

Застосування теорії симетрії у фізиці

Андрій Жугаєвич (<http://zhugayevych.me>)

28 липня 2022 р.

1	Симетрія фізичних тензорів	1
1.1	Приклад: симетричний тензор другого рангу	2
1.2	Приклад: тензор пружних модулів	3
1.3	Приклад: оптична активність	4
2	Просторова симетрія у класичній механіці	5
2.1	Малі коливання	5
3	Симетрія у квантовій механіці	5
3.1	Теорія збурень	6
3.2	Правила відбору	6
3.3	Метод ЛКАО	7
4	Симетрія багаточастинкових систем	8
4.1	Симетрія молекул	8

§1. Симетрія фізичних тензорів

Нагадаємо, що (псевдо)тензором рангу k називається такий об'єкт A , що $\sum_{i_1 \dots i_k} A_{i_1 \dots i_k} x_{i_1} \dots x_{i_k}$ – (псевдо)скаляр. При перетворенні системи координат $x_i = \sum_j T_{ij} x'_j$, тензор перетворюється за формулою $A'_{i_1 \dots i_k} = \sum_{j_1 \dots j_k} T_{i_1 j_1} \dots T_{i_k j_k} A_{j_1 \dots j_k}$, а для псевдотензора правий вираз слід домножити на $\text{sgn}(\det T)$. Отож, якщо координати перетворюються по представленню V групи симетрії, то тензор k -го рангу перетворюється по прямому добутку представлень $V \times \dots \times V = V^k$.

Всі фізичні величини є тензорами або псевдотензорами по відношенню до групи $O(3)$. Приклади:

- скаляри: маса, заряд, температура, тощо;
- псевдоскаляри: хіральність, обертання площини поляризації світла;
- вектори: координата, швидкість і імпульс, напруженість електричного поля;
- псевдовектори: кутова швидкість і момент імпульсу, момент сили, напруженість магнітного поля;
- тензори 2-го порядку: момент інерції, тензори діелектричної і магнітної проникності;
- тензори 3-го порядку: п'єзоелектричний тензор, тензор електрооптичних коефіцієнтів;
- тензори 4-го порядку: тензор пружних модулів/сталей, тензор електрострикції/фотопружності.

Додаткова симетрія фізичних тензорів при перестановці індексів з'являється за рахунок загальнофізичного варіаційного принципу, який полягає в тому, що всі рівняння можна одержати варіюванням певної скалярної форми, побудованої на цьому тензорі. Наприклад, термодинамічний потенціал Гібса для деформованої речовини в електричному полі має вигляд

$$\Phi = - \sum_i P_i^0 E_i - \frac{1}{8\pi} \sum_{ij} \left(\varepsilon_{ij} + \sum_k r_{ijk}^{(1)} E_k + \sum_{kl} r_{ijkl}^{(2)} E_k E_l \right) E_i E_j - \sum_{ikl} \gamma_{i,kl} E_i \sigma_{kl} - \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \beta_{ij,kl} E_i E_j \sigma_{kl} - \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \mu_{ij,kl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} + \dots$$

де E – напруженість поля, σ – симетричний тензор механічних напружень, ε – діелектричний тензор, μ – тензор пружних сталей. В цій формулі наявність спонтанної поляризації P^0 описує піроелектричний ефект, тензори $r^{(1,2)}$ описують, відповідно, лінійний (ефект Покельса) і квадратичний (ефект Керра) електрооптичні ефекти, тензор γ описує п'єзоелектричні ефекти, тензор β – явища електрострикції і фотопружності. Очевидно, по всіх індексах, які згортаються симетрично, повинна бути симетрія. В даному

випадку діелектричний тензор симетричний, п'єзоелектричний тензор симетричний по останній парі індексів, тензор пружних сталих симетричний по першій та другій парам індексів, а також по перестановці цих пар, тензор $r^{(2)}$ абсолютно симетричний тощо.

