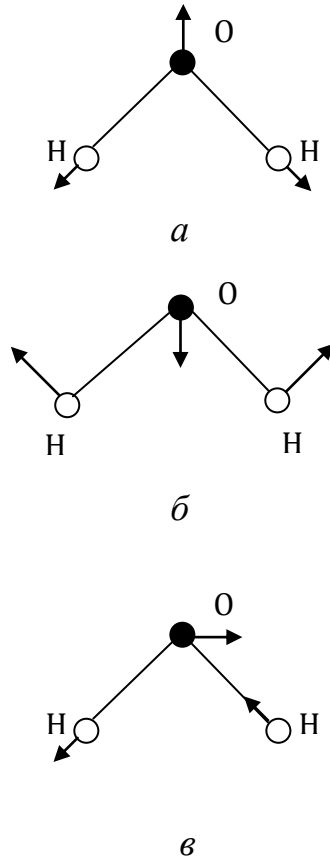


Рис. 34. Колебания молекулы воды: a – симметрично-валентное колебание с частотой ω_1 ;
 δ – деформационное колебание с частотой ω_2 ;
 ϵ – антисимметричное валентное колебание с частотой ω_3

Колебательное представление приводимо:

$$\sum_{\hat{G}} \left| \chi^{(KII)}(\hat{G}) \right|^2 = 3^2 + 1^2 + 3^2 + 1^2 = 20 \neq 4.$$

Разложим его на неприводимые представления:

$$a^{(A_1)} = \frac{1}{4}(3 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 2,$$

$$a^{(A_2)} = \frac{1}{4}(3 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 3 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1)) = 0,$$

$$a^{(B)} = \frac{1}{4}(3 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 + 1 \cdot (-1)) = 1,$$

$$a^{(C)} = \frac{1}{4}(3 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) + 1 \cdot 1) = 0.$$

Представление разбивается на неприводимые представления: два скалярных A_1 и одно B , т. е. имеются два полно-симметричных колебания (одинако-

вые атомы колеблются одинаковым образом) и одно колебание с симметрией, определяемой представлением В. В спектре содержится три нормальных колебания с частотами ω_1 , ω_2 , ω_3 (см. рис. 34 а, б, в). На рис. 34, а представлено симметрично-валентное колебание с частотой ω_1 . На рис. 34, б представлено деформационное колебание с частотой ω_2 ; на рис. 34, в –антисимметричное валентное колебание с частотой ω_3 .

2. Рассмотрим колебания молекулы аммиака NH_3 (рис. 35).

Молекула описывается группой симметрии C_{3v} , которая содержит преобразования: $E, 2C_3, 3\sigma$ (порядок группы $g = 6$). Характеры неприводимых представлений группы C_{3v} и характеры колебательного представления для преобразований C_{3v} представлены в табл. 9.

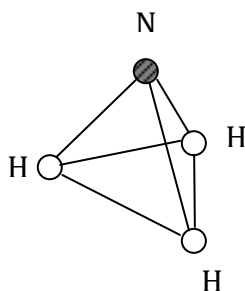


Рис. 35. Молекула аммиака NH_3

Таблица 9

Таблица характеров неприводимых представлений группы C_{3v} и колебательного представления (КП)

НП	E	$2C_3$	3σ
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
КП	6	0	2

Найдём характеры преобразований группы C_{3v} для колебательного представления.

Число атомов в молекуле аммиака $N = 4$, следовательно, число колебательных степеней свободы $3N - 6 = 12 - 6 = 6$. Поэтому размерность КП равна 6,

т. е. $\chi(\hat{E}) = 6$. На оси симметрии лежит 1 атом, т. е. $N_c = 1$. Все три плоскости симметрии эквивалентны; число атомов, лежащих в каждой плоскости, равно $N_\sigma = 2$, т. е. $\chi(\hat{\sigma}) = 2$.

