МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Г. М. Чечин, Г. С. Безуглова

# Неприводимые представления групп симметрии

## Учебно-методическое пособие

для студентов физического факультета, изучающих дисциплину
«Теория групп» (4 к)

г. Ростов-на-Дону
2014 г.

Учебно-методическое пособие разработано кандидатом физико-математических наук, доцентом кафедры теоретической и вычислительной физики Г.М. Чечиным и старшим преподавателем кафедры теоретической и вычислительной физики Г.С. Безугловой.

Ответственный редактор д.ф.-м.н. Л.А. Бугаев

Компьютерный набор и верстка Г.С. Безуглова

Печатается в соответствии с решением кафедры теоретической и вычислительной физики физического факультета ЮФУ от 02.12.2014 г.

# Содержание

# 1 Введение

В настоящих методических указаниях рассматриваются матричные представления конечных групп симметрии. Важность этого предмета изучения обусловлена тем, что именно аппарат теории представлений является основным каналом связи теории групп с физикой.

Нашей целью не является замкнутое изложение этого раздела теории групп, которое можно найти в целом ряде достаточно хороших учебников (см. список рекомендованной литературы в конце настоящего учебно-методического пособия).

Обычно изучение студентами теории групп сопряжено со многими трудностями, связанными с традиционной абстрактностью изложения этой теории. Мы ставим своей задачей разъяснение основных понятий, смысл различных утверждений и теорем. В пособии сделан также ряд важных добавлений, которые трудно, или даже невозможно, найти в стандартных учебниках.

Предполагается, что студент, изучающий теорию групп, будет работать с изложением той или иной темы, в книгах, указанных в списке литературы, а при возникновении недопонимания соответствующих утверждений, обращаться за разъяснениями к настоящим методическим указаниям.

# 2 Понятие о матричных представлениях групп симметрии

Формальное математическое определение представления группы гласит: матричным представлением группы $G$ называется поставленная ей в гомоморфное соответствие группа квадратных неособых матриц.

У каждой конечной группы может быть бесконечно много разных представлений, но конечное число так называемых *неприводимых* представлений (НП).

Представления группы могут иметь различную размерность. В частности, среди них всегда имеется одномерное представление, все матрицы которого являются числами равными 1. Его обычно называют единичным или тривиальным. Среди матриц, составляющих представление $\Gamma[G]$ группы $G$ могут быть одинаковые матрицы.

## 2.1 Активный и пассивный взгляд на элементы симметрии

Существует активный и пассивный взгляд на элементы симметрии. В первом случае мы действуем преобразованием симметрии $g \in G$ на геометрический объект *в неподвижной* системе координат, а во втором, наоборот, объект считается неподвижным, а мы действуем элементом $g$ на саму систему координат.

Пусть вектор $\vec{r} = (x,\ y,\ z)$ определяет некоторую точку геометрического объекта в системе координат, заданной ортами $\{\vec{a},\ \vec{b},\ \vec{c}\}$. Если считать эту систему координат $S$ неподвижной и подействовать элементом $g$ на геометрический объект, то исходный вектор $\vec{r}$ переходит в новый вектор $g\vec{r} = \vec{r'} = \{x',\ y',\ z'\}$. Здесь координаты $x',\ y',\ z'$ определены в системе координат $S$. Подействуем теперь элементом симметрии $g$ на систему координат $S$ (то есть на её орты), переходя тем самым к новой системе координат $S'$, орты которой определяются формулами $\vec{a'} = g\vec{a},\ \ \vec{b'} = g\vec{b},\ \ \vec{c'} = g\vec{c}$. Тогда, очевидно, что компоненты неподвижного вектора $\vec{r}$ в системе $S'$ будут идентичны компонентам вектора $g^{-1}\vec{r}$ в старой системе координат $S$. Этот факт является следствием тривиального утверждения, что при одинаковом преобразовании и самого вектора и системы координат, координаты вектора не изменяются.

## 2.2 Индуцированные операторы

Элементы группы симметрии $g \in G$ (преобразования симметрии) действуют на векторы $\vec{r} = (x,\ y,\ z)$ обычного трёхмерного эвклидового пространства. С другой стороны, в физике часто необходимо рассматривать различные функции от векторного аргумента $\vec{r}$. Пусть имеется некоторая функция $f(\vec{r})$. При действии элемента симметрии $g$ на декартовую систему координат её аргумент $\vec{r}$ переходит в $g^{-1}\vec{r}$ (пассивный взгляд на элементы симметрии), в силу чего она превращается в некоторую другую функцию $f(g^{-1}\vec{r})$. В связи с этим введём оператор $\hat{g}$, *индуцированный* элементом симметрии $g$ в соответствии с формулой

$$\hat{g}f(\vec{r}) = f(g^{-1}\vec{r}). \tag{1}$$

Обычно для индуцированного оператора вводится отдельный символ, например, $T_g$ в [2] или $D(g)$ в [1]. Мы же предпочитаем использовать для обозначения этого оператора символ самого элемента симметрии, но с добавления над ним «шляпки». Подчеркнём ещё раз, что элементы симметрии $g \in G$ действуют на вектора $\vec{r}$ трёхмерного пространства, а индуцированные ими операторы $\hat{g} \in \hat{G}$ — на *функции* от этих векторных аргументов. (Разумеется, определение оператора $\hat{g}$ естественным образом распространяется и на функции от нескольких трёхмерных векторных аргументов).

Совокупность операторов $\hat{g}$, соответствующих всем элементами $g \in G$, образует операторную группу $\hat{G}$, изоморфную группе симметрии $G$.

## 2.3 Определение матричного представления группы симметрии через базис пространства функций

При решении различных физических задач вместо вышеприведённого абстрактного математического определения представления группы часто удобней дать другое его определение. Рассмотрим произвольное $n$-мерное функциональное пространство, *инвариантное* относительно группы симметрии $G$, и выберем в качестве его базиса упорядоченный набор функций $\psi_1(\vec{r}),\ \psi_2(\vec{r}),\ldots,\psi_n(\vec{r})$, который будем рассматрвать как некоторый $n$-мерный вектор $\vec{\Phi}$:

$$\vec{\Phi} = \{\psi_1(\vec{r}),\ \psi_2(\vec{r}),\ldots,\psi_n(\vec{r})\}. \tag{2}$$

Действие на этот базис индуцированного оператора $\hat{g}$ можно определить соотношением

$$\hat{g}\vec{\Phi} = \{\hat{g}\psi_1(\vec{r}),\ \hat{g}\psi_2(\vec{r}),\ldots,\hat{g}\psi_n(\vec{r})\}. \tag{3}$$

Поскольку наше функциональное пространство предполагается инвариантным относительно группы $\hat{G}$, при действии индуцированного оператора $\hat{g} \in \hat{G}$ на любую его функцию должна получиться некоторая другая функция, которая принадлежит тому же самому пространству, и следовательно, её можно представить как некоторую *линейную* комбинацию всех базисных функций данного $n$-мерного функционального пространства. Поэтому, для любого $k$ ($k = 1..n$) $\hat{g}\psi_k(\vec{r}) = a_{1k}\psi_1(\vec{r}) + a_{2k}\psi_2(\vec{r}) + \ldots + a_{nk}\psi_n(\vec{r})$. (Напомним, что по определению $\hat{g}\psi_k(\vec{r}) = \psi_k(g^{-1}\vec{r})$).

Таким образом, имеем

$$\begin{cases} \hat{g}\psi_1 = a_{11}\psi_1 + a_{21}\psi_2 + a_{31}\psi_3 + \ldots + a_{n1}\psi_n, \\ \hat{g}\psi_2 = a_{12}\psi_1 + a_{22}\psi_2 + a_{32}\psi_3 + \ldots + a_{n2}\psi_n, \\ \ldots \\ \hat{g}\psi_n = a_{1n}\psi_1 + a_{2n}\psi_2 + a_{3n}\psi_3 + \ldots + a_{nn}\psi_n. \end{cases} \tag{4}$$

Обращаем внимание на выбранную здесь нумерацию коэффициентов: $a_{ij}$ — первый индекс отвечает номеру базисной функции $\psi_i$ в разложении (4), а второй индекс ($j$)-номеру уравнения.

Систему (4) можно переписать в следующей компактной матрично-векторной форме

$$\hat{g}\vec{\Phi} = \tilde{M}(g)\vec{\Phi}. \tag{5}$$

Набор коэффициентов $a_{ij}$ из (4) образует для каждого оператора $\hat{g}$ матрицу $\tilde{M}(g)$, которая, естественно, зависит от этого оператора, а значит, и от соответствующего ему элемента симметрии $g \in G$.

В уравнении (5) символом $\tilde{M}(g)$ обозначена матрица, транспонированная по отношению к матрице $M(g)$. Тот факт, что в уравнение (5) входит именно транспонированная матрица $\tilde{M}(g)$ имеет вполне определённый смысл (см. далее).

С помощью соотношения (5) мы сопоставляем каждому оператору $\hat{g}$, а следовательно, и каждому элементу симметрии $g \in G$, квадратную матрицу $M(g)$

$$g \Rightarrow M(g). \tag{6}$$

Совокупность таких матриц $M(g)$ для всех элементов $g \in G$ и образует некоторое $n$-мерное матричное представление группы $G$.

Возникает естественный вопрос, почему элементу $g \in G$ сопоставляется не та матрица, которая входит в (4), то есть не матрица $\tilde{M}(g)$, а транспонированная по отношению к ней матрица $M(g)$?

Этой особенности определения матричного представления можно дать следующее объяснение. Рассмотрим два элемента симметрии $g_1$ и $g_2$ группы $G$. Тогда имеем

$$\hat{g}_1\hat{g}_2\vec{\Phi} = \hat{g}_1\tilde{M}(g_2)\vec{\Phi} = \tilde{M}(g_2)\hat{g}_1\vec{\Phi} = \tilde{M}(g_2)\tilde{M}(g_1)\vec{\Phi}. \tag{7}$$

Здесь учтено, что операторы $\hat{g}_j$ действуют на базисные функции из $\vec{\Phi}$, но не на постоянные коэффициенты разложения $a_{ij}$ из уравнения (4). Но, как известно, для квадратных матриц $A$ и $B$ имеет место следующее соотношение $\widetilde{AB} = \tilde{B}\tilde{A}$. Таким образом, при транспонировании матричного произведения сомножители транспонируются и *переставляются.* В силу этого уравнение (7) можно переписать в виде

$$\hat{g}_1\hat{g}_2\vec{\Phi} = M\widetilde{(g_1)M}(g_2)\vec{\Phi}, \tag{8}$$

Полученное соотношение, согласно определению (6), означает, что

$$g_1g_2 \Rightarrow M(g_1)M(g_2). \tag{9}$$

Таким образом, произведению двух элементов симметрии отвечает произведение их матриц, взятое *в том же порядке*, что и само произведение этих элементов.