У фізиці симетричні тензори другого порядку описують векторами з розширеною кількістю індексів, позначуваних грецькими буквами:

α	1	2	3	4	5	6
ij	xx	yy	zz	yz	zx	xy

При цьому розширена матриця переходу матиме компоненти

$$\left(\begin{array}{c|c} t_{ii,jj} = t_{ij}^2 & t_{ii,jk} = 2t_{ij}t_{ik} \\ \hline t_{ij,kk} = t_{ik}t_{jk} & t_{ij,kl} = t_{ik}t_{jl} + t_{il}t_{jk} \end{array} \right)$$

Зокрема, для повороту $R_z(\alpha)$ матимемо

$$T = \begin{pmatrix} \cos^2 \alpha & \sin^2 \alpha & 0 & 0 & 0 & -2 \sin \alpha \cos \alpha \\ \sin^2 \alpha & \cos^2 \alpha & 0 & 0 & 0 & 2 \sin \alpha \cos \alpha \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ \sin \alpha \cos \alpha & -\sin \alpha \cos \alpha & 0 & 0 & 0 & \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha \end{pmatrix}$$

Для тензорів вищого порядку такі позначення використовують для кожної пари симетричних індексів.

Симетричні тензори перетворюються по симетризованому прямому добутку представлень, що позначають квадратними дужками, антисиметричні — по антисиметризованому, позначуваному фігурними дужками. Наприклад $\{V^4\}$ — для абсолютно кососиметричного тензора четвертого рангу, $[[V^2]^2]$ — для симетричного по першій та другій парам індексів, а також по перестановці цих пар, тензора четвертого рангу. Відмітимо, що компонента A_{i_1, \dots, i_k} абсолютно симетричного тензора перетворюється так, як і функція $x_{i_1} \dots x_{i_k}$. Також корисним є те, що представлення можна множити покомпонентно, тобто A_{ij} перетворюється як $\Gamma_i \times \Gamma_j$, де Γ_i — перетворення A_i .

Використання теорії представлень зводиться до наступного. Якщо G — група симетрії фізичної системи, а T — представлення, по якому перетворюється фізична величина A цієї системи, то, очевидно, $\forall g \in G T_g A = A$. Нехай U — унітарне перетворення, що проектує на незвідне представлення T^Γ ($U^+ T_g U = T_g^\Gamma$), тоді величина $A^\Gamma = U^+ A$ перетворюється оператором T^Γ , а отже вона ненульова тільки тоді, коли T^Γ — одиничне представлення. В цьому випадку величина A^Γ називається *інваріантом* фізичної величини A . Очевидно, кількість інваріантів, або те ж саме, що незалежних компонент дорівнює кількості одиничних представлень в розкладі T на незвідні. Вигляд величини A такий: $A = \sum_\nu U_\nu A^\Gamma_\nu$, де сума береться по всім проекторам на одиничні представлення. На практиці використання проекторів призводить до громіздких обчислень, тому слід використовувати евристичні міркування для відшукування інваріантів фізичної величини і з'ясування її структури.

Наведемо розклади деяких тензорних представлень на незвідні представлення групи обертань і кубічної групи:

симетричний 2-тензор	$[V^2]$	$D^0 + D^2$	$A_1 + E + F_2$
антисиметричний 2-тензор	$\{V^2\}$	D^1	F_1
один раз симетричний 3-тензор	$V \times [V^2]$	$2D^1 + D^2 + D^3$	$A_2 + E + 3F_1 + 2F_2$
двічі симетричний 4-тензор	$[[V^2]^2]$	$2D^0 + 2D^2 + D^4$	$3A_1 + 3E + F_1 + 3F_2$

Окремий клас об'єктів становлять мультипольні електричні і магнітні моменти. Електричний 2^l -польний момент описується представленням $D_{(-1)^l}^l$, а магнітний 2^l -польний момент — представленням $D_{(-1)^{l+1}}^l$.

1.1. Приклад: симетричний тензор другого рангу

Симетричний тензор другого порядку має 6 незалежних компонент, або 3 після приведення до головних осей, і перетворюється по представленню $[V^2]$. Головним інваріантом є його слід $\text{tr } \varepsilon = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$.