Найдём характер поворота $\hat{C}_3$ в колебательном представлении:

$$\chi(\hat{C}_3) = \chi(\hat{C}_{120^\circ}) = (N_c - 2)(2\cos 120^\circ + 1) = (1 - 2)(-2\sin 30^\circ + 1) = (-1) \cdot 0 = 0.$$

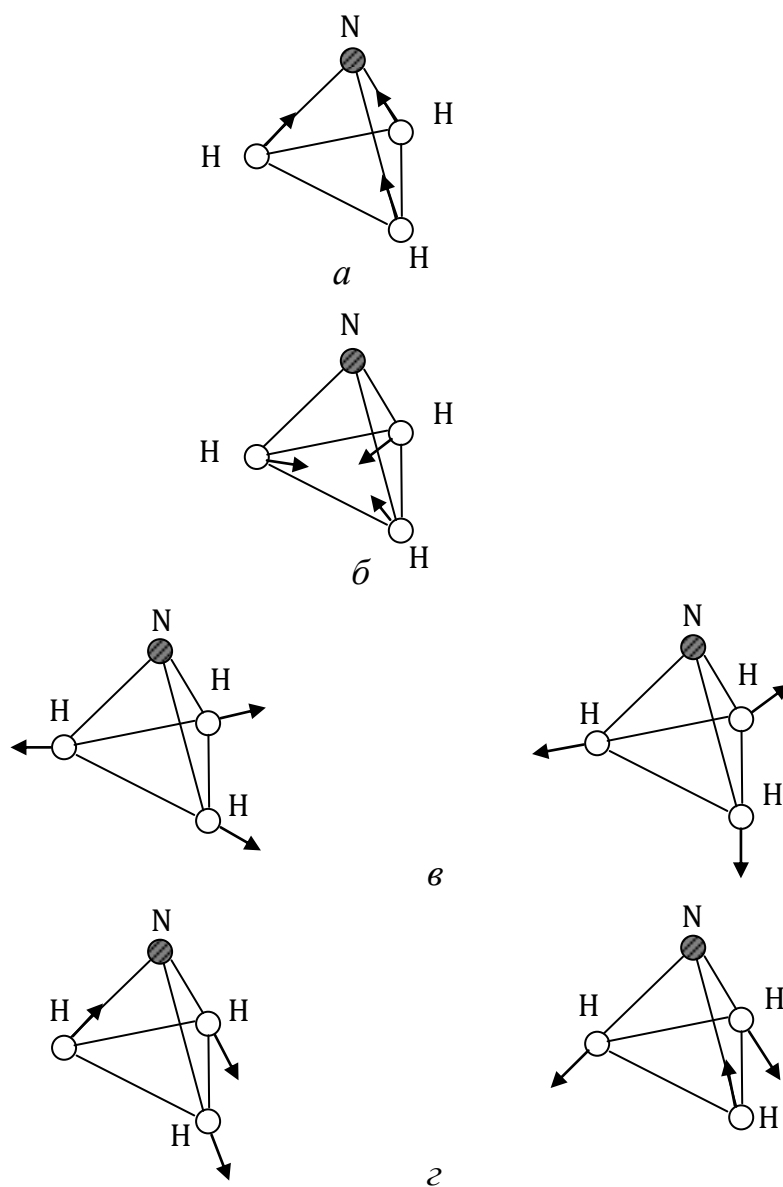


Рис. 36. Колебания молекулы аммиака: a – симметричное колебание с частотой ω_1 ; $\bar{б}$ – деформационное колебание с частотой ω_2 ; $в$ – дублетное несимметричное колебание с частотой ω_3 ; $г$ – дублетное несимметричное колебание с частотой ω_4

Колебательное представление приводимо:

$$\sum_{\hat{G}} \left| \chi^{(KП)}(\hat{G}) \right|^2 = 6^2 + 2 \cdot 0^2 + 3 \cdot 2^2 = 48 \neq 6.$$

Разложим его на неприводимые представления:

$$a^{(A_1)} = \frac{1}{6}(6 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1) = 2,$$

$$a^{(A_2)} = \frac{1}{6}(6 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot (-1)) = 0,$$

$$a^{(E)} = \frac{1}{6}(6 \cdot 2 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot 0) = 2.$$

Представление разбивается на неприводимые представления: два скалярных A_1 и два двумерных векторных E , т. е. имеются два синглетных полностью симметричных колебания и два дублетных несимметричных колебания. В спектре содержится четыре нормальных колебания с частотами $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ (см. рис. 36, *a, б, в, г*).

Сначала разберём синглеты. На рис. 36, *a* представлено симметричное колебание с частотой ω_1 , на рис. 36, *б* – деформационное колебание с частотой ω_2 .