Если же определение представления было бы таким $\hat{g}\vec{\Phi} = M(g)\vec{\Phi},\ g \Rightarrow M(g)$, то тогда $\hat{g}_1\hat{g}_2\vec{\Phi} = \hat{g}_1M(g_2)\vec{\Phi} = M(g_2)\hat{g}_1\vec{\Phi} = M(g_2)M(g_1)\vec{\Phi}$. и, следовательно, $g_1g_2 \Rightarrow M(g_2)M(g_1)$. В этом случае произведению элементов симметрии $g_1$ и $g_2$ отвечало бы произведение соответствующих им матриц *в обратном порядке*, что явно неудобно по многим причинам [не забывать, что матричное представление в общем случае некоммутативно, то есть $M(g_1)M(g_2) \neq M(g_2)M(g_1)$].

В силу определения (5-6) матричное представление, то есть совокупность всех матриц $M(g),\ \forall g \in G$, оказывается *гомоморфным* группе $G$. Действительно, гомоморфизм требует «одинаковости » законов умножения элементов двух связываемых им групп симметрии $G$ и $H$. Именно, если в группе $G$ $g_ig_j = g_k$, то в гомоморфной ей группе $H$ $h_ih_j = h_k$, для всех комбинаций индексов $i$, $j$, $k$.

## 2.4 Унитарные преобразования представлений

Линейное функциональное пространство $L$, в котором действуют матрицы данного представления, называется его *несущим* пространством.

Вид данного вектора (его компоненты), очевидно, зависит от выбранной системы координат. Аналогично, и вид матриц $M_j$ (их элементы) также зависит от выбранного нами базиса несущего пространства. При этом базисные функции $\psi_j(\vec{r})$ всегда можно считать ортонормированными. Действительно, любую систему *линейно независимых* функций можно привести к ортонормированному виду с помощью известного из курса линейной алгебры метода Грама-Шмидта.

Рассмотрим переход от одного ортонормированного базиса $\vec{\Phi}$ в несущем пространстве данного представления $\Gamma$ группы $G$ к другому базису $\vec{\Phi'}$, который осуществляется с помощью некоторой матрицы $S$.

$$\vec{\Phi'} = S\vec{\Phi}, \tag{10}$$

т.е. каждая базисная функция нового базиса $\vec{\Phi'}$ является некоторой линейной комбинацией базисных функций старого базиса $\vec{\Phi}$.

Для того, чтобы новый базис $\vec{\Phi'}$, как и старый базис $\vec{\Phi}$, был ортонормированным, необходимо чтобы матрица $S$ была унитарной. Это значит, что она удовлетворяет соотношению $S^+ = S^{-1}$, то есть превращается в обратную матрицу в результате операции эрмитового сопряжения (по определению эрмитова сопряжения $S^+ = \tilde{S}^*$). В результате вышеуказанного перехода от старого к новому базису матрицы $M(g)$, соответствующие элементам группы $G$, преобразуются следующим образом:

$$M'(g) = S^+ M(g) S, \quad \forall g \in G. \tag{11}$$

Преобразование (11) называется *унитарным преобразованием* представления $\Gamma$ группы $G$, и формально его можно записать в виде

$$\Gamma' = S^+ \Gamma S. \tag{12}$$

Два представления группы $G$, $\Gamma'$ и $\Gamma$, которые связаны друг с другом преобразованием (12) называются *унитарно эквивалентными* (в дальнейшем просто «эквивалентными»), поскольку переходят в друг друга в результате некоторого преобразования базиса.

# 3 Неприводимые представления групп симметрии

## 3.1 Инвариантные подпространства и неприводимые представления групп

Говоря об $n$-мерном векторном (функциональном) пространстве, инвариантном относительно данной группы симметрии, мы имеем в виду, что под действием элементов $g$ этой группы или соответствующих им индуцированных операторов $\hat{g}$ ни один вектор (функция) этого пространства из него не выходит.

Нередко данное инвариантное подпространство можно разбить на инвариантные относительно той же самой группы симметрии *подпространства меньшей размерности*. Например, в трёхмерном эвклидовом пространстве (которое само по себе является инвариантным по отношению к любой группе симметрии!) можно выделить два подпространства, инвариантных относительно группы $C_{4v}$. Первое из них является одномерным подпространством, образованном всеми векторами, лежащими на оси 4-го порядка (ось $z$). Второе же инвариантное подпространство является двумерным и представляет собой плоскость $xy$, перпендикулярную оси $z$. Очевидно, что действие элементов симметрии группы $C_{4v}$ на вектора указанных подпространств не выводит их из этих подпространств. С другой стороны, относительно, например, точечной группы $O_h$ указанные выше подпространства уже не будут инвариантными, поскольку в этой группе есть повороты вокруг пространственной диагонали куба, которые не сохраняют вектора, лежащие на оси $z$.

Вернёмся к рассмотрению несущего пространства представления $\Gamma$ с базисом $\vec{\Phi} = \{\phi_1,\ \phi_2, \ldots, \phi_n\}$. Пусть это несущее $n$-мерное пространство допускает разложение на 2 инвариантных подпространства $L_1$ и $L_2$, размерности которых равны $n_1$ и $n_2$ соответственно $(n_1 + n_2 = n)$. Тогда в указанных подпространствах можно ввести свои базисы $\vec{\Phi}_1 = \{\psi_1,\ \psi_2, \ldots, \psi_{n_1}\}$ и $\vec{\Phi}_2 = \{\chi_1,\ \chi_2, \ldots, \chi_{n_2}\}$, а базис всего несущего пространства представить *объединением* базисов $\Phi_1$ и $\Phi_2$:

$\vec{\Phi} = \{\vec{\Phi}_1, \vec{\Phi}_2\} = \{\psi_1,\ \psi_2, \ldots,\ \psi_{n_1}; \chi_1,\ \chi_2, \ldots,\ \chi_{n_2}\}.$

В силу инвариантности подпространства с базисом $\vec{\Phi}_1$, действие индуцированного оператора $\hat{g}$ на любую из функций $\psi_j$ будет выражаться линейной комбинацией только функций базиса $\Phi_1$, а аналогичное действие на функции $\chi_i$ выражается только через функции базиса $\vec{\Phi}_2$. В результате матрица $M(g)$, построенная в полном базисе $\vec{\Phi}$, будет иметь *блочно-диагональный вид.* Её блоки представляют собой матрицы $M_1(g)$ и $M_2(g)$ размерности $n_1$ и $n_2$ соответственно:

$$M(g) = \begin{pmatrix} M_1(g) & 0 \\ 0 & M_2(g) \end{pmatrix}. \tag{13}$$

Иными словами, матрица $M(g)$ является *прямой суммой* матриц $M_1(g)$ и $M_2(g)$:

$$M(g) = M_1(g) \oplus M_2(g). \tag{14}$$

Поскольку вышеуказанные подпространства являются инвариантными относительно всей группы $G$, то матрицы $M(g)$ для всех $g \in G$ будут иметь блочно-диагональную структуру, однотипную со структурой (13, 14). В свою очередь, этот факт означает, что представление $\Gamma[G]$ представляет собой прямую сумму двух представлений $\Gamma_1[G]$ и $\Gamma_2[G]$ группы $G$, размерности которых равны $n_1$ и $n_2$ соответственно:

$$\Gamma[G] = \Gamma_1[G] \oplus \Gamma_2[G]. \tag{15}$$

Действительно, легко понять, что совокупность матриц $M_1(g)$ для всех $g \in G$ удовлетворяет определению представления группы $G$, что, разумеется, справедливо и для матриц $M_2(g), \quad \forall g \in G$. В силу вышесказанного, представление $\Gamma[G]$ называется *приводимым* — его можно привести к прямой сумме некоторых представлений меньшей размерности.

В связи с вышесказанным возникает вопрос о возможности дальнейшего разложения подпространств $L_1$ и $L_2$ на *инвариантные* подпространства *меньшей* размерности. Инвариантное подпространство, которое уже нельзя разложить на инвариантные подпространства меньшей размерности называется *неприводимым*, и аналогичным образом, представление $\Gamma_j[G]$ группы $G$, которое реализуется в таком подпространстве также называется *неприводимым*.

Существенно, что число всех неприводимых представлений (НП) конечной группы является *конечным* и они служат своеобразными «кирпичиками» при построении любых других приводимых представлений данной группы.

При этом мы говорим, о матричных представлениях групп симметрии уже безотносительно к базисам их несущих пространств: одно и то же НП может реализоваться в совершенно разных по своей геометрической и даже физической природе несущих пространствах.

Роль НП групп симметрии трудно переоценить. Они обладают целым рядом поистине замечательных свойств и используются при решении большинства задач физики для систем, обладающих той или иной симметрией.

## 3.2 Леммы Шура

Многие важные результаты теории матричных представлений групп симметрии были получены на основе двух фундаментальных утверждений, которые принято называть леммами Шура. Доказательства этих лемм тривиальными не являются и здесь не обсуждаются (см., например, параграф 8 из [1]). Ниже мы сделаем лишь некоторые пояснения к леммам Шура.

**Лемма 1.**

Квадратная матрица, *коммутирующая* со всеми матрицами неприводимого представления, кратна единичной матрице.

Пусть имеется некоторое неприводимое представление группы $G$, образованное набором $n$-мерных матриц $M(g)$, $\quad \forall g \in G$, и пусть матрица $A$, которая также является квадратной матрицей такой же размерности, удовлетворяет соотношению

$$AM(g) = M(g)A, \quad \forall g \in G. \tag{16}$$

Тогда $A = c \cdot I$, где $I$ — единичная $n$-мерная матрица, а $c$ — некоторая константа. Иными словами, матрица $A$ является диагональной, причём все стоящие на её главной диагонали элементы, являются одинаковыми и равными $c$.

**Лемма 2**

Эта лемма выявляет свойства матрицы $A$, которая связана с матрицами *двух разных НП*, $\Gamma_\mu$ и $\Gamma_\nu$, группы $G$ следующим соотношением

$$AM_\mu(g) = M_\nu(g)A, \qquad \forall g \in G. \tag{17}$$

(Заметим, что если $\Gamma_\mu = \Gamma_\nu$, то имеет место первая лемма Шура).