В ізотропному і кубічному випадках це єдиний інваріант, що видно з наступної таблиці, де вказано перетворення компонент тензора для кубічної і C_{2v} груп:

$A_1 + E$	$\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$	A_1, A_1, A_1
F_2	$\varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zx}, \varepsilon_{xy}$	B_2, B_1, A_2

Ця таблиця легко одержується з використанням вказаного вище правила про перетворення компонент симетричного тензора. Пригадавши сферичні функції другого порядку, розкладаємо представлення $A_1 + E$:

A_1	$\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$
E	$2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$

Отже, симетричний тензор другого порядку для систем з кубічною і C_{2v} симетрією має вигляд:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \varepsilon_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix}.$$

Для групи D_6 (і D_{6h}) маємо такий розклад:

A_1, A_1	$\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$
E_2	$\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{xy}$
E_1	$\varepsilon_{xy}, \varepsilon_{yz}$

1.2. Приклад: тензор пружних модулів

Вільна енергія пружного тіла має вигляд

$$F = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \lambda_{ijkl} u_{ij} u_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta} \lambda_{\alpha\beta} u_{\alpha} u_{\beta},$$

де тензор пружних модулів λ є двічі симетричним тензором типу $[[V^2]^2] = 2D^0 + 2D^2 + D^4$, а матриця ρ має такий блочний вигляд

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

В загальному випадку тензор λ має 21 незалежну компоненту, або 18 після належного вибору системи координат.

Щоб знайти, як перетворюються ці компоненти дією кубічної і C_{2v} груп, скористаємося з деякою обережністю правилом про перетворення функцій координат, врахувавши при цьому таке:

- компоненти xx, yy, zz перетворюються як $A_1 + E$, отже їх симетризовані комбінації перетворюються як $[(A_1 + E)^2] = 2(A_1 + E)$ (перші два рядки в таблиці);
- компоненти xy, yz, zx перетворюються як F_2 , отже їх симетризовані комбінації перетворюються як $[F_2^2] = A_1 + E + F_2$ (третій і четвертий рядки);
- залишилися два представлення $F_1 + F_2$ (останні два рядки).

Таким чином, виписуючи всі компоненти тензора λ , одержимо:

$A_1 + E$	$\lambda_{xxxx}, \lambda_{yyyy}, \lambda_{zzzz}$	A_1, A_1, A_1
$A_1 + E$	$\lambda_{yyzz}, \lambda_{zzxx}, \lambda_{xxyy}$	A_1, A_1, A_1
$A_1 + E$	$\lambda_{yzyz}, \lambda_{zxzx}, \lambda_{xyxy}$	A_1, A_1, A_1
F_2	$\lambda_{zxxy}, \lambda_{xyyz}, \lambda_{yzzx}$	B_2, B_1, A_2
F_2	$\lambda_{xxyz}, \lambda_{yyzx}, \lambda_{zzxy}$	B_2, B_1, A_2
$F_1 +$	$\lambda_{yzzz}, \lambda_{zxxx}, \lambda_{xyyy},$	B_2, B_1, A_2
$+F_2$	$\lambda_{yyyz}, \lambda_{zzzx}, \lambda_{xxxy},$	B_2, B_1, A_2

причому розклад представлень $A_1 + E$ такий же, як і для випадку 2-тензора. Отже, тензор пружних сталих для кубічної і C_{2v} груп має вигляд:

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_2 & 0 & 0 & 0 \\ & \lambda_1 & \lambda_2 & 0 & 0 & 0 \\ & & \lambda_1 & 0 & 0 & 0 \\ & & & \lambda_3 & 0 & 0 \\ & & & & \lambda_3 & 0 \\ & & & & & \lambda_3 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \lambda_{xxxx} & \lambda_{xxyy} & \lambda_{xxzz} & 0 & 0 & 0 \\ & \lambda_{yyyy} & \lambda_{yyzz} & 0 & 0 & 0 \\ & & \lambda_{zzzz} & 0 & 0 & 0 \\ & & & \lambda_{yzyz} & 0 & 0 \\ & & & & \lambda_{zxzx} & 0 \\ & & & & & \lambda_{xyxy} \end{pmatrix}$$

(симетричні елементи не вказуємо), де

$$3\lambda_1 = \lambda_{xxxx} + \lambda_{yyyy} + \lambda_{zzzz}, \quad 3\lambda_2 = \lambda_{yyzz} + \lambda_{zzxx} + \lambda_{xxyy}, \quad 3\lambda_3 = \lambda_{yzyz} + \lambda_{zxzx} + \lambda_{xyxy}.$$

