Лекция 1. Точечные группы, теория представлений и расщепление уровней

Описание: в этой лекции будет кратко рассказано, что такое группа, приведены примеры групп, встречающихся в физике и химии. Затем используя теорию представлений, мы получим расщепление d-орбиталей в кристаллическом поле.

0. О чём этот миникурс, или откуда берутся группы в физике и химии

Основное место возникновения групп - симметрии, будь то явные симметрии реальных объектов, или же перестановки индексов в уравнениях. Как бы то ни было, наличие таких групп позволяет делать некоторые выводы о тех объектах, с которыми мы сталкиваемся. Цель данного курса - дать его слушателям представление о том, как физики и химики могут использовать аппарат теории групп, и получать большое количество данных, не проводя никаких экспериментов.

1. Операции симметрии для многогранников

Операция симметрии - отображение, переводящее многогранник (или другой объект) в себя.

Пример 1. Тождественное отображение (для всех), отражение относительно плоскости или точки (для центросимметричных фигур), ось симметрии.

Пример 2. Рассмотрим правильный n-угольник M на плоскости, тогда заметим, что в качестве операции симметрии выступают отражения в плоскости и повороты, если n - чётное, то присутствует центр симметрии.

Позже мы опишем эту группу математически.

2. Краткий экскурс в теорию групп

Определение 3. *Множество G с бинарной операцией умножения, сопоставляющая паре элементов x, $y \in G$ третий элемент $x\,y$ в G, называемый их произведением, назвается группой, если выполнены следующие свойства:*

1. *умножение ассоциативно,*
2. *существует 1,*
3. *существует обратный элемент x^{-1}.*

Замечание 4. Группа перестановок с операцией композиции, вышеприведённая группа симметрией (с операцией композиции), группа матриц (со сложением), группа невырожденных матриц (с умножением) и т.д. и т.п.

Заметка 5. Нам понадобятся различные факты:

1. Определитель ортогональных матриц равен ± 1.

2. Теорема о гомоморфизме групп.

Другим важным примером группы является группа движений евклидова пространства (векторное пространство со скалярным произведением). *Движением (изометрией)* евклидова пространства называется отображение Φ: $E \to E$, сохраняющее расстояние между любыми векторами. Движение Φ называется *собственным*, если таким является φ. Собственные движения образуют подгруппу.

Имеет место важная классифицирующая

Теорема 6. *Преобразование Φ евклидова пространства E является движением тогда и только тогда, когда существуют ортогональный оператор φ и вектор $\boldsymbol{f}$, что $\Phi(x) = \varphi(x) + \boldsymbol{f}$ для всех $x \in E$.*

Доказательство. (набросок)

1. В одну сторону это очевидно (любой сдвиг есть движение).

2. Произведение двух движений - движение.

3. Любое движение является произведением сдвига и другого движения, сохраняющего неподвижной некоторую точку. Это второе движение - аффиноe с ортогональной линейной частью.

4. Определим ортогональную часть движения g следующим образом: $G\boldsymbol{x} = \overrightarrow{Ag(A+\boldsymbol{x})}$, где $g(A) = A$. □

Пример 7. Вновь вернёмся к нашему примеру с правильным многоугольником. Укажем явный вид элементов из этой группы. Положим

$$a = \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{n} & -\sin\frac{2\pi}{n} \\ \sin\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} \end{pmatrix}, b = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Заметим, что матрица a является матрицей поворота на угол $\frac{2\pi}{n}$ вокруг начала координат, а матрица b - матрицей зеркального отражения относительно оси $0X$. Покажем, что D_n состоит из элементов:

$$1, a, a^2, ..., a^{n-1}, b, ba, ..., ba^{n-1}.$$

Т.е. порядок D_n равен $2n$, кроме того $a^n = 1, (ba^2) = 1$.

Заметим, что при любых действиях симметрии на месте остаётся центр n-угольника, тогда по приведённой теореме - каждый элемент является ортогональным оператором. Если оператор собственный, то он совпадает с элементом $\begin{pmatrix} \cos\frac{2k\pi}{n} & -\sin\frac{2k\pi}{n} \\ \sin\frac{2k\pi}{n} & \cos\frac{2k\pi}{n} \end{pmatrix}$, если же оператор несобственный, то $b\varphi$ имеет определитель 1, т.е. $b\varphi = a^k$ для некоторого k, домножая на b слева, получим, что $\varphi = ba^k$.

Если рассматривать все движения трёхмерного пространства, сохраняющие плоский правильный многоугольник, то добавится ещё операция отражения относительно плоскости, это будет группа D_{nh}.