При этом неприводимые представления $\Gamma_\mu$ и $\Gamma_\nu$ могут иметь как одинаковую, так и разную размерность. В первом случае, $A$, очевидно, должна быть квадратной матрицей, той же самой размерности, что и оба представления $\Gamma_\mu$ и $\Gamma_\nu$. Во втором случае $A$ должна быть *прямоугольной* матрицей, причём такой, чтобы соотношение (17) имело смысл. Поскольку при обычном определении матричного умножения строки первой матрицы умножаются на столбцы второй матрицы, то из левой части уравнения (17) следует, что число элементов каждой строки матрицы $A$ (то есть число её столбцов) должно быть равно числу элементов каждого столбца матрицы $M_\mu(g)$, то есть числу её строк. Например, матрица $A$, которая «связывает» согласно уравнению (17) матрицы четырёхмерного НП $\Gamma_\mu$

с матрицами трёхмерного НП $\Gamma_\nu$ должна быть прямоугольной матрицей $3 \times 4$, то есть она должна иметь вид:

$$\begin{pmatrix} * & * & * & * \\ * & * & * & * \\ * & * & * & * \end{pmatrix}. \tag{18}$$

Легко проверить, что тогда левая и правая части уравнения (17) представляют собой матрицы *такого же* прямоугольного вида, то есть являются матрицами $3 \times 4$:

$$\begin{pmatrix} * & * & * & * \\ * & * & * & * \\ * & * & * & * \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} * & * & * & * \\ * & * & * & * \\ * & * & * & * \\ * & * & * & * \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} * & * & * \\ * & * & * \\ * & * & * \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} * & * & * & * \\ * & * & * & * \\ * & * & * & * \end{pmatrix} \tag{19}$$

Согласно 2-й лемме Шура, если соотношением (17) связаны все матрицы *не эквивалентных* друг другу неприводимых представлений $\Gamma_\nu$ и $\Gamma_\mu$, то матрица $A$ является *нулевой* ($A = 0$).

Если же НП $\Gamma_\nu$ и $\Gamma_\mu$ являются *эквивалентными* представлениями, то есть имеют одинаковую размерность и связаны друг с другом некоторым унитарным преобразованием

$$M_\mu(g) = S^+ M_\nu(g) S, \quad \forall g \in G, \tag{20}$$

то матрица $A$ отлична от нулевой и пропорциональна матрице унитарного преобразования из уравнения (20). Таким образом, в этом случае $A = cS$, где $c$ — некоторая константа.

## 3.3 Соотношение ортогональности для матричных представлений

С помощью вышеприведённых лемм Шура можно доказать замечательное свойство ортогональности двух разных (унитарно неэквивалентных) неприводимых представлений, $\Gamma_\mu$ и $\Gamma_\nu$ (доказательство см. в §8 из [1]):

$$\sum_{g\in G} M_{\mu;ij}(g)\cdot M^{*}{}_{\nu;lk}(g) = \frac{h}{n_\mu}\delta_{\mu\nu}\delta_{il}\delta_{jk}. \tag{21}$$

Это соотношение выполняется для *любой комбинации* индексов $i$, $j$, $l$, $k$.

В уравнении (21) через $M_{\mu;ij}(g)$ обозначен $(i,j)$-элемент матрицы $M_\mu(g)$ неприводимого представления $\Gamma_\mu$, которая отвечает элементу $g\in G$, а через $M_{\nu;lk}(g)$ — $(l,k)$-элемент матрицы $M_\nu(g)$ представления $\Gamma_\nu$, соответствующей тому же самому элементу $g$ группы $G$. Суммирование в (21) идёт по всем элементам группы $G$, а звёздочкой обозначена операция комплексного сопряжения.

Что означает соотношение (21)? Неприводимые представления $\Gamma_\mu$ и $\Gamma_\nu$ могут быть как одинаковой, так и разной размерности. Мы выбираем некоторый (любой) элемент матрицы $M_\mu(g)$ первого НП — элемент, стоящий на пересечении её $i$ строки и $j$ столбца, и комплексно сопряженную величину от элемента матрицы $M_\nu(g)$ второго НП, стоящего на пересечении $l$-ой строки и $k$-го столбца. В результате суммирования произведений этих элементов по всем матрицам, то есть по всем элементам $g\in G$, получим *отличную от нуля* величину (равную отношению порядка $h$ группы $G$ к общей размерности этих НП, $n_\mu$ и $n_\nu$) только в том случае, если эти представления $\Gamma_\mu$ и $\Gamma_\nu$, *эквиваленты*[1] (символ Кронекера $\delta_{\mu\nu}$ в правой части уравнения (21)!) и если в обеих матрицах из уравнения (21) выбраны *одноименные* элементы, то есть $i=l$, $j=k$ (это является следствием наличия в уравнении (21) символов $\delta_{il}$ и $\delta_{jk}$).

[1]В силу эквивалентности неприводимых представлений $\Gamma_\mu$ и $\Gamma_\nu$ они имеют одинаковую размерность $n_\mu = n_\nu$.

Заметим, что одним из свойств неприводимых представлений является тот факт, что их размерности являются целочисленными делителями порядка $h$ группы $G$ (см. ниже Теорему 1). Таким образом, величина $\dfrac{h}{n_\mu}$ в формуле (21) является целым числом.

## 3.4 Три теоремы о числе и размерности неприводимых представлений

В учебниках по теории групп (см., например, [1,2]) можно найти доказательства следующих теорем.

**Теорема 1.**

Размерность любого неприводимого представления группы $G$ является целочисленным делителем её порядка $h$, т.е. числа её элементов.

**Теорема 2. (теорема Бернсайда)**

Сумма квадратов размерностей *всех* ($N$) неприводимых представлений группы $G$ равна её порядку:

$$\sum_{\mu=1}^{N} {n_\mu}^2 = h. \tag{22}$$

**Теорема 3.**

Число неприводимых представлений группы $G$ равно числу её классов сопряжённых элементов.

Напомним, что сопряженными элементами называются два элемента группы $G$, $g_i$ и $g_j$, для которых можно найти хотя бы один элемент $g_0 \in G$, который связывает их соотношением $g_i = {g_0}^{-1} g_j g_0$. Классом сопряжённых элементов называется подмножество элементов группы $G$, которое является полным набором всех сопряжённых друг другу элементов. При этом очень существенно, что классы сопряжённых элементов *не пересекаются*, т.е. они не могут иметь общих элементов.

Продемонстрируем применение этих теорем для определения числа и возможных размерностей НП группы на примере $G = C_{4v}$, имеющей порядок 8. Заметим, что эта группа является неабелевой, например, поворот на $90^\circ$ вокруг вертикальной оси не коммутирует с плоскостями отражений .

Согласно теореме 1, неприводимые представления группы $C_{4v}$ могут иметь размерности 1, 2, 4 или 8. Однако, в силу теоремы 2 (Бернсайда), размерности 4 и 8 недопустимы. Из этой же теоремы следует, что возможны лишь следующие три варианта представления порядка этой группы ($h = 8$) в виде суммы квадратов целых чисел, которые могли бы быть размерностями её неприводимых представлений:

1) $8 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2$;

2) $8 = 2^2 + 2^2$;

3) $8 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2$.

Первый вариант возможен только для *абелевой* группы с порядком $h = 8$. Но группа $C_{4v}$, как уже говорилось, является неабелевой, в силу чего случай коммутативности *всех* её НП вступает в противоречие с условием гомоморфности между группой $G$ и матричными группами, которые и порождают эти неприводимые представления. Второй вариант невозможен, поскольку среди неприводимых представлений любой группы должно быть единичное представление. Таким образом, остаётся лишь третий вариант — группа $C_{4v}$ имеет четыре одномерных и одно двумерное неприводимые представления.

Можно проверить, что последний вариант удовлетворяет и теореме 3. Для такой проверки необходимо разложить группу $C_{4v}$ на классы сопряжённых элементов и убедиться в том, что их число равно 5.

Все неприводимые представления группы $G = C_{4v}$ приведены в таблицу 2. Вопрос о том, как можно построить полный набор неприводимых представлений групп симметрии будет рассмотрен в следующем выпуске нашего пособия по теории групп.

## 3.5 Группа симметрии $C_{4v}$ и её неприводимые представления.

Рассмотрим плоскую квадратную молекулу, схематически изображённую на рисунке 1. Её группа симметрии $G = C_{4v}$ состоит из 8 элементов:

• поворотов на углы 0°, 90°, 180°, 270° вокруг оси $z$, перпендикулярной плоскости рисунка и проходящей через центр молекулы (эти поворотные элементы мы будем обозначать символами $g_1$, $g_2$, $g_3$ и $g_4$, соответственно).

• зеркальных отражений в четырёх плоскостях, две из которых являются «координатными» (они перпендикулярны соответственно осям $x$ и $y$), а две другие —- «диагональными» (на рисунке 1 им отвечают диагонали квадрата). Эти элементы симметрии мы обозначаем символами $g_5$, $g_6$, $g_7$, $g_8$.

Действие вышеуказанных элементов симметрии на произвольную точку плоскости с координатами $x$ и $y$ можно определить следующим образом:

$g_1(x, y) = (x, y)$ — тождественный (единичный) элемент симметрии

$g_2(x, y) = (-y, x)$ — поворот на угол 90° вокруг оси $z$

$g_3(x, y) = (-x, -y)$ — поворот на угол 180° вокруг оси $z$

$g_4(x, y) = (y, -x)$ — поворот на угол 270° вокруг оси $z$

$g_5(x, y) = (-x, y)$ — отражение в плоскости $(1, 0)$

$g_6(x, y) = (-y, -x)$ — отражение в плоскости $(-1, 1)$

$g_7(x, y) = (x, -y)$ — отражение в плоскости $(0, 1)$

$g_8(x, y) = (y, x)$ — отражение в плоскости $(1, 1)$.

Как принято в кристаллографии, указанные выше плоскости отражения определены своими векторами нормалей.

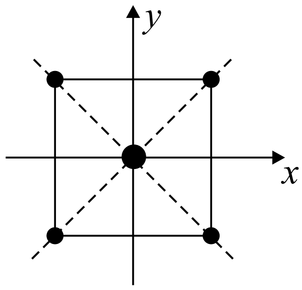


Рис. 1.

Зная вышеприведённые определения элементов $g_i$ ($i = 1..8$) можно для группы $G = C_{4v}$ построить таблицу группового умножения (таблицу Кэли), которая приведена ниже (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Определение абстрактной группы, изоморфной группе симметрии $G = C_{4v}$.

| | $g_1$ | $g_2$ | $g_3$ | $g_4$ | $g_5$ | $g_6$ | $g_7$ | $g_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $g_1$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| $g_2$ | 2 | 3 | 4 | 1 | 6 | 7 | 8 | 5 |
| $g_3$ | 3 | 4 | 1 | 2 | 7 | 8 | 5 | 6 |
| $g_4$ | 4 | 1 | 2 | 3 | 8 | 5 | 6 | 7 |
| $g_5$ | 5 | 8 | 7 | 6 | 1 | 4 | 3 | 2 |
| $g_6$ | 6 | 5 | 8 | 7 | 2 | 1 | 4 | 3 |
| $g_7$ | 7 | 6 | 5 | 8 | 3 | 2 | 1 | 4 |
| $g_8$ | 8 | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 |

В этой таблице на пересечении строки, соответствующей элементу $g_i$, и столбца, соответствующего $g_j$, указан *номер* того элемента $g_k$, который получается в результате их произведения ($g_k = g_i \cdot g_j$).