Виписані інваріанти ортогональні, бо перетворюються по різним одиничним представленням. Зокрема, вільна енергія у випадку кубічної симетрії зведеться до

$$F = \frac{1}{2}\lambda_1(u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2) + \lambda_2(u_{xx}u_{yy} + u_{yy}u_{zz} + u_{zz}u_{xx}) + 2\lambda_3(u_{xy}^2 + u_{yz}^2 + u_{zx}^2),$$

для випадку ж симетрії C_{2v} модифікація цієї формули очевидна.

В ізотропному випадку є лише два інваріанти. Повертаючи кубічний тензор на будь-який “некубічний” кут навколо осі z , одержимо умову $\lambda_1 = \lambda_2 + 2\lambda_3$. Отже, тензор пружних модулів ізотропного можна записати таким чином:

$$\begin{pmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ & & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ & & & \mu & 0 & 0 \\ & & & & \mu & 0 \\ & & & & & \mu \end{pmatrix}.$$

Інваріанти λ і μ називаються коефіцієнтами Ламе. Вони неортогональні — ортогональними є модуль всебічного стиснення $K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$ і модуль зсуву μ (як це показати найпростішим способом??).

Розглянемо тепер групу D_6 (і D_{6h}). Розклавши $[[V^2]^2] = 5A_1 + B_1 + B_2 + 3E_1 + 4E_2$, шукаємо 5 інваріантів, базуючись на вище знайдених інваріантах 2-тензора:

A_1, A_1, A_1	$\lambda_{zzzz}, \lambda_{xxzz} + \lambda_{yyzz}, \lambda_{zxzx} + \lambda_{yzyz}$
$2A_1 + E_2$	$\lambda_{xxxx}, \lambda_{yyyy}, \lambda_{xxyy}, \lambda_{xyxy}$

Для виділення останніх двох скористаємося тим же прийомом, що ми використали для ізотропного середовища, в результаті чого одержимо

$$\begin{pmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & \lambda + 2\mu & \lambda_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & \lambda_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & \lambda_{44} & 0 & 0 \\ & & & & \lambda_{44} & 0 \\ & & & & & \mu \end{pmatrix}$$

(модулі λ і μ неортогональні).

1.3. Приклад: оптична активність

Діелектричний тензор кристалу має розклад

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{(0)} + i \sum_k \gamma_{ijk} n_k + \sum_{kl} \beta_{ijkl} n_k n_l,$$

де другий член описує оптичну активність середовища, а третій член – просторову дисперсію. Тензор γ перетворюється за представленням $\{V^2\} \times V$ і може бути представлений у вигляді $\gamma_{ijk} = \sum_l \epsilon_{ijl} g_{lk}$, де g – симетричний псевдотензор типу $D_u^0 + D_u^2$.

Приклад. Для групи C_{3v} маємо $V = A_1 + E \implies [V^2] = 2A_1 + 2E \implies [V^2]_u = 2A_2 + 2E$. Це представлення не містить A_1 , отже $g = 0$ за симетрією.

Приклад. Для групи C_{2v} маємо $V = A_1 + B_1 + B_2 \implies [V^2] = 3A_1 + A_2 + B_1 + B_2 \implies [V^2]_u = A_1 + 3A_2 + B_1 + B_2 \supset A_1$. Отже таке середовище може бути оптично активним.

Приклади оптично активних кристалів: SiO_2 (D_3), HgS (D_3), NaClO_3 (T).

§2. Просторова симетрія у класичній механіці

Використання просторової симетрії в класичній механіці достатньо прозоре. Це пов'язане з тим, що фізичні величини координата і імпульс, будучи векторами, належать до того ж простору, в якому діє група симетрії. Тому не виникає питання, як діють елементи групи на координату чи імпульс — так же само як і на сам простір.