Теперь рассмотрим дублеты. На рис. 36, *в* представлены несимметричное колебание с частотой ω_3 и два линейно-независимых варианта колебаний (можно также добавить третий вариант колебаний, но он является линейной комбинацией этих двух). На рис. 36, *г* показаны другое возможное несимметричное колебание с частотой ω_4 и два линейно-независимых варианта колебаний (можно также добавить третий вариант колебаний, но он является линейной комбинацией этих двух). Все эти колебания смешиваются и происходят таким образом, что центр масс молекулы покоится.

2.7.3. Правила отбора для матричных элементов

Теория групп позволяет не только произвести классификацию термов (энергетических уровней) любой симметричной физической системы, но и даёт простой метод нахождения правил отбора для матричных элементов различных величин, характеризующих систему.

Этот метод основан на следующей общей теореме. Пусть $\psi_i^{(\alpha)}$ – одна из функций базиса неприводимого (неединичного) представления группы симметрии. Тогда её интеграл по всему пространству (подразумевается конфигурационное пространство данной физической системы) тождественно обращается в нуль:

$$\int \psi_i^{(\alpha)} dq = 0. \quad (33)$$

Доказательство основано на том обстоятельстве, что взятый по всему пространству интеграл инвариантен по отношению к любому преобразованию системы координат, в том числе по отношению к любому преобразованию симметрии. Поэтому

$$\int \psi_i^{(\alpha)} dq = \int \hat{G} \psi_i^{(\alpha)} dq = \int \sum_k G_{ki}^{(\alpha)} \psi_k^{(\alpha)} dq.$$

Просуммируем это равенство по всем элементам группы. Интеграл слева просто умножается на порядок группы g , и мы получаем:

$$g \int \psi_i^{(\alpha)} dq = \sum_k \int \psi_k^{(\alpha)} \sum_{\hat{G}} G_{ki}^{(\alpha)} dq.$$

Но для всякого неединичного неприводимого представления имеем тождественно $\sum_{\hat{G}} G_{ki}^{(\alpha)} = 0$ (это – частный случай соотношений ортогональности $\sum_{\hat{G}} G_{ki}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} = 0$, когда одно из неприводимых представлений единичное). Тем самым теорема доказана.

Если ψ – функция, относящаяся к базису некоторого приводимого представления группы, то интеграл $\int \psi dq$ будет отличен от нуля, лишь это представление содержит в себе единичное. Эта теорема непосредственно следует из предыдущей.

Матричные элементы физической величины f выражаются интегралами

$$\langle \beta k | f | \alpha i \rangle = \int \psi_k^{(\beta)} \hat{f} \psi_i^{(\alpha)} dq, \quad (34)$$

где индексы α, β отличают различные уровни энергии системы, а индексы i, k нумеруют волновые функции, относящиеся к одному и тому же вырожденному уровню (поскольку после перехода к «физически неприводимым» представлениям функции базиса могут быть выбраны вещественными, мы не делаем в (34) различия между волновыми функциями и их комплексно сопряженными). Обозначим символически неприводимые представления группы симметрии данной физической системы, осуществляемые функциями $\psi_i^{(\alpha)}$ и $\psi_k^{(\beta)}$, посредством $D^{(\alpha)}$ и $D^{(\beta)}$. Символом же D_f обозначим представление той же группы, отвечающее симметрии величины f (оно зависит от тензорного характера f). Так, если f – истинный скаляр, то её оператор $\hat{f}$ инвариантен по отношению ко всем преобразованиям симметрии, так что D_f – единичное представление. То же самое относится к псевдоскалярной величине, если группа содержит только оси симметрии; если группа содержит также и отражения, то D_f – одномерное, но неединичное представление. Если f – векторная величина, то D_f – представление, осуществляемое тремя преобразующимися друг через друга компонентами вектора; это представление, вообще говоря, различно для полярных и аксиальных векторов.

Произведения $\psi_k^{(\beta)} \hat{f} \psi_i^{(\alpha)}$ осуществляют представление группы, выражающееся прямым произведением $D^{(\beta)} \times D_f \times D^{(\alpha)}$. Матричные элементы отличны от нуля, если это представление содержит в себе единичное, или, что то же самое, прямое произведение $D^{(\beta)} \times D^{(\alpha)}$ содержит в себе D_f . Практически удобнее разлагать на неприводимые части произведение $D^{(\alpha)} \times D_f$; что позволяет узнать все типы $D^{(\beta)}$ состояний, для переходов в которые (из состояния типа $D^{(\alpha)}$) матричные элементы отличны от нуля.