*Задание.* Используя таблицу 1 группового умножения элементов группы $G = C_{4v}$, найти явный вид её пяти классов сопряжённых элементов.

Группа $G = C_{4v}$ имеет 5 классов сопряжённых элементов, а, стало быть, согласно теореме 3 она имеет 5 неприводимых представлений, которые приведены в таблице 2.

## 3.6 Характеры неприводимых представлений

Вид матриц неприводимого представления зависит от выбора набора базисных функций (базиса $\vec{\Phi}$) в его несущем пространстве. Как уже говорилось, переход от одного ортонормированного базиса к другому осуществляется с помощью унитарного преобразования всех матриц представления:

$$M'(g) = S^{+}M(g)S, \quad \forall g \in G. \tag{23}$$

Однако, существуют инварианты матрицы, т.е. такие величины, которые не изменяются в результате преобразования (23). К числу этих инвариантов относятся *след* матрицы и её *определитель*[2].

Наиболее простым и важным для предмета нашего обсуждения инвариантом является след матрицы, то есть сумма всех её диагональных элементов

$$\chi(g) = \sum_{i=1}^{n} M_{ii}(g), \tag{24}$$

где $n$ — размерность матрицы.

Совокупность следов всех матриц $n$ мерного представления образует $n$-мерный вектор

$$\vec{\chi} = \{\chi(g) \mid \forall g \in G\}. \tag{25}$$

[2]Справедливо и более общее утверждение: при унитарном преобразовании матрицы не изменяются все её собственные значения. На этом основана идея нахождения собственных значений эрмитовых матриц с помощью их диагонализации (см., например, методические указания [3], в которых рассматривался метод Якоби для нахождения собственных значений симметричных матриц).

Из формулы (21), которая определяет *ортогональность* неприводимых представлений группы, легко вывести следующую формулу ортогональности для их характеров:

$$\sum_{g\in G} {\chi_\mu}^*(g) \cdot \chi_\nu(g) = h\delta_{\mu\nu}. \tag{26}$$

Это соотношение можно переписать в векторной форме

$$< \vec{\chi_\mu}, \vec{\chi_\nu} >\equiv (\vec{\chi_\mu^*}, \vec{\chi_\nu}) = h\delta_{\mu\nu}. \tag{27}$$

Заметим, что иногда характеры НП нормализуют на 1, полагая

$$\vec{\chi_\mu}' = \frac{1}{\sqrt{h}}\vec{\chi_\mu}, \tag{28}$$

и тогда вектора $\vec{\chi_\mu}'$ и $\vec{\chi_\nu}'$ (их размерность равна порядку группы $h$), соответствующие разным неприводимым представлениям, оказываются ортонормированными системами векторов.

Интересно, что из формулы (26) сразу следует удобный *критерий неприводимости* данного представления. Действительно, полагая в (26) $\nu = \mu$, получим, что для *неприводимого* представления

$$\sum_{g\in G} |\chi(g)|^2 = h. \tag{29}$$

Можно также убедиться в том, что если данное представление является приводимым, то сумма квадратов модулей следов всех его матриц (то есть $\sum_g |\chi(g)|^2$) является *целым кратным* порядка группы $h$.

Одно и то же неприводимое представление $\Gamma_\mu$ может входить несколько раз ($N_\mu$) в *приводимое* представление $\Gamma$:

$$\Gamma = \sum_\mu{}^{\oplus} N_\mu \Gamma_\mu. \tag{30}$$

В формуле (30) фигурирует *прямая сумма* неприводимых представлений. Например, если НП $\Gamma_\mu$ входит в приводимое представление $\Gamma$ два раза, а НП

$\Gamma_\nu$ — три раза, то это значит, что *каждая* матрица $M(g)$ представления $\Gamma$ имеет следующую блочно-диагональную структуру:

$$M(g) = \begin{pmatrix} M_\mu(g) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & M_\mu(g) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & M_\nu(g) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & M_\nu(g) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & M_\nu(g) \end{pmatrix}. \tag{31}$$

Число раз ($N_\mu$), которое неприводимое представление $\Gamma_\mu$ входит в приводимое представление $\Gamma$ можно найти с помощью формулы

$$N_\mu = \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \chi_\mu{}^*(g) \cdot \chi(g). \tag{32}$$

Эта формула следует из того, что в силу матричной структуры типа (31)

$$\chi(g) = \sum_\mu N_\mu \chi_\mu(g). \tag{33}$$

В формуле (32) $\chi(g)$ — след матрицы $M(g)$ представления $\Gamma$, а $\chi_\mu(g)$ — след матрицы неприводимого представления $\Gamma_\mu$ (обе матрицы этих представлений соответствуют одному и тому же элементу $g \in G$).

Для вывода формулы (32) достаточно умножить соотношение (33) на $\chi_\nu{}^*(g)$, просуммировать по всем элементам $g \in G$ и воспользоваться формулой (26) ортогональности характеров неприводимых представлений.

Следует иметь в виду, что сопряжённым элементам группы $G$ отвечают *одинаковые* следы соответствующих им в данном представлении матриц. Таким образом, если $g_j = g_0{}^{-1} g_i g_0$, то

$$\chi(g_j) = \chi(g_i). \tag{34}$$

Тогда ясно, что в формуле (32) суммирование по всем элементам $g \in G$ можно заменить суммированием по классам сопряжённых элементов с весовыми множителями, которые определяют число элементов в каждом таком классе.

Таблица 2. Неприводимые представления группы $G = C_{4v}$.

| | $g_1$ | $g_2$ | $g_3$ | $g_4$ | $g_5$ | $g_6$ | $g_7$ | $g_8$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Gamma_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\Gamma_2$ | 1 | 1 | 1 | 1 | $-1$ | $-1$ | $-1$ | $-1$ |
| $\Gamma_3$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ |
| $\Gamma_4$ | 1 | $-1$ | 1 | $-1$ | $-1$ | 1 | $-1$ | 1 |
| $\Gamma_5$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ |
| $\chi[\Gamma_5]$ | 2 | 0 | $-2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

*Задание.* Убедиться в том, что характеры всех приведённых в таблице 2 неприводимых представлений группы $C_{4v}$ образуют ортогональную систему 8-мерных векторов.

Приведённые выше определения элементов симметрии $g_i$ с помощью задания их действия на произвольную точку $(x, y)$ плоскости молекулы, изображенной на рисунке 1, можно переписать в матрично-векторной форме. Например, действие элемента $g_2$ на вектор $(x, y)$ эквивалентно действию на него двумерной матрицы $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$.

*Задание.* Убедиться в том, что матрицы двумерного НП $\Gamma_5$ представляют собой ничто иное, как матрицы определяющие элементы симметрии $g_i$ вышеуказанным способом.

# 4 Построение базисных функции неприводимых представлений групп симметрии

В стандартных учебниках для построения базисных функций (векторов) неприводимых представлений используется метод проекционных операторов.

Ниже для решения этой задачу будет описан «прямой» метод [11], основанный на применении определения *матричного представления.* Этот метод является существенно более наглядным. Мы проиллюстрируем его на примере построения базисных векторов неприводимых представлений группы $C_{4v}$ для квадратной молекулы, изображённой на рисунке 1.

Задача построения матриц неприводимого представления данной группы в известном базисе $\vec{\Phi}$ решается однозначно формулами (5)-(6). Обратная же задача восстановления базиса НП по известным его матрицам однозначного решения не имеет.

Во-первых, базис $\vec{\Phi}$ зависит от структуры рассматриваемой системы, а во-вторых, он может быть, *разного типа* даже для одной и той же структуры. Поясним сказанное.

1) Существует бесконечно много разных молекул, обладающих группой симметрии $G = C_{4v}$. Например, можно представить себе, что внутри простейшей молекулы с такой симметрией (см. рис. 1) располагаются дополнительные атомы (они могут быть разного сорта) таким образом, чтобы не нарушить симметрию $C_{4v}$. Разным молекулярным структурам для данного НП группы $G = C_{4v}$ будут отвечать базисные векторы *различной* размерности поскольку число аргументов каждого из них определяется числом степеней свободы (см. ниже).

2) Далее, даже в случае простейшей структуры молекулы с симметрией $g = C_{4v}$, избражённой на рисунке 1, её атомам могут соответствовать разные *физические свойства*, например, некоторые скалярные характеристики (см. ниже понятие перестановочного представления), векторные или псевдовекторные характеристики (им отвечают механическое и спиновое представления, соответственно).

## 4.1 Перестановочное представление

Пусть каждому атому нашей модельной квадратной молекулы присвоена некоторая скалярная характеристика (в теории фазовых переходов таковой может быть *вероятность* заполнения данного узла кристаллической решётки атомами определённого сорта). Обозначим скалярные величины, сопоставляемые атомам 1, 2, 3, 4, символами $a$, $b$, $c$, $d$, соответственно. Рассмотрим четырёхмерный вектор состояния $\vec{X} = (a, b, c, d)$ и построим матрицы разных неприводимых представлений группы $C_{4v}$ в пространстве $L$ всех базисных векторов данного типа. При этом достаточно найти матрицы выбранного нами представления, которые отвечают лишь *генераторам* группы. Все остальные его матрицы можно получить соответствующим перемножением матриц генераторов. В качестве таковых для группы $G = C_{4v}$ можно выбрать элементы $g_2$ (поворот на $90^\circ$ против часовой стрелки) и $g_5$ (отражение в плоскости, перпендикулярной оси $Ox$).

В результате действия элемента $g_2$ происходит следующая перестановка атомов нашей молекулы: $1 \to 2 \to 3 \to 4 \to 1$, а элементу $g_5$ отвечает перестановка $1 \leftrightarrow 2$, $3 \leftrightarrow 4$. Поскольку атомы переставляются вместе с присвоенными им скалярными величинами $a$, $b$, $c$, $d$, имеем

$$\hat{g}_2\vec{X} = \hat{g}_2(a,\ b,\ c,\ d) = (b,\ c,\ d,\ a). \tag{35}$$

[Вспомним определение индуцированного оператора: $\hat{g}f(\vec{r}) = f(g^{-1}\vec{r})$.]

$$\hat{g}_5\vec{X} = \hat{g}_5(a,\ b,\ c,\ d) = (b,\ a,\ d,\ c). \tag{36}$$

Действие операторов $\hat{g}_2$ и $\hat{g}_5$ на вектор $\vec{X}$ можно заменить действием на него матриц $M(g_2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ и $M(g_5) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$, соответственно.