Розглянемо одночастинкову задачу. Нехай G — група симетрії потенціальної енергії, тобто $\forall g \in G U(g\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})$ для всіх \mathbf{r} . Зауважимо, що оскільки група симетрії кінетичної енергії $IO(3)$, то G не ширша за останню. Тоді якщо $\mathbf{r}(t)$ — розв'язок рівнянь руху, то $g\mathbf{r}(t)$ — також буде розв'язком для $\forall g \in G$. Для неперервних груп це означає, що існує $\dim G$ інтегралів руху. Для дискретних груп твердження таке: всі розв'язки рівнянь руху можна розбити на класи по підгрупах групи G , які є симетрією траєкторій з даного класу. Взагалі кажучи, траєкторії можуть мати й вищу симетрію ніж симетрія потенціалу, але не вищу ніж симетрія потенціалу в околі траєкторії. Найпоширеніший приклад — точка спокою: потенціал може бути повністю асиметричний, але симетрія точки спокою — повна точкова група простору, проте й сам потенціал локально плоский в околі точки спокою, тобто його локальна симетрія описується повною точковою групою.

Приклад. Частинка в квадратному більярді. Симетрія потенціалу D_4 . Підгрупи: C_2 , C_4 , D_1 , D_2 . Найпростіші замкнені траєкторії мають симетрію D_2 або D_4 .

Приклад. Частинка у двовимірному потенціалі $U(x, y) = \frac{1}{4}x^4 - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{4}y^4 - \frac{1}{2}y^2$. Симетрія потенціалу D_4 . Підгрупи: C_2 , C_4 , D_1 , D_2 . Симетричні розв'язки: нестійка точка спокою $(0,0)$ і чотири стійких точки спокою, що утворюють орбіту точки $(1,0)$. Замкнені траєкторії навколо початку координат є повносиметричними, тобто їх група симетрій D_4 . Замкнені траєкторії навколо стійких точок мають симетрію D_1 . Замкнені траєкторії, які проходять через початок координат, мають симетрію D_2 .

Для багаточастинкової задачі використання просторової симетрії малозмістовне, оскільки група залишається такою ж як для одночастинкової. Єдине, де можна плідно використати просторову симетрію, це в теорії малих коливань.

2.1. Малі коливання

Вектори малих зміщень кожного атома молекули, будучи векторами, перетворюються по представленню V групи обертань. Тому задача про малі коливання зводиться до розкладу прямого добутку V^N , де N — число атомів. Неважко помітити, що ця задача еквівалентна знаходженню власних функцій методом ЛКАО на базі атомних p -орбіталей. Щоправда, треба ще виключити поступальний і обертальний рух молекули як цілого, які описуються відповідно векторним $V \equiv D_g^1$ і аксіальним $A \equiv D_u^1$ представленнями.

Кількість незалежних компонент тензора силових постійних визначається, очевидно, представленням $[(V^{3N})^2]$. Як і в ЛКАО замість декартових зручно брати внутрішні координати: довжини і кути зв'язків (див. [Вільсон60] для бензолу).

§3. Симетрія у квантовій механіці

У квантовій механіці фізичні величини координату і імпульс неможливо описати векторами нашого тривимірного простору, натомість їх можна представити операторами гільбертового простору станів квантовомеханічної системи (в цьому сенсі сама квантова механіка є представленням алгебри спостережуванних). Дія групи просторової симетрії G в просторі станів очевидна — якщо ми застосували перетворення g до молекули, то хвильова функція перетвореної молекули $\psi'(\mathbf{r}) = \psi(g^{-1}\mathbf{r})$. Оскільки гільбертів простір лінійний, то така операція задає лінійне перетворення $T_g\psi(\mathbf{r}) = \psi(g^{-1}\mathbf{r})$. Воно буде унітарним, бо хвильова функція $\psi(g^{-1}\mathbf{r})$ нормована. Це приклад індукованого представлення групи G у просторі функцій на \mathbb{R}^3 .

В силу симетрії, кожен оператор T_g комутує з гамільтоніаном, отже має спільний з гамільтоніаном базис власних функцій. В такому базисі представлення T_g розкладається так, що для кожного рівня енергії відповідна компонента представлення T_g є незвідною, бо в інакшому разі це означало би випадкове виродження рівнів енергії. Таким чином розв'язки стаціонарного рівняння Шредінгера класифікуються за власними (квантовими) числами груп операторів $\{T_g^\Gamma, g \in G\}$ незвідних представлень Γ групи симетрії гамільтоніану, або просто за незвідними представленнями. Для скінченних груп набори таких власних чисел, як і самі незвідні представлення, однозначно визначаються набором характеристик. Для неперервних груп, як і в класичній механіці, теорія представлень дає не лише класифікацію власних функцій гамільтоніану, але й дозволяє відокремити частину змінних і записати для цих змінних власні функції.