В простейшем случае скалярной величины, когда D_f – единичное представление, следует, что отличны от нуля матричные элементы лишь для переходов между состояниями одинакового типа (действительно, прямое произведение $D^{(\alpha)} \times D^{(\beta)}$ двух различных неприводимых представлений не содержит единичное представление, но оно всегда содержится в прямом произведении неприводимого представления самого на себя). Это и есть наиболее общая формулировка теоремы, с частными случаями которой мы уже встречались.

Особого рассмотрения требуют диагональные по энергии матричные элементы, т. е. элементы для переходов между состояниями, относящимися к одному и тому же терму (в отличие от переходов между состояниями, относящимися к двум различным термам одинакового типа). В этом случае мы имеем всего одну (а не две различные) систему функций $\psi_1^{(\alpha)}, \psi_2^{(\alpha)}, \dots$. Правила отбора находятся различным образом в зависимости от поведения величины f при обращении времени.

Рассмотрим состояние, описываемое волновой функцией вида $\psi = \sum_i c_i \psi_i^{(\alpha)}$. Среднее значение функции f в этом состоянии дается суммой

$$\bar{f} = \sum_{i,k} c_k^* c_i \langle \alpha k | f | \alpha i \rangle.$$

В состоянии же с комплексно сопряженной волновой функцией $\psi^* = \sum_i c_i^* \psi_i^{(\alpha)}$ имеем

$$\bar{f} = \sum_{i,k} c_k c_i^* \langle \alpha k | f | \alpha i \rangle = \sum_{i,k} c_i c_k^* \langle \alpha i | f | \alpha k \rangle.$$

Если величина f инвариантна по отношению к обращению времени, то оба состояния не только относятся к одному и тому же уровню энергии, но и должны иметь одинаковое значение $\bar{f}$. Ввиду произвольности коэффициентов c_i это значит, что

$$\langle \alpha k | f | \alpha i \rangle = \langle \alpha i | f | \alpha k \rangle.$$

Легко показать, что тогда для нахождения правил отбора надо рассматривать не прямое произведение $D^{(\alpha)} \times D^{(\alpha)}$, а лишь его симметричную часть $[D^{(\alpha)^2}]$; отличные от нуля матричные элементы существуют, если $[D^{(\alpha)^2}]$ содержит в себе D_f . (Произведение $[D^{(\alpha)^2}]$ всегда содержит в себе единичное представление, так что диагональные элементы (как и не диагональные между состояниями одинакового типа) для скалярной величины отличны от нуля).

Если же величина f меняет знак при обращении времени, то замена $\psi \rightarrow \psi^*$ должна сопровождаться изменением знака $\bar{f}$. В связи с этим тем же способом находим, что

$$\langle \alpha k | f | \alpha i \rangle = -\langle \alpha i | f | \alpha k \rangle.$$

В этом случае правила отбора определяются разложением антисимметричной части прямого произведения: $\{D^{(\alpha)^2}\}$.

2.8. Непрерывные группы

Помимо конечных точечных групп (C_n , S_{2n} , C_{nh} , C_{nv} , D_n , D_{nh} , D_{nd} , T , T_d , T_h , O , O_h , Y , Y_h) существуют *непрерывные точечные группы* с бесконечным числом элементов. Это – группы *аксиальной* и *сферической* симметрий.

Простейшей из групп аксиальной симметрии является группа C_∞ (ось бесконечного порядка), содержащая повороты $C(\varphi)$ на произвольный угол φ вокруг оси симметрии (ее называют *двумерной группой вращений*). Эту группу можно рассматривать как предельный случай оси n -го порядка C_n при $n \rightarrow \infty$. Аналогично, в качестве предельных случаев групп C_{nh} , C_{nv} , D_n , D_{nh} получают непрерывные группы $C_{\infty h}$, $C_{\infty v}$, D_∞ , $D_{\infty h}$.

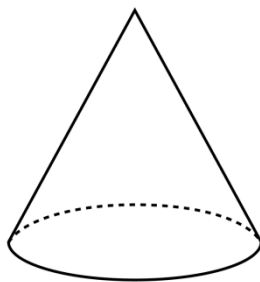


Рис. 37. Конус

Группа $C_{\infty v}$ – группа симметрии конуса (рис. 37), у которой имеется континуум поворотов и плоскостей симметрии.