Поскольку $g_3 = g_2{}^2$, $g_4 = g_2{}^3$, $g_6 = g_2 g_5$, $g_7 = g_3 g_5$, $g_8 = g_4 g_5$, перемножая соответствующим образом матрицы $M(g_2)$ и $M(g_5)$, т.е. используя гомоморфное соответствие между группой и её представлением, мы получим все матрицы искомого четырёхмерного перестановочного представления $\Gamma$ группы $G = C_{4v}$.

*Задание.* Построить полностью перестановочное представление $\Gamma$ и найти его характер $\vec{\chi}[\Gamma]$.

Ответ:

$$\vec{\chi}[\Gamma] = (4, 0, 0, 0 \mid 0, 2, 0, 2). \tag{37}$$

## 4.2 Разложение перестановочного представления на неприводимые представления группы $C_{4v}$

Согласно таблице 2 полный набор неприводимых представлений группы $G = C_{4v}$ состоит из четырёх одномерных НП ($\Gamma_1$, $\Gamma_2$, $\Gamma_3$, $\Gamma_4$) и одного двумерного НП ($\Gamma_5$). Поскольку построенное выше перестановочное представление имеет размерность 4, оно заведомо является приводимым. Это утверждение можно подтвердить вычисляя левую часть формулы (29). Действительно, согласно формуле (37) имеем $\sum_{i=1}^{8} |\chi(g_i)|^2 = 24$, что *втрое* превышает порядок группы $C_{4v}$ ($h = 8$).

«Состав» приводимого представления $\Gamma$ можно определить с помощью формулы (32). Продемонстрируем её применение на примере разложения на неприводимые представления найденного выше перестановочного представления группы $C_{4v}$. Для этого достаточно использовать явный вид характера $\vec{\chi}[\Gamma]$ приводимого представления $\Gamma$ [см., формулу (37)] и выражения для характеров $\vec{\chi}[\Gamma_1]$, $\vec{\chi}[\Gamma_2]$, $\vec{\chi}[\Gamma_3]$, $\vec{\chi}[\Gamma_4]$, $\vec{\chi}[\Gamma_5]$ всех пяти НП группы $C_{4v}$, которые приведены в таблице 1. (Характеры *одномерных* НП совпадают с самими этими представлениями!)

В результате вычислений $N[\Gamma_j] = \dfrac{1}{h}(\vec{\chi}[\Gamma], \vec{\chi}[\Gamma_j])$ находим следующие значения кратностей $N[\Gamma_j]$ вхождения неприводимых представлений $\Gamma_j$ в состав перестановочного представления $\Gamma$:
$N[\Gamma_1] = \dfrac{1}{8}(4+4) = 1$; $N[\Gamma_2] = \dfrac{1}{8}(4-4) = 0$; $N[\Gamma_3] = \dfrac{1}{8}(4-2-2) = 0$;
$N[\Gamma_4] = \dfrac{1}{8}(4+4) = 1$; $N[\Gamma_5] = \dfrac{1}{8}(8) = 1$.

Таким образом, разложение престановочного представления на неприводимые представления $\Gamma_j$ выглядит следующим образом:

$$\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5. \tag{38}$$

Размерность матриц представлений в правой и левой частях этого уравнения, как и должно быть, совпадают: $4 = 1 + 1 + 2$.

Ниже будет рассмотрен *явный вид* разложения (38).

## 4.3 Базисные векторы неприводимых представлений группы $C_{4v}$

Как уже говорилось, вид базисных векторов неприводимых представлений зависит не только от структуры молекулы, но и от типа физических характеристик, ассоциированных с её атомами. В рассматриваемом нами сейчас случае каждому атому присвоена некоторая скалярная характеристика.

Построим теперь базисы всех пяти НП группы $G = C_{4v}$. Фактически тем самым мы осуществим в явном виде разложение перестановочного представления $\Gamma$ на неприводимые представления. В результате должна быть подтверждена формула (38), полученная только на основе использования теории характеров представлений группы симметрии.

1) Рассмотрим сначала одномерные НП $\Gamma_1$, $\Gamma_2$, $\Gamma_3$ и $\Gamma_4$. В силу их одномерности, каждому из них в пространстве $L$ отвечает только *один* базисный вектор

$$\vec{\phi} = (a,\ b,\ c,\ d). \tag{39}$$

Наша задача заключается в нахождении значений компонент этих векторов $a$, $b$, $c$, $d$. В соответствии с определением *матричного* представления группы [см. формулы (5, 6)]:

$$\hat{g}\vec{\Phi} = \tilde{M}(g)\vec{\Phi}, \quad g \to M(g), \quad \forall g \in C_{4v}. \tag{40}$$

В рассматриваемом случае, для каждого НП $\Gamma_j$ базис $\vec{\Phi}$ состоит только *из одного вектора* типа (39).

Согласно таблице 2, матрицы генераторов $g_2$ и $g_5$ группы $G = C_{4v}$, для одномерных неприводимых представлений имеют следующий вид:

| | $g_2$ | $g_5$ |
|---|---|---|
| $\Gamma_1$ | 1 | 1 |
| $\Gamma_2$ | 1 | $-1$ |
| $\Gamma_3$ | $-1$ | 1 |
| $\Gamma_4$ | $-1$ | $-1$ |

1) Из уравнений (40) для НП $\Gamma_1$ имеем $\hat{g}_2\vec{\phi} = 1 \cdot \vec{\phi}$, $\hat{g}_5\vec{\phi} = 1 \cdot \vec{g}$, что приводит к следующим соотношениям:

$\hat{g}_2\vec{\phi} = \vec{\phi}(a,\ b,\ c,\ d) = (b,\ c,\ d,\ a) = (a,\ b,\ c,\ d),$

$\hat{g}_5\vec{\phi} = \vec{\phi}(a,\ b,\ c,\ d) = (b,\ a,\ d,\ c) = (a,\ b,\ c,\ d).$

Первое из этих соотношений даёт $d = a = b = c$, т.е. $\vec{\phi} = (a,\ a,\ a,\ a)$. Очевидно, что этот вектор удовлетворяет и второму уравнению, $\hat{g}_5\vec{\phi} = \vec{\phi}$.

Таким образом $\vec{\phi}[\Gamma_1] = (a,\ a,\ a,\ a)$.

Построенный базисный вектор завит только от одного произвольного параметра $a$. Это означает, что НП $\Gamma_1$ входит в перестановочное представление $\Gamma$

только один раз. Заметим, что в случае необходимости мы всегда можем нормировать $\vec{\Phi}[\Gamma_1]$ и другие, получаемые ниже базисные векторы на единицу.

2) Аналогичным образом, имеем для НП $\Gamma_2$: $\hat{g}_2\vec{\phi} = 1 \cdot \vec{\phi}, \quad \hat{g}_5\vec{\phi} = -1 \cdot \vec{\phi}$, откуда находим $\hat{g}_2\vec{\phi} = (b,\ c,\ d,\ a) = (a,\ b,\ c,\ d)$. Это есть наше старое уравнение для базисного вектора представления $\Gamma_1$ и, следовательно, его решение имеет вид $\vec{\phi} = (a,\ a,\ a,\ a)$. Теперь, однако, этот вектор необходимо подставить в уравнение $\hat{g}_5\vec{\phi} = -\vec{\phi}$, в результате чего получим $(a,\ a,\ a,\ a) = -(a,\ a,\ a,\ a)$. Откуда $a = 0$.

Таким образом, вектор $\vec{\phi}[\Gamma_2] = 0$. Это означает, что НП $\Gamma_2$ *не входит* в состав перестановочного представления $\Gamma$.

3) Аналогично, для НП $\Gamma_3$ находим $\hat{g}_2\vec{\phi} = -1 \cdot \vec{\phi}$, $\hat{g}_5\vec{\phi} = 1 \cdot \vec{\phi}$. Тогда из второго уравнения следует, $\hat{g}_5\vec{\phi} = (b,\ a,\ d,\ c) = (a,\ b,\ c,\ d)$ и, стало быть, $a = b$, $c = d$. Таким образом, уравнению $\hat{g}_5\vec{\phi} = 1 \cdot \vec{\phi}$ удовлетворяет вектор $\phi = (a,\ a,\ c,\ c)$, который зависит от двух произвольных постоянных $a$ и $c$.

С другой стороны, из первого уравнения $\hat{g}_2\vec{\phi} = -1 \cdot \vec{\phi}$ имеем $\hat{g}_2\vec{\phi} = (b,\ c,\ d,\ a) = -(a,\ b,\ c,\ d)$, откуда с учётом уже найденных значений $b = a$, $d = c$ получим: $\vec{\phi} = (a,\ -a,\ a, -a)$.

Сравнивая полученные нами результаты для вектора $\vec{\phi}$, приходим к выводу, что $a = 0$ и, следовательно, $\vec{\phi}[\Gamma_3] = 0$.

4. Ищем $\vec{\phi}[\Gamma_4]$ из уравнений $\hat{g}_2\vec{\phi} = -1 \cdot \vec{\phi}, \quad \hat{g}_5\vec{\phi} = -1 \cdot \vec{\phi}$. Нами уже было найдено, что из уравнения $\hat{g}_2\vec{\phi} = -1 \cdot \vec{\phi}$ следует $\vec{\phi} = (a,\ -a,\ a,\ -a)$. Подстановка этого вектора во второе уравнение, $\hat{g}_5\vec{\phi} = -1 \cdot \vec{\phi}$, даёт тождество $(-a,\ a,\ -a,\ a) = (-a,\ a,\ -a,\ a)$. Таким образом, $\vec{\phi}$ удовлетворяет не только первому, но и второму уравнению. Итак, $\vec{\phi}[\Gamma_4] = (a,\ -a,\ a,\ -a)$. Как и в случае $\vec{\phi}[\Gamma_1]$ мы видим, что вектор $\vec{\phi}[\Gamma_4]$ зависит только от *одного* произвольного параметра $a$, а это означает, что НП $\Gamma_4$ входит в состав перестановочного представления $\Gamma$ *один* раз.

5. Теперь найдём базис двумерного НП $\Gamma_5$ группы $G = C_{4v}$. В силу его двумерности нам необходимо построить *два* базисных вектора $\vec{\phi}$ и $\vec{\psi}$. Их объединение $\vec{\Phi} = \left\{ \begin{array}{c} \vec{\phi} \\ \vec{\psi} \end{array} \right\}$ образует базис двумерного инвариантного подпространства, которое само по себе является несущим пространством двумерного НП $\Gamma_5$.