Приклад. Група власних обертань $SO(3)$. Скінченновимірні незвідні представлення групи $SO(3)$ нумеруються двома цілими квантовими числами $l = 0, \dots, \infty$ і $m = -l, \dots, l$. Оскільки група неперервна, то ми знаємо не лише симетрію власних функцій, але й всю кутову частину $Y_{lm}(\theta, \phi)$.

Приклад. Симетрія відносно інверсії. Рівняння на власні значення $\psi(-\mathbf{r}) = \lambda\psi(\mathbf{r})$ має лише два розв'язки $\lambda = \pm 1$. Отже хвильові функції стаціонарних станів можуть бути або симетричними, A_g , або антисиметричними, A_u (і не інакшими).

Приклад. Регулярне представлення. Нехай задана якась функція ψ . Побудуємо систему $|G|$ функцій ψ_g заданих рівністю $\psi_g(\mathbf{r}) = \psi(g^{-1}\mathbf{r})$. Використовуючи відому дію групи на ці функції: $T_g\psi_{g'}(\mathbf{r}) = T_g\psi(g'^{-1}\mathbf{r}) = \psi(g'^{-1}g^{-1}\mathbf{r}) \equiv \psi_{gg'}(\mathbf{r})$, можна визначити дію групи і в просторі, побудованому на базисі цих функцій. Якщо всі функції ψ_g різні, то таке представлення називається регулярним представленням. Якщо ж деякі співпадають, то ми матимемо підпредставлення регулярного представлення. За належного вибору функції ψ можна одержати всі незвідні представлення групи G .

3.1. Теорія збурень

Нехай збурення понижує симетрію молекули до групи H , яка, зрозуміло, є підгрупою групи симетрій незбуреної задачі. Тоді кожен рівень T може розщепитися таким чином, як представлення T розкладається на незвідні представлення групи H .

Зокрема, для молекули в однорідному електричному полі можливі варіанти пониження симетрії перелічуються типами орбіт (аналог позицій Уайкофа).

3.2. Правила відбору

Правила відбору для фізичної величини A , яка перетворюється за представленням T групи симетрій молекули, базуються на умові відмінності від нуля матричних елементів $\langle \psi_{T_1} | A_T | \psi_{T_2} \rangle$. Необхідною (але не достатньою) умовою відмінності останніх від нуля є умова

$$T_1 \times T \times T_2 \supset A_1$$

або еквівалентна їй умова

$$(T_1 \times T_2) \cap T \neq \emptyset.$$

Для матричних елементів між станами одного рівня енергії T_1 за умови інваріантності фізичної величини A відносно обернення часу (спряження хвильової функції) матимемо жорсткішу умову:

$$[T_1^2] \times T \supset A_1.$$

Для антисиметричної відносно обернення часу величини умова така:

$$\{T_1^2\} \times T \supset A_1.$$

Зауважимо, що якщо представлення T звідне, то правила відбору формулюються окремо для кожної незвідної компоненти.

Зокрема, правила відбору випромінювання і поглинання світла дозволяють перехід між рівнями $T_1 \leftrightarrow T_2$ в 2^L -польному наближенні лише за умови відмінності від нуля матричних елементів 2^L -польного моменту Q . Зокрема для електричного 2^L -польного моменту одержимо умову

$$T_1 \times D_{(-1)^L}^L \times T_2 \supset A_1.$$

Для магнітного моменту замість $D_{(-1)^l}^L$ слід підставити $D_{(-1)^{l+1}}^L$. Правила відбору комбінаційного (раманівського) розсіяння світла дозволяють перехід між рівнями $T_1 \leftrightarrow T_2$ в електричному дипольному наближенні лише за умови відмінності від нуля матричних елементів тензора поляризованості α :