Определение 8. *Группа G является прямым произведением подгрупп G_1, ..., G_n, если выполняются следующие условия:*

1. *каждая подгруппа G_i нормальна в G,*

2. *каждый элемент $g \in G$ имеет единственное представление в виде произведения $g = g_1 g_2 \cdots g_n$, где $g_i \in G_i$.*

Можно определять, как множество с произведением

$$(g_1, ..., g_n) \cdot (h_1, ..., h_n) = (g_1h_1, ..., g_nh_n).$$

Определение 9. *Пусть в группе G заданы две подгруппы H и N, причём подгруппа H нормальна в G и каждый элемент G однозначно представляется в виде произведения $g = nh$. В этом случае говорят, что группа G представляется в виде полупрямого произведения $G = N \leftthreetimes H$.*

Пример 10. Рассмотрим группу S_4. Подгруппа S_3 – перестановок, сохраняющих на месте число 4, не является нормальной в S_4. Тогда возьмём S_3 в качестве H, а в качестве группы N – группу Клейна V_4. Тогда легко заметить, что $S_4 = V_4 \leftthreetimes S_3$.

3. Группы симметрий молекул

В химии важным объёктом являются молекулы. По-простому, молекула - набор атомов, соединённых химической связью, не имеющая заряда и являющаяся наименьшей частицей химического вещества. Группы симметрий “жёстких” молекул и молекулярных фрагментов совпадают с группами симметрий конечных геометрических фигур. Группы симметрий геометрических фигур называются *точечными группами*.

Пример 11. Группа симметрий тетраэдра T. Пронумеруем вершины тетраэдра числами 1, 2, 3, 4. Каждое движение $f \in \mathrm{Sym}(T)$ переставляет вершины, т.е. задаёт некоторую перестановку. Как известно, любая перестановка является произведением транспозиций. Можно каждой транспозиции сопоставить элемент симметрии. Например, транспозиции (1, 2) соответствует отражение относительно плоскости, содержащей ребро $\{3, 4\}$ и середину ребра $\{1, 2\}$.

Точечные группы и их операции симметрии играют важнейшую роль в химии и физике, для обозначения групп существует две основные системы Шёнфлиса и Германа-Могена.

Основные операции симметрии:

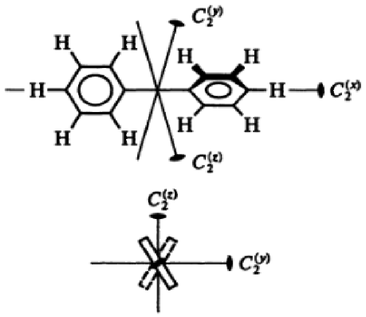
1. поворот на угол $\frac{2\pi}{n}k$,
2. зеркульно-поворотная ось S_n (композиция поворота на угол $\frac{2\pi}{n}$ вокруг выбранной оси с отражением в плоскости, перпендикулярной этой оси и проходящей через начало координат,
3. плоскость зеркального отражения σ,
4. центр инверсии i.

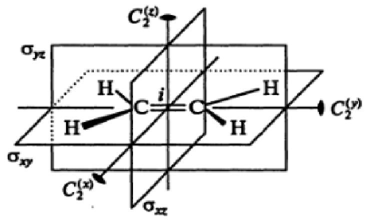
Из уже упомянутого выше разложения ортогональных операторов в блочно-диагональный вид других операций симметрии не бывает. Теперь наша задача на конкретных примерах увидеть, какие точечные группы бывают и, как это в дальнейшем влияет на свойства молекул.

Для удобства будем разделять плоскости на три типа, используя для них следующие обозначения: σ_v обозначает плоскость, содержащую ось наибольшей симметрии, σ_h – плоскость, перпендикулярную оси наибольшей симметрии, σ_d – вертикальная плоскость, делящая пополам угол между осями второго порядка, перпендикулярными оси наивысшей симметрии (*диагональная*).

Кратко классифицируем все точечные группы:

- низшая категория симметрии. Точечные группы составленные из элементов второго порядка. Таких групп - 7 $(C_2, C_i, C_s, C_{2h}, C_{2v}, D_2, D_{2h})$,





C_2H_4 (D_{2h})

- средняя категория симметрии. К этой категории относятся группы с одной поворотной или зеркально-поворотной осью порядка выше 2. Эти группы можно разделить на семь семейств: $C_n, S_n, C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh}, D_{nd}$.

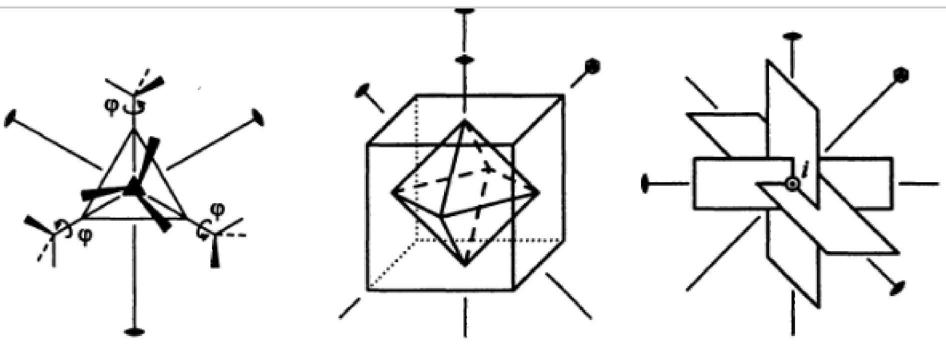
  Замечание 12. Очевидно, что группы семейства C_{nh} являются прямыми произведениями вида $C_n \times C_s$.