В силу определения представления $\Gamma_5$ имеем
$\hat{g}_2 \left\{ \begin{array}{c} \vec{\phi} \\ \vec{\psi} \end{array} \right\} = \tilde{M}(g_2) \left\{ \begin{array}{c} \vec{\phi} \\ \vec{\psi} \end{array} \right\}$, $\hat{g}_5 \left\{ \begin{array}{c} \vec{\phi} \\ \vec{\psi} \end{array} \right\} = \tilde{M}(g_5) \left\{ \begin{array}{c} \vec{\phi} \\ \vec{\psi} \end{array} \right\}$.

Из таблицы 2 находим, что $\tilde{M}(g_2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ и $\tilde{M}(g_5) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$.

Тогда имеем: $\hat{g}_2 \left\{ \begin{array}{c} \vec{\phi} \\ \vec{\psi} \end{array} \right\} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{array}{c} \vec{\phi} \\ \vec{\psi} \end{array} \right\}$, $\hat{g}_5 \left\{ \begin{array}{c} \vec{\phi} \\ \vec{\psi} \end{array} \right\} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \left\{ \begin{array}{c} \vec{\phi} \\ \vec{\psi} \end{array} \right\}$, откуда следует

$$\begin{cases} \hat{g}_2\vec{\phi} = \vec{\psi}, \\ \hat{g}_2\vec{\psi} = -\phi. \end{cases} \tag{41}$$

$$\begin{cases} \hat{g}_5\vec{\phi} = -\vec{\phi}, \\ \hat{g}_5\vec{\psi} = \psi. \end{cases} \tag{42}$$

Таким образом, мы получили систему 4-х уравнений относительно двух неизвестных векторов $\vec{\phi} = (a,\ b,\ c,\ d)$ и $\vec{\psi} = (x,\ y,\ z,\ t)$. Из этих уравнений нам необходимо найти восемь неизвестных величин $a$, $b$, $c$, $d$ и $x$, $y$, $z$, $t$.

Решение системы (41, 42) удобно начать с последних двух уравнений, поскольку они связывают компоненты только одного и того же базисного вектора.

Из $\hat{g}_5\vec{\phi} = -\vec{\phi}$ имеем $\hat{g}_5\vec{\phi} = (b,\ a,\ d,\ c) = -(a,\ b,\ c,\ d)$, откуда $b = -a$, $d = -c$ и, таким образом,

$$\vec{\phi} = (a,\ -a,\ c,\ -c). \tag{43}$$

Аналогичным образом для второго базисного вектора $\vec{\psi}$ получим $\hat{g}_5\vec{\psi} = (y,\ x,\ t,\ z) = (x,\ y,\ z,\ t)$. Отсюда, $x = y,\ \ z = t$ и, следовательно,

$$\vec{\psi} = (x,\ x,\ z,\ z). \tag{44}$$

Теперь обратимся к уравнениям (41). Из уравнения $\hat{g}_2\vec{\phi} = \vec{\psi}$ получим *связь* между компонентами векторов $\vec{\phi}$ и $\vec{\psi}$, в силу чего окончательно имеем:

$$\vec{\phi} = (a,\ -a,\ -a,\ a), \quad \vec{\psi} = (a,\ a,\ -a,\ -a). \tag{45}$$

Легко проверить, что вектора $\phi$ и $\psi$ удовлетворяют также и уравнению $\hat{g}_2\vec{\psi} = -\vec{\phi}$.

Таким образом, базис $\vec{\Phi}[\Gamma_5] = \left\{ \begin{array}{c} \vec{\phi} \\ \vec{\psi} \end{array} \right\}$ состоит из двух векторов, которые зависят от *общего* для них произвольного параметра $a$. Это значит, что НП $\Gamma_5$ входит в перестановочное представление $\Gamma$ группы $G = C_{4v}$ *только один раз.*

В результате проведённых вычислений мы снова приходим к полученной ранее схеме разложения представления $\Gamma$ на неприводимые представления:

$$\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5. \tag{46}$$

Но теперь нами получен более сильный результат! Фактически мы нашли ту матрицу, которая, действуя на базис четырёхмерного несущего пространства представления $\Gamma$, приводит к расщеплению этого пространства на *неприводимые* подпространства. Столбцы этой унитарной матрицы $S$ являются нормированными векторами всех тех НП, которые согласно формуле (46) входят в состав представления $\Gamma$:

$$S = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \end{pmatrix}. \tag{47}$$

*Задание.* Проверить, что столбцы матрицы $S$ суть ортонормированные векторы, а стало быть матрицы $S$ является унитарной (в нашем случае действительных представлений она является ортогональной).

Прямым вычислением можно проверить, что унитарное преобразование $S^{+}\Gamma S$ приводит к явному виду разложения перестановочного представления $\Gamma$ на неприводимые представления:

$$S^{+}\Gamma S = \Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5.$$

Для этого достаточно выполнить вышеуказанное унитарное преобразования только для матриц генераторов представления $\Gamma$, то есть для матриц $M_2[\Gamma] = M(g_2)$ и $M_5[\Gamma] = M(g_5)$.

*Задание.* Проверить, что в результате преобразования $S^{+}\Gamma S$ с матрицей (47) получим

$$S^{+}M_2[\Gamma]S = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ и } S^{+}M_5[\Gamma]S = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Таким образом, обе матрицы генераторов группы $C_{4v}$, $M(g_2)$ и $M(g_5)$, после унитарного преобразования $S^{+}\Gamma S$ перестановочного представления $\Gamma$ представляют собой *прямые суммы* матриц, соответствующих элементам $g_2$ и $g_5$ в трёх неприводимых представлениях ($\Gamma_1$, $\Gamma_4$ и $\Gamma_5$) этой группы.

## 4.4 Разложение механического представления для квадратной молекулы на неприводимые представления группы $C_{4v}$

Обратимся теперь к механическому представлению для молекулы, изображённой на рисунке 1. Будем рассматривать колебания атомов 1, 2, 3, 4 только в плоскости $x$, $y$ нашей молекулы (плоские колебания). Атом, находящийся в центре молекулы будем считать неподвижным, в силу чего его вклад в механическое представление и в базисы неприводимых представлений можно не рассматривать. Введение центрального атома связано с тем, что все известные нам плоские квадратные молекулы таковой имеют. Более того, можно показать, что этот атом, по крайней мере, для парных потенциалов взаимодействия Леннарда-Джонса и Морзе, обеспечивает *устойчивость* квадратной конфигурации. Каждый из четырёх «подвижных» атомов имеет две степени свободы, которые соответствуют его отклонениям из положения равновесия в $x$ и $y$ направлениях. Таким образом, состояние рассматриваемой молекулы в колебательном состоянии в любой фиксированный момент времени можно описать восьмимерным конфигурационным вектором $\vec{X} = (\vec{r_1}\ |\vec{r_2}\ |\vec{r_3}\ |\vec{r_4}) = (x_1, y_1|x_2, y_2|x_3, y_3|x_4, y_4)$.

Здесь $\vec{r_i}$ вектор с компонентами $x_i,\ y_i$. Таким образом атомам молекулы присваивается двумерная *векторная* характеристика.

Каждому элементу симметрии $g \in G = C_{4v}$ можно сопоставить индуцированный оператор $\hat{g}$, который действует в восьмимерном пространстве всех возможных атомных смещений. Действие элемента симметрии на $i$-ый атом, смещенный из своего положения равновесия $\vec{R_i}$ на вектор $\vec{r_i}$ можно представить в виде

$$g(\vec{R_i} + \vec{r_i}) = g\vec{R_i} + g\vec{r_i}.$$

В силу этого под действием элемента $g \in G = C_{4v}$ происходит некоторая перестановка атомов (с которой мы уже имели дело при построении перестановочного представления) вместе с сопоставленными им двумерными векторами $\vec{r_i}$ и при этом элемент $g$ одновременно действует и на вектора смещения $\vec{r_i}$. Например, под действием элемента $g_5$ происходит перестановка атомов $1 \leftrightarrow 2$, $3 \leftrightarrow 4$, и преобразование «прикреплённых» к ним векторов $\vec{r_i}$ в соответствии с определением этого элемента симметрии $g_5(x, y) = (-x, y)$.

В результате имеем

$$\hat{g}_5\vec{X} = \hat{g}_5(x_1, y_1|x_2, y_2|x_3, y_3|x_4, y_4) = (-x_2, y_2| - x_1, y_1| - x_4, y_4| - x_3, y_3).$$

Последнее выражение можно получить в результате действия на конфигурационный вектор $\vec{X}$ восьмимерной матрицы

$$M(g_5) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Аналогичным образом можно сопоставить всем элементам $g \in G = C_{4v}$ некоторые восьмимерные матрицы, которые в своей совокупности порождают восьмимерное *механическое* представление $\Gamma$ рассматриваемой группы.

*Задание.* Построить механическое представление $\Gamma$ группы $C_{4v}$ для изображенной на рис. 1 квадратной молекулы и найти характер $\vec{\chi}[\Gamma]$ этого представления.

*Ответ*: $\vec{\chi}[\Gamma] = (8, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$.

*Замечание к заданию.* При вычислении характера механического представления $\vec{\chi}[\Gamma]$ следует учесть, что ненулевые его компоненты могут быть следами только тех матриц, у которых на диагонали есть хотя бы некоторые ненулевые элементы. С другой стороны, такие матрицы могут соответствовать только тем элементам $g \in G$, в результате действия которых не изменяется равновесное положение хотя бы одного атома. В группе $G = C_{4v}$ такими элементами являются только «диагональные» плоскости отражения, т.е. $g_6$ и $g_8$. Именно поэтому в характере перестановочного представления (см. формулу (37)) этим элементам отвечают ненулевые следы матриц $M(g_6)$ и $M(g_8)$. Однако, в случае механического представления действие $g_6$ и $g_8$ на двумерный вектор $\vec{r} = (x, y)$ приводит к перестановке координат $x$ и $y$, в результате чего ни один элемент матриц $M(g_6)$ и $M(g_8)$ не находится на их диагоналях. Таким образом, следы этих матриц равны нулю. В результате вышесказанного вклад в $\vec{\chi}[\Gamma]$ в нашем случае даёт только единичный элемент $g_1$ группы $G = C_{4v}$ и мы получим $\vec{\chi}[\Gamma] = (8, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$.

*Задание.* Воспользовавшись таблицей характеров НП группы $C_{4v}$ и формулой (32) найти схему типа (38) разложения механического представления на неприводимые представления $\Gamma_j$.

*Задание.* Аналогично тому, как это было сделано в разделе 6.3, построить базисные вектора неприводимых представлений группы $C_{4v}$ в восьмимерном пространстве всех атомных смещений.