$$T_1 \times [V^2] \times T_2 \supset A_1.$$

3.3. Метод ЛКАО

В методі лінійних комбінацій атомних орбіталей (ЛКАО) молекулярні орбіталі молекули шукаються у вигляді лінійних комбінацій орбіталей її складових атомів. Симетрія молекули накладає певні обмеження на можливий вигляд таких лінійних комбінацій: молекулярні орбіталі є базисними функціями незвідних представлень групи симетрій молекули (G). Відшукання цих функцій, очевидно, можна проводити окремо для кожної групи атомних орбіталей, що належать різним орбітам групи симетрії, складаючи потім співпадаючі представлення (знаходження ж коефіцієнтів такого складання виходить за рамки теорії симетрії). В найпростішому випадку це означає незалежність обчислень для кожної групи однакових атомів, а також окремо для атомних орбіталей з різними значеннями орбітального числа. Таким чином, методи теорії симетрії зводять розрахунок коефіцієнтів розкладу ЛКАО хвильової функції всієї молекули, до розрахунку для елементарного фрагменту молекули, тобто тієї мінімальної сукупності атомів, застосуванням до якої всіх елементів групи можна одержати цілу молекулу.

Конкретніше, нехай T_g – оператори, що задають представлення базисних функцій: $\varphi(g\mathbf{r}) = (T_g\varphi)(\mathbf{r})$, а $\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha}\varphi_{\alpha}(\mathbf{r})$, тоді

$$\psi(g^{-1}\mathbf{r}) = \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha}T_{\alpha\beta}(g^{-1})\varphi_{\beta}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\alpha\beta} \overline{T_{\beta\alpha}(g)}c_{\alpha}\varphi_{\beta}(\mathbf{r}).$$

Таким чином, якщо базис дійсний, то представлення групи можна перенести на коефіцієнти розкладу хвильової функції: $c' = T_g c$, $H' = T_g H T_g^+$, причому $H' = H$ за симетрією. Якщо $U = \{U^{\Gamma_1}, U^{\Gamma_2}, \dots\}$ унітарний оператор розкладу на незвідні, то матриця $U^+ H U$ має блочно-діагональний вид. Кожен блок є квадратною матрицею розміру $\nu_{\Gamma} \dim \Gamma$, де ν_{Γ} – кратність представлення Γ , причому ця матриця є декартовим добутком одиничної матриці розміру $\dim \Gamma$ і матриці \tilde{H}^{Γ} з елементами $\tilde{H}_{ij}^{\Gamma} = U_i^{\Gamma+} H U_j^{\Gamma}$. Таким чином стаціонарне рівняння Шредингера зводиться до розв'язку спектральних задач $\tilde{H}^{\Gamma} \tilde{c} = E \tilde{S}^{\Gamma} \tilde{c}$. Діагоналізувавши незвідні Гамільтоніани, $\tilde{T}^{\Gamma+} \tilde{H}^{\Gamma} \tilde{T}^{\Gamma} = E^{\Gamma}$, одержуємо енергії молекулярних орбіталей E_i^{Γ} і “підправлені” унітарні оператори розкладу $\tilde{U}_i^{\Gamma} = \sum_j U_j^{\Gamma} \tilde{T}_{ji}^{\Gamma}$, які є молекулярними орбіталями. Початковий Гамільтоніан можна записати у вигляді

$$H = \sum_{\Gamma} \sum_{i,j=1}^{\nu_{\Gamma}} \tilde{H}_{ij}^{\Gamma} U_i^{\Gamma} U_j^{\Gamma+} = \sum_{\Gamma} \sum_{i,j=1}^{\nu_{\Gamma}} E_i^{\Gamma} \tilde{U}_i^{\Gamma} \tilde{U}_i^{\Gamma+}.$$

Загальний оператор A недіагональний в Γ , тому при перетвореннях треба явно враховувати індекси лінійного простору Γ :

$$\tilde{A}_{\alpha,\beta}^{\Gamma} = U_{i\alpha}^{\Gamma+} A U_{j\beta}^{\Gamma}, \quad \alpha, \beta = \overline{1, \dim \Gamma}, \quad i, j = \overline{1, \nu_{\Gamma}}.$$

Середні значення оператора A у квантовому стані \tilde{U}_i^{Γ} визначаються матрицею $(a_i^{\Gamma})_{\alpha\beta} = \tilde{U}_{i\alpha}^{\Gamma+} A \tilde{U}_{i\beta}^{\Gamma}$ з точністю до унітарного перетворення у просторі Γ (середні значення стоять на діагоналі).