Из группы C_{nh} при $n \rightarrow \infty$ получится группа $C_{\infty h}$ – группа сдвоенного конуса, а из группы D_n при $n \rightarrow \infty$ – группа D_∞ – группа поворотов цилиндра. Из группы D_{nh} при $n \rightarrow \infty$ получится группа $D_{\infty h}$ – полная группа преобразований симметрии цилиндра (рис. 38). В группе D_∞ имеется континуум поворотов C_∞ и континуум осей 2-го порядка. В группе $D_{\infty h}$ содержатся помимо преобразований D_∞ континуум плоскостей симметрии, проходящих через ось C_∞ , и континуум зеркальных поворотов.

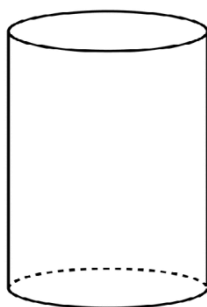


Рис. 38. Цилиндр

K – группа поворотов шара (K – первая буква от kugel (нем.) – шар).
 K_h – полная группа преобразований симметрии шара (рис. 39).

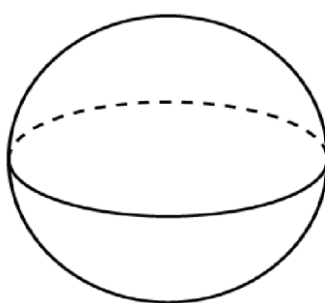


Рис. 39. Шар

Молекула обладает аксиальной симметрией только в том случае, если она состоит из атомов, расположенных по одной прямой. Если она при этом несимметрична относительно своей середины, то ее точечной группой будет группа $C_{\infty v}$, содержащая, помимо поворотов вокруг оси, также и отражения σ_v в любой плоскости, проходящей через ось. Если же молекула симметрична относительно своей середины, то её точечной группой будет $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$, где C_i – группа инверсии. Что же касается групп C_∞ , $C_{\infty h}$, D_∞ , то они вообще не могут осуществляться в качестве групп симметрии молекулы.

Группа полной сферической симметрии содержит повороты на произвольный угол вокруг любой оси, проходящей через центр, и отражения в любой плоскости, проходящей через ту же точку; эта группа K_h является группой симметрии отдельного атома. Она содержит в качестве подгруппы группу K всех пространственных поворотов (ее называют трехмерной группой вращений, или просто *группой вращений*). Группа K_h может быть получена из группы K путём добавления центра симметрии ($K_h = K \times C_i$).

Элементы непрерывной точечной группы можно различать по одному или нескольким параметрам, пробегающим непрерывный ряд значений. Так, в группе вращений параметрами могут быть три угла Эйлера, определяющие поворот системы координат.

Описанные ранее общие свойства конечных групп и относящиеся к ним понятия (понятия подгруппы, сопряженных элементов, подклассов и т. п.) непосредственно обобщаются на непрерывные группы. Теряют, разумеется, смысл те утверждения, которые непосредственно связаны с порядком группы (например, утверждение о том, что порядок подгруппы есть делитель порядка группы).

В группе $C_{\infty v}$ все плоскости симметрии эквивалентны, так что все отражения σ_v составляют один класс с непрерывным рядом элементов; ось симметрии двусторонняя, поэтому имеется непрерывный ряд классов, содержащих каждый по два элемента $C(\pm\varphi)$. Классы группы $D_{\infty h}$ получаются непосредственно из классов группы $C_{\infty v}$, так как $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$.

В группе вращений K все оси эквивалентны и двусторонние; поэтому классами этой группы являются повороты на заданный по абсолютной величине $|\varphi|$ угол вокруг любой оси. Классы группы K_h получаются непосредственно из классов группы K .