  Выше мы разбирали группы диэдра (группу симметрий плоского правильного n-угольника). Группы C_{nv} и D_n изоморфны этой группе[1].

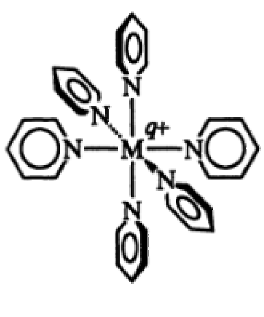
  Группы семейства D_{nd} можно получить из групп D_n или C_{nv}, если добавить вертикальную плоскость σ_d или ось второго порядка, проходящую перпендикулярно главной оси посередине между соседними плоскостями.

- высшая категория симметрии. К этой категории относятся 7 групп (T, T_h, T_d, O, O_h, I, I_h), в каждой из которых имеются более одной оси третьего порядка, пересекающихся в одной точке.

  Группа T_h получается из группы T добавлением центра инверсии, группа T_d – плоскостей σ_d.



а *б* *в*



1. На самом деле, как можно заметить, $C_{nv} = C_n \rtimes C_s$ и $D_n = C_n \rtimes C_2$.

Замечание 13. Группа T_d изоморфна (также как и группа O) группе перестановок S_4. При этом группа чётных перестановок изоморфна T.

Помимо вышеперечисленных конечных групп молекулы могут иметь больше элементов симметрии. В частности, линейные молекулы (все атомы которых располагаются на одной линии). Это группы $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$.

4. Основы теории представлений конечных групп

Коротко сформулируем основные определения и утверждения, которые нам понадобятся для изучения веществ.

Определение 14. *Левым смежным классом gH группы G по подгруппе H называют множество элементов $\{gh, h\in H\}$.*

Теорема 15. *(Лагранж) Пусть H - подгруппа конечной группы G. Тогда $|G|=|H|n$, где n - число смежных классов группы G по подгруппе H.*

Два элемента x, y группы G *сопряжены*, если существует такой элемент в группе G, что $x=gyg^{-1}$. Множество всех взаимно сопряжённых элементов называется *классом сопряжённых элементов*.

Пример 16. Группа диэдра D_n при чётном $n=2m$ имеет следующие классы сопряжённых элементов:

$$\{1\}, \{a, a^{n-1}\}, ..., \{a^{m-1}, a^{m+1}\}, a^m, \{b, ba^2, ..., ba^{2m-2}\}, \{ba, ..., ba^{2m-1}\},$$

при этом элементы класса $\{b,\ ba^2,\ ...,\ ba^{2m-2}\}$ – отвечают зеркальным отражениям относительно прямых, которые соединяют противоположные вершины n-угольника, а $\{ba,\ ...,\ ba^{2m-1}\}$ – отражениями относительно прямых, соединяющих середины противоположных сторон.

При нечётном $n = 2m + 1$ можно заметить, что отдельными классами сопряжённости являются $\{1\}, \{a, a^{n-1}\}, ..., \{a^m, a^{m+1}\}, \{b, ba, ..., ba^{2m}\}$.

Пусть V – вещественное или комплексное векторное пространство, тогда для заданной группы G её *представлением* в пространстве V называется гомоморфизм групп $\rho: G\to \mathrm{GL}(V)$. Размерностью представления ρ называется размерность пространства V.

Эквивалентными называют два представления ρ: $G\to\mathrm{GL}(V)$ и τ: $G\to\mathrm{GL}(W)$, такие что существует изоморфизм векторных пространств $\xi: V\to W$, обладающий свойством:

$$\xi[\rho_g(v)] = \tau_g[\xi(v)],$$

для всех $g\in G, v\in V$.

Замечание 17. Любое конечномерное комплексное представление конечной группы G эквивалентно унитарному представлению. Чтобы заметить это – надо записать в V скалярное произведение $[x, y] = \frac{1}{|G|}\sum_{g\in G} (\rho_g x, \rho_g y)$.

Важную роль в теории представлений конечных групп играет *регулярное* представление группы G. Рассмотрим векторное пространство с базисом из всех элементов G. Положим $\rho_g(e_h) = e_{gh}$ для любого элемента $g \in G$. Размерность этого представления, очевидно, совпадает с порядком группы G.

Теорема 18. *(Машке). Любое конечномерное представление конечной группы вполне приводимо, т.е. раскладывается в прямую сумму неприводимых представлений.*

Доказательство. (набросок)

В силу утверждения выше будем рассматривать только ортогональные (унитарные) представления. Далее утверждение доказывается по индукции. Для этого выберем в V инвариантное подпространство W наименьшей ненулевой размерности, тогда $V = W \oplus W^{\perp}$, где $W^{\perp}$ – также инвариантно относительно всех операторов ρ_g. Далее применяем предположение индукции. $\square$