*Примечание к заданию.* Очевидно, что при этом необходимо решать те же самые уравнения, которые использовались при построении базисных векторов в разделе 6.3, но теперь базисные векторы определены не в 4-х мерном, а в 8-ми мерном пространстве.

Тогда легко проверить, что $N[\Gamma_1] = N[\Gamma_2] = N[\Gamma_3] = N[\Gamma_4] = 1$, а $N[\Gamma_5] = 2$. Этот факт свидетельствует о том, что механическое представление $\Gamma$ группы $C_{4v}$ является *регулярным представлением* этой группы. Действительно, в регулярное представление группы должны входить *все* неприводимые представления данной группы, причём каждое из них входит столько раз, *какова его размерность*.

*Задание.* С помощью построенных в предыдущем задании базисных векторов сконструировать матрицу $S$ того унитарного преобразования, которое приводит к явному виду разложения механического представления $\Gamma$ на неприводимые представления группы $C_{4v}$.

# 5 Теорема Вигнера

## 5.1 О применении теоремы Вигнера в квантовой механике

В квантовой механике теорема Вигнера приводит к классификации квантовых состояний по неприводимым представлениям группы симметрии гамильтониана, а в классической теории малых колебаний (в рамках гармонического приближения) — к аналогичной классификации нормальных колебаний (нормальных мод). Рассмотрим сначала первый случай.

Пусть имеется квантовая система, которая описывается одночастичным стационарным уравнением Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{48}$$

где оператор $\hat{H}$ является суммой операторов кинетической энергии $\hat{T}$ и потенциальной энергии $\hat{V}(\vec{r})$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(\vec{r}). \tag{49}$$

Здесь $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Big(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\Big)$.

Пусть $G$ является пространственной группой симметрии рассматриваемого гамильтониана. Очевидно, что оператор кинетической энергии инвариантен относительно всех возможных трансляционных и поворотных элементов симметрии. Поэтому группа симметрии гамильтониана определяется не симметрией оператора $\hat{T}$, а симметрией потенциальной энергии $V(\vec{r})$ [напомним, что действие оператора $\hat{V}(\vec{r})$ представляет собой умножение произвольной функции на функцию $V(\vec{r})$]. С учётом определения индуцированного оператора, имеем $\hat{g}\hat{H} \equiv \hat{H}(g^{-1}\vec{r})$. Но по условию, группа $G$ является группой симметрии оператора $\hat{H}$, в силу чего $\hat{g}\hat{H} = \hat{H}, \quad g \in G$.

Тогда для произвольной функции $\psi(\vec{r})$ имеем

$$\hat{g}\hat{H}\psi(\vec{r}) = (\hat{g}\hat{H})(\hat{g}\psi(\vec{r})) = \hat{H}\hat{g}\psi(\vec{r}).$$

Поскольку это соотношение выполняется для произвольной функции $\psi(\vec{r})$, оператор $\hat{g}$, индуцированный любым элементом $g \in G$, коммутирует с оператором гамильтона $\hat{g}\hat{H} = \hat{H}\hat{g}$.

Действуя оператором $\hat{g}$ на уравнение Шредингера (48) получим:

$\hat{g}(\hat{H}\hat{\Psi}) = E\hat{g}\Psi, \quad \hat{H}(\hat{g}\hat{\Psi}) = E(\hat{g}\Psi).$

Отсюда видно, что функция $\Psi'(\vec{r}) = \hat{g}\Psi(\vec{r}) \equiv \Psi(g^{-1}\vec{r})$, также является решением уравнения Шредингера и при этом она отвечает тому же самому значению энергии $E$, что и функция $\Psi(\vec{r})$.

В частном случае эта новая функция $[\Psi'(\vec{r})]$ может совпадать со старой функцией $\Psi(\vec{r})$. Однако, в общем случае, это не так, поскольку уровни энергии могут быть *вырожденными* (вспомним, например, трёхкратно вырожденные $p$ уровни атома водорода). Если данный уровень является $m$ кратно вырожденным, то ему соответствуют $m$ линейно независимых волновых функции $\Psi_1(\vec{r})$, $\Psi_2(\vec{r})$, ..., $\Psi_m(\vec{r})$, которые образуют базис $m$-мерного инвариантного подпространства $L_m$ всех возможных решений уравнения Шредингера.

В свою очередь, это значит, что в пространстве $L_m$ реализуется некоторое представление $\Gamma[G]$ группы $G$, поскольку действуя оператором $\hat{g}$ на любую из этих функций, мы получим определённую линейную комбинацию всех других базисных функций $\Psi_1(\vec{r})$, $\Psi_2(\vec{r})$, ..., $\Psi_m(\vec{r})$ (см. формулу (4)).

Как правило, каждому уровню энергии соответствует некоторое *неприводимое* представление. Действительно, всем базисным волновым функциям одного НП отвечает одно и то же значение энергии в силу инвариантности уравнения Шредингера относительно группы симметрии $G$. Совпадение собственных значений (уровней энергии), которые соответствуют *разным* НП является случайным событием и, следовательно, реализуется крайне редко. Более того, обычно можно утверждать, что такое совпадение связано с наличием некоторой дополнительной, неучтенной нами симметрии рассматриваемой системы, то есть с существованием группы симметрии $G'$, объемлющей группу $G$ $(G' > G)$. Существование вышеуказанного дополнительного вырождения может быть обусловлено инвариантностью динамических уравнений относительно оператора *обращения времени.* В особых случая оно может быть связано с некоторой «скрытой» симметрией (её часто называют *динамической* симметрией). Например, дополнительное вырождение имеет место для тех случаев, когда потенциальная энергия $V(\vec{r})$ представляет собой кулоновский потенциал или потенциал гармонического осциллятора).

## 5.2 Малые колебания молекулярных структур

При описании *малых* колебаний, т.е. колебаний с малыми амплитудами, атомов различных молекул обычно используется модель материальных точек, взаимодействие между которыми задаётся некоторыми *парными потенциалами* (например, потенциалами Леннарда-Джонса, Морзе и т.д.). Разумеется, при больших амплитудах колебаний такую простую модель вряд ли можно считать достаточно адекватной, поскольку она игнорирует поляризацию электронных оболочек колеблющихся атомов.

Более того, теория малых колебаний молекул строится на основе *гармонического приближения* (см. [5], [6]). Это приближение означает, что полную потенциальную энергию молекулы раскладывают в многомерный ряд Тейлора и отбрасывают все члены разложения, начиная с членов третьего порядка (они называются ангармоническими). Теперь для каждой степени свободы, которые мы обозначаем через $x_i(t)$ (для $N$-атомной молекулы $i = 1..3N$), можно написать классическое уравнение движения Ньютона

$$m_i \ddot{x}_i = -\frac{\partial U}{\partial x_i}, \quad i = 1..3N. \tag{50}$$

Здесь $U = U(x_1, x_2, \ldots, x_{3N})$ — есть потенциальная энергия рассматриваемой молекулы, а динамические переменные $x_i(t)$ представляют собой отклонения атомов из своих положений равновесия. Очевидно, что в гармоническом приближении уравнения (50) представляют собой *линейные* дифференциальные уравнения с *постоянными* коэффициентами.

В гармоническом приближении уравнения (50) можно переписать в форме

$$\ddot{\vec{X}}(t) = \hat{K}\vec{X}(t), \tag{51}$$

где вектор $\vec{X}(t) = \{x_1(t), x_2(t), \ldots, x_{3N}(t)\}$ определяет набор смещений всех атомов, а $K = ||K_{ij}||$ — есть «матрица силовых постоянных». Эта матрица состоит из вторых смешанных производных от потенциальной энергии $U(x)$, вычисленных при равновесных положениях атомов, то есть в точке $\vec{X} = \{0, 0, \ldots, 0\}$ $3N$-мерного векторного пространства всех возможных атомных смещений:

$$K_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}\bigg|_{\vec{X}=0}, \quad i, j = 1..3N. \tag{52}$$

Метод решения линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами хорошо известен — он заключается в следующем. Будем искать *частное* решение уравнений (51) в виде *нормальной моды*:

$$\vec{X}(t) = \vec{a}e^{i\omega t}, \tag{53}$$

где $\vec{a} = \{a_1, a_2, ..., a_{3N}\}$ независящий от времени амплитудный вектор, а $\omega$ — частота колебаний. Таким образом, нормальная мода представляет собой некоторый динамический режим, в котором все частицы совершают колебания с одной и той же частотой $\omega$, но, вообще говоря, разными амплитудами.

В результате подстановки выражения (53) в систему уравнений (51), $m$-ое уравнение этой системы приобретает вид:

$$-\omega^2 a_m e^{i\omega t} = \sum_{j=1}^{3N} K_{mj} a_j e^{i\omega t} \qquad (54)$$

и допускает сокращение на временной множитель $e^{i\omega t}$. В результате, зависимость от времени полностью пропадает и вместо системы дифференциальных уравнений (51) мы получаем хорошо известную из курса линейной алгебры задачу на собственные значения и собственные векторы матрицы $K$:

$$K\vec{a} = -\omega^2 \vec{a}. \qquad (55)$$

Заметим, что матрица силовых постоянных $K$, в силу её определения (52), является *симметричной*. Поскольку размерность этой матрицы равна $3N$, она имеет $3N$ собственных значений $\omega_j$ и столько же соответствующих им собственных векторов $\vec{a_j}$, то есть мы можем построить $3N$ нормальных мод

$$\vec{X}_j(t) = \vec{a}_j e^{i\omega_j t}, \qquad j = 1..3N, \qquad (56)$$

которые являются точными решениями системы дифференциальных уравнений (51). Заметим, что для того, чтобы такое решение существовало, необходимо, чтобы динамические уравнения (50) были *линейными* уравнениями, причём с *постоянными* коэффициентами (в противном случае при подстановке в них выражения (53) временной множитель $e^{i\omega t}$ не сокращается). В силу этого, нормальные моды (56) являются точными решениями уравнений (50) только в гармоническом приближении.

Общее решение системы (51) можно построить как линейную комбинацию нормальных мод (56). В случае отсутствия вырождения, т.е. когда все собственные частоты $\omega_j$ являются *разными*, коэффициенты такой линейной комбинации будут постоянными величинами. Если же собственная частота $\omega_j$ является

$n$-кратно вырожденной, соответствующий ей член вышеуказанной линейной комбинации имеет вид полинома степени $n-1$ от времени. (В связи с этим, заметим, что случай вырожденных частот является существенным при рассмотрении теоремы Вигнера).

## 5.3 О применении теоремы Вигнера для классификации нормальных колебаний механических систем

Теперь мы можем рассмотреть теорему Вигнера в той форме, в которой она используется для классификации нормальных колебаний (нормальных мод) в теории малых колебаний молекул и кристаллов.