Понятие представлений (приводимых и неприводимых) тоже непосредственно обобщается на случай непрерывных групп. Каждое неприводимое представление содержит непрерывный ряд матриц, но число преобразующихся друг через друга функций базиса (размерность представления) конечно. Эти функции могут быть всегда выбраны таким образом, чтобы представление было унитарным. Число различных неприводимых представлений непрерывной группы бесконечно, но они составляют дискретный ряд, т. е. могут быть перенумерованы последовательными номерами. Для матричных элементов и характеров этих представлений имеют место соотношения ортогональности, обобщающие аналогичные соотношения для конечных групп. Вместо соотношения (24) имеем теперь

$$\int G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} d\tau_G = \frac{1}{f_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{il} \delta_{km} \int d\tau_G, \quad (35)$$

а вместо (25) –

$$\int \chi^{(\alpha)}(G) \chi^{(\beta)}(G)^* d\tau_G = \delta_{\alpha\beta} \int d\tau_G. \quad (36)$$

Интегрирование в этих формулах есть так называемое инвариантное интегрирование по группе; элемент интегрирования $d\tau_G$ выражается через параметры группы и их дифференциалы, причем таким образом, что при воздействии на него всех преобразований группы снова получается элемент интегрирования. Высказанные утверждения о свойствах неприводимых представлений непрерывных групп справедливы лишь при условии сходимости интегралов (35), (36); в частности, должен быть конечен «объем группы» $\int d\tau_G$. Для непрерывных точечных групп это условие выполняется (оно не выполняется, например, для так называемой лоренцевой группы). Так, в группе вращений можно выбрать $d\tau_G = \sin\beta d\alpha d\beta d\gamma$, где α, β, γ – углы Эйлера, определяющие поворот системы координат; при этом $\int d\tau_G = 8\pi^2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Артамонов В. А., Словохотов Ю. Л. Группы и их приложения в физике, химии, кристаллографии: учеб. пособие для студентов вузов. М.: Академия, 2005. 512 с.

Вигнер Е. Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров. М.: Иностранная литература, 1961. 443 с.

Курош А. Г. Теория групп: учебник. С. Петербург: Лань, 2005. 648 с.

Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: учеб. пособие для студентов физических специальностей университетов: в 10 т. Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / под ред. Л. П. Питаевского. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 800 с.

Любарский Г. Я. Теория групп и ее применение в физике: курс лекций для физиков-теоретиков. М.: URSS, 2014. 354 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Точечные группы симметрии	3
1.1. Преобразования симметрии.....	3
1.2. Понятие группы.....	6
Примеры групп.....	6
1.3. Теоремы теории групп.....	12
1.4. Точечные группы симметрии.....	15
1.5. Классификация точечных групп.....	20
<i>Пирамидальные группы</i>	20
1.5.1. Группа C_n	20
1.5.2. Группа S_{2n}	20
1.5.3. Группа C_{nh}	21
1.5.4. Группа C_{nv}	22
<i>Призмные группы</i>	24
1.5.5. Группа D_n	24
1.5.6. Группа D_{nh}	25
1.5.7. Группа D_{nd}	26
<i>Группы тетраэдра</i>	27
1.5.8. Группа T	27
1.5.9. Группа T_d	28
1.5.10. Группа T_h	28
<i>Группы октаэдра</i>	29
1.5.11. Группа O	29
1.5.12. Группа O_h	29
<i>Группы икосаэдра</i>	31
1.5.13. Группа Y	31
1.5.14. Группа Y_h	31
1.6. Таблица точечных групп.....	32
2. Теория представлений	33
2.1. Характер представлений.....	37
2.2. Приводимые и неприводимые представления.....	38
2.3. Соотношение ортогональности для неприводимых представлений.....	41

2.4. Теорема разложения.....	43
2.5. Теорема Бернсайда.....	43
2.6. Вычисление характеров групп (практическая часть).....	45
2.6.1. Группа C_{2v}	45
2.6.2. Группа C_{3v}	47
2.6.3. Группа тетраэдра T_d	51
2.7. Приложения теории неприводимых представлений.....	60
2.7.1. Снятие вырождения под действием возмущения низкой симметрии.....	60
2.7.2. Классификация колебаний молекул.....	66
Примеры.....	72
2.7.3. Правила отбора для матричных элементов.....	78
2.8. Непрерывные группы.....	81
Список литературы.....	85

Учебное издание

Ильин Владимир Алексеевич

Методы теории групп в физике твердого тела

Учебное пособие

Редактор *Н. И. Стрекаловская*

Корректор *А. В. Цветкова*

Компьютерная верстка: *В. А. Ильин*

Объем данных 13,5 Мб

Подписано к использованию 02.02.2021

Размещено в открытом доступе

на сайте www.psu.ru

в разделе НАУКА / Электронные публикации
и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Издательский центр

Пермского государственного
национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15