Індуковане представлення групи G на молекулярних орбіталях можна будувати двома шляхами. Перший спосіб тривіальний, але не оптимальний: якщо базис атомних орбіталей однаковий для всіх атомів орбіти, включаючи його орієнтацію, то $T = R \times D^l$, де R – індуковане представлення групи на даній орбіті, воно ж є індукованим представленням групи G в групі перестановок атомів орбіти, яка є підгрупою π -групи молекули. Другий спосіб неалгоритмізований, проте ефективний, оскільки залишає мінімально можливу кількість невизначених констант: замість стандартних атомних орбіталей треба брати гібридизовані таким чином, щоб кожна гібридизована орбіталь відповідала окремій орбіті, тоді невизначені коефіцієнти залишаються лише в гібридизації такої орбіталі.

Якщо ж обчислювати хвильову функцію не потрібно, то аналіз електронної структури молекули проводимо наступним чином. Обчислюємо характери регулярного представлення групи симетрій молекули для кожної орбіти за очевидним правилом: характер елемента симетрії дорівнює кількості атомів, які залишаються на місці при дії перетворення цієї симетрії: на осі власного обертання, в площині відбиття, в

центрах інверсії, інверсійних і дзеркальних осей (за виключенням $c_{2i} \equiv s_1 \equiv \sigma_h$). Розкладаючи на незвідні, одержимо повний набір молекулярних орбіталей, які аналізуємо за двома показниками: симетрія (група симетрії і псевдоорбітальні числа) і склад орбіталі (які орбіталі яких атомів входять, краще знаходити на базі гібридизованих орбіталей). Грунтуючись на такому аналізі, а також на очевидному факті, що більш зв'язуючі і симетричніші орбіталі мають нижчу енергію, розташовуємо рівні в правильному порядку і заповнюємо їх відповідно до повної кількості електронів молекули.

§4. Симетрія багаточастинкових систем

Багаточастинкова система має симетрію відносно перестановок просторових координат однакових частинок. Це так звана симетрична група π_N . Тому власні функції стаціонарного рівняння Шредінгера класифікуються за незвідними представленнями групи перестановок. Якщо ще врахувати спіни частинок в нерелятивістському наближенні, то в залежності від сумарного спіну системи за теоремою Паулі ми одержимо деякі обмеження на можливі представлення групи перестановок просторових координат. Зокрема, якщо спінова частина хвильової функції симетрична по парі спінових змінних, то просторова частина повинна бути антисиметричною по цій же парі просторових змінних, і навпаки.

Матричні елементи оператора взаємодії $W_{ijkl} = \iint \varphi_i(x)\varphi_k(x)W(x,y)\varphi_j(y)\varphi_l(y) dx dy$ перетворюються за симетризованим тензорним добутком представлень базисних функцій $[[\Gamma_1 \times \Gamma_2] \times [\Gamma_3 \times \Gamma_4]]$.

4.1. Симетрія молекул

Повна група симетрій молекули є прямим добутком таких груп:

- просторова симетрія молекули в цілому, $IO(3) = I \times SO(3) \times \mathbb{R}^3$;
- перестановки електронів, π_{N_e} ;
- перестановки тотожних ядер, $\pi = \prod_i \pi_{N_i}$, де індекс i нумерує різні сорти ядер.

Використання групи трансляцій тривіальне. Використання групи власних обертань вичерпується трьома випадками: сферично симетрична дзига, аксіально симетрична дзига і асиметрична дзига. Визначальною ж є так звана перестановочно-інверсійна (PI) група ядер $\pi \times I$. В адіабатичному наближенні рух електронів визначається при фіксованому положенні ядер, тому замість PI-групи використовується точкова група молекули, яка ізоморфна деякій підгрупі PI-групи.

Важливо також мати на увазі теорему Яна–Теллера: в основному стані молекула має симетрію A_1 .