Выше в разделе 5.1. мы убедились в том, что индуцированные операторы $\hat{g}$, соответствующие всем элементам симметрии $g$ группы $G$, коммутируют с оператором потенциальной энергии $V(\vec{r})$. Аналогичным образом, можно доказать, что все матрицы механического представления $\Gamma[G]$ коммутируют с матрицей силовых постоянных, которая, согласно формуле (52) определяется вторыми смешанными производными от потенциальной энергии $V(\vec{r})$:

$$M(g)K = KM(g), \quad \forall g \in G. \tag{57}$$

Это утверждение является отправным пунктом доказательства теоремы Вигнера.

Первая лемма Шура определяет структуру матрицы, которая коммутирует со всеми матрицами *неприводимого* представления данной группы $G$. В отличие от этого, теорема Вигнера устанавливает структуру матрицы, которая коммутирует со всеми матрицами *приводимого* представления группы. Доказательство этой теоремы основано на применении лемм Шура и приводит к следующему результату (см. [12]).

Матрица $K$, удовлетворяющая коммутационному соотношению (57), может быть приведена (с помощью выбора соответствующего базиса несущего пространства приводимого представления $\Gamma[G]$) к блочно-диагональной форме, каждый блок $K_j$ которой отвечает соответствующему НП $\Gamma_j[G]$ и имеет размерность $m_j \cdot n_j$. Здесь $n_j$ — размерность НП $\Gamma_j[G]$, а $m_j$ — кратность его вхождения в механическое представление $\Gamma[G]$. Более того, блок $K_j$ имеет вполне определённую структуру — он состоит из подблоков, пропорциональных $n_j$-мерной единичной матрице $I_{n_j}$, которые повторяются $m_j$ раз вдоль строк и столбцов этого блока.

Полагая $m_j = m$, $n_j = n$, структуру блока $K_j$ можно представить следующим образом:

$$K_j = \begin{pmatrix} \mu_{11}I_n & \mu_{12}I_n & \dots & \mu_{1m}I_n \\ \mu_{21}I_n & \mu_{22}I_n & \dots & \mu_{2m}I_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mu_{m1}I_n & \mu_{m2}I_n & \dots & \mu_{mm}I_n \end{pmatrix}. \tag{58}$$

Например, если данное НП $\Gamma_j[G]$ входит в механическое представление $\Gamma[G]$ $m = 2$ раз и имеет размерность $n = 3$, то структура *шестимерного* блока $K_j$ будет иметь следующий вид

$$K_j = \begin{pmatrix} \mu_{11}I & \mu_{12}I \\ \mu_{12}I & \mu_{22}I \end{pmatrix}, \tag{59}$$

где $I$ — трёхмерная единичная матрица

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{60}$$

В формуле (59) мы уже учли, что матрица $K$, а следовательно, и все её блоки $K_j$ являются *симметричными матрицами.*

Согласно формуле (55) нахождение нормальных мод (то есть частот $\omega_j$ и соответствующих им стационарных векторов, которые определяют амплитуды и направления колебаний отдельных атомов) сводится к задаче на собственные значения матрицы силовых постоянных $K$. Существуют достаточно эффективные численные методы решения этой задачи, основанные на идее приведения матрицы $K$ к диагональному виду (см, например, [3]). Однако, для построения матрицы $K$ необходимо знать явные выражения для межатомных взаимодействий в молекуле или кристалле. Такие взаимодействия могут быть или неизвестными или найденными весьма приближённо. В силу этого теорема Вигнера приобретает особое значение. Действительно, построение блочно-диагональной структуры, с блоками соответствующими отдельным неприводимым представлениям, осуществляется с помощью только теоретико-групповых методов. Для применения последних необходимо знание симметрии и структуры молекулы (расположения атомов в её равновесной конфигурации), но *не требуется* никакой информации о силах межатомных взаимодействий. В результате приведения матрицы $K$ к вышеуказанной блочно-диагональной форме, задача диагонализации этой матрицы сводится к *независимой диагонализации* её отдельных блоков $K_j$, соответствующих индивидуальным НП $\Gamma_j[G]$. Каждый из них, как уже говорилось, имеет размерность $n_j \cdot m_j$, но в силу особой структуры (58) этих блоков, процедура их диагонализации сводится лишь к диагонализации квадратной матрицы размерности $m_j$ (напомним, что $m_j$ представляет собой кратность вхождения данного НП в механическое представление группы $G$). Действительно, если выписать задачу на собственные значения матрицы $K_j$, то легко понять, что соответствующая система уравнений ($K_j\vec{\xi} = \lambda\vec{\xi}$) распадается на $n_j$ *независимых*, причём *одинаковых* подсистем, размерность которых равна $m_j$.

*Задание.* Убедиться, что в случае (59) достаточно привести к диагональному виду лишь двумерную матрицу

$$\mu = \begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{12} & \mu_{22} \end{pmatrix}. \tag{61}$$

Заметим, что входящие в блоки $K_j$ коэффициенты типа $\mu_{il}$ из формулы (58) уже *зависят* от сил межатомных взаимодействий. Таким образом, задачу диагонализации большой ($3N$-мерной матрицы) $K$ можно решить в два этапа:

**Этап 1.**

Используя информацию о симметрии и структуре данной системы осуществить переход к *симметрическим координатам*, то есть построить на атомных смещениях базисные векторы всех неприводимых представлений, которые входят в механическое представление $\Gamma[G]$ группы $G$.

**Этап 2.**

Диагонализовать матрицы $M_j$ типа (61), которые отвечают отдельным НП и имеют размерность $m_j$, равную кратности вхождения этого НП в механическое представление группы симметрии $G$.

В результате задача о нахождении всех нормальных колебаний (нормальных мод) резко упрощается и, более того, мы фактически получаем их классификацию по НП $\Gamma_j[G]$ группы симметрии $G$.

Осталось только установить связь между формулировкой теоремы Вигнера для квантовых систем и для случая малых колебаний классических систем материальных точек. В первом случае речь шла о классификации уровней энергии гамильтониана. При этом имеется в виду, что соответствующая матрица гамильтона *уже приведена* к диагональному виду. Если при решении задачи о нормальных модах классической системы выполнить оба указанных выше этапа решения, мы опять-таки получим *полностью диагональную* матрицу, на диагонали которой стоят квадраты собственных частот, сгруппированные по отдельным НП $\Gamma_j[G]$ группы симметрии исследуемой системы материальных точек.

Более того, видно, что каждому вхождению НП $\Gamma_j[G]$ в состав механического представления $\Gamma[G]$ отвечает набор $n_j$ *одинаковых* частот (кратность вырождения совпадает с размерностью НП $\Gamma_j[G]$). При этом разным вхождениям этого НП в представление $\Gamma[G]$ соответствует, вообще говоря, разные (!) наборы $n_j$-кратно вырожденных частот $\omega_j$.

Например, в рассмотренном выше случае $m_j = 2$, $n_j = 3$ видно, что при диагонализации двумерной матрицы (61) мы получим *два разных* её собственных значения (разумеется, если $\mu_{12} \neq 0$). Таким образом, и в «квантовой», и в «классической» формулировке теорема Вигнера утверждает, что собственные значения гамильтониана (частоты нормальных мод) классифицируются по отдельным НП группы их симметрии. Фактически это связано с тем, что в обоих случаях соответствующие уравнения являются *линейными.* Действительно, таковыми являются и уравнение Шредингера, представляющее собой уравнение в частных производных, и система обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка (51), описывающая динамику механической системы в гармоническом приближении.

С другой стороны, уравнение Шредингера (48) считается *точным*, а уравнения (51) являются лишь приближёнными. В связи с этим возникает вопрос, можно ли использовать теоретико-групповые методы в теории не малых колебаний, а колебаний с большими амплитудами, для которых уже нельзя использовать гармоническое приближение. Эта проблема была решена в серии работ [7–9], где предложена концепция *бушей нелинейных нормальных мод* и развиты теоретико-групповые методы их построения. Каждый буш является некоторым точным решением *нелинейных* уравнений (50) и представляет собой гамильтонову систему меньшей размерности по сравнению с размерностью исходной системы. Буши мод бывают разной размерности, в частности, они могут быть одномерными, двумерными, трёхмерными и т.д. Их существование обусловлено некоторыми жёсткими *правилами отбора* для передачи возбуждения между нелинейными нормальными модами разной симметрии [8]. Полный комплект мод, входящих в данный буш, сохраняется, а их амплитуды эволюционируют во времени, демонстрируя передачу возбуждения между этими модами.

Общая теория бушей мод с доказательствами теорем об их структуре изложена в [7], а теоретико-групповой метод, позволяющий существенным образом упростить исследование их устойчивости был развит в [10]. Последний метод позволяет *расщепить* вариационную систему, возникающую при стандартном исследовании *линейной* устойчивости динамических режимов, на независимые подсистемы существенно меньшей размерности. При этом также используется теорема Вигнера.

# Список литературы


[1] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. — М.: Наука, 1972.

[2] Дж.Эллиот, П. Добер. Симметрия в физике, т. 1. — М.: Мир, 1983.

[3] Г.М. Чечин, М.Ю.Зехцер. Собственные значения и собственные векторы матриц. Часть 1. — Методические указания — РГУ, 2006.

[4] О. В. Ковалёв. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления фёдоровских групп. М.: Наука, 1986; О.В. Ковалёв. Неприводимые представления пространственных групп. Изд-во АН УССР, Киев, 1961.

[5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая механика. — М.: Наука,1988.

[6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — М.: Наука, 1989.

[7] G.M.Chechin, V.P.Sakhnenko. Interactions between normal modes in nonlinear dynamical systems with discrete symmetry. Exact results. Physica D, v.117, 1-4, pp.43-76, 1998.

[8] В.П.Сахненко, Г.М.Чечин. Симметрийные правила отбора в нелинейной динамике атомных систем. ДАН, т.330, N3, стр.308-310, 1993.

[9] В.П.Сахненко, Г.М.Чечин. Кусты мод и нормальные колебания для нелинейных динамических систем с дискретной симметрией. ДАН, т.338, стр. 42-45, 1994.

[10] G.M. Chechin, K.G. Zhukov, Stability analysis of dynamical regimes in nonlinear systems with discrete symmetries // Physical Review E. v. 73. P. 036216, 2006.

[11] G.M.Chechin. Computers and group-theoretical methods for studying structural phase transitions. Comput. Math. Applic. ,v.16, pp. 255-278 (1989).

[12] М. И. Петрашень, Е. А. Трифонов, Применения теории групп в квантовой механике — М.: УРСС, 2000.