Московский Государственный Университет
имени М.В.Ломоносова
Химический факультет

Кафедра физической химии

Утверждено
учебно-методической комиссией
кафедры физической химии

Б.И.Жилинский

МЕТОД НЕПРИВОДИМЫХ ТЕНЗОРНЫХ ОПЕРАТОРОВ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Часть I. Основы теории.

/Методическая разработка к спецкурсу/

Под общей редакцией
доцента Н.Ф.Степанова

Москва - 1981

Данная методическая разработка содержит изложение формализма неприводимых тензорных операторов и его приложения к задачам теоретической молекулярной спектроскопии. Цель методической разработки заключается в том, чтобы помочь слушателям курса овладеть основами теории, которая до сих пор не излагалась в учебной и монографической литературе, и облегчить знакомство с оригинальными работами.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ

При теоретическом описании молекулярных спектров используются два разных подхода, неэмпирический и модельный. Неэмпирический подход подразумевает прямое квантовомеханическое решение спектроскопической задачи и в настоящее время может использоваться только для относительно простых молекул в случаях спектров не очень высокого разрешения. Модельный подход основан на построении эффективных колебательно-вращательных операторов, зависящих от эмпирических параметров, определяемых по экспериментальным данным, и практически всегда применяется при интерпретации колебательно-вращательных спектров высокого разрешения. Наиболее трудным для рассмотрения при этом является случай высокосимметричных молекул. В то же время именно к простым высокосимметричным молекулам, таким как CH_4, SF_6 и т.д., в настоящее время наиболее широко применяются экспериментальные методы исследования спектров высокого разрешения, что вызвано прежде всего тем, что детальная информация о колебательно-вращательных уровнях подобных молекул необходима для более глубокого понимания процессов многоквантовых переходов под влиянием излучения, лазерного разделения изотопов и т.д.

Теоретическим аппаратом, используемым при описании спектров молекул типа сферического волчка, является формализм неприводимых тензорных операторов, который первоначально был развит для решения задач атомной и ядерной физики, а затем с успехом применен в теории электронных и колебательно-вращательных молекулярных спектров.

Основной проблемой при использовании модельных операторов для интерпретации и теоретического обсуждения колебательно-вращательных спектров является установление связи параметров эффективного гамильтониана с имеющими понятный физический смысл постоянными внутримолекулярного взаимодействия. Для установления этой связи обычно используют раз-

личные варианты теории возмущений, метод контактных преобразований и т.д. Однако до последнего времени не удавалось непосредственно использовать эти подходы в рамках формализма неприводимых тензорных операторов, что было связано с недостаточной технической разработкой формализма. В течение довольно длительного промежутка времени бытовало также мнение, что формализм неприводимых тензорных операторов может быть полезен только при модельном теоретическом описании спектров сферически симметричных молекул. Однако в последние годы много важных и простых результатов было получено при использовании данного формализма для молекул произвольных типов симметрии, и сейчас можно с уверенностью сказать, что формализм неприводимых тензорных операторов является аппаратом, необходимым для разнообразных теоретических исследований в молекулярной спектроскопии.

Целью данного курса лекций является построение формализма неприводимых тензорных операторов в такой степени, чтобы развиваемый метод мог быть использован как для качественного, так и для количественного описания молекулярных спектров. Данное пособие разделено на две части. Первая часть содержит основы теории. Во второй части собраны справочные формулы и таблицы вспомогательных коэффициентов, необходимые как для решения упражнений, так и для дальнейшей самостоятельной работы.

Общая схема изложения материала части I следующая. В §1 на примере построения колебательных координат симметрии вводятся тензорные операторы, неприводимые относительно точечной группы симметрии молекулы. Далее в §§ 2-6 напоминаются некоторые сведения из теории групп. Основными результатами здесь являются: введение коэффициентов векторного сложения / nГе -символов / для точечных групп и построение графического метода расчета сложных сумм коэффициентов векторного сложения. Развитый теоретико-групповой метод применен в §7 к исследованию преобразований некоммутирующих колебательных операторов. Следующие два параграфа посвящены решению проблемы однозначной классификации вращательных и колебательных операторов произвольных степеней. Установление такой классификации позволило в §10 перейти к обсуждению возможных вкладов в колебательно-вращательный гамильтониан и изложить принципы построения произвольных модельных операторов. В §11, 12 рассмотрен качественный подход к исследованию кластерной структуры спектров простых эффективных вращательных операторов. Вопросу о том, каким образом установить связь между эффективным вращательным оператором и исходным колебательно-вращательным гамильтонианом, посвящен §13, в котором построение эффективных операторов осуществлено с помощью операторной теории возмущений в рамках формализма неприводимых тензорных операторов.

Данный курс лекций читался автором в течение последних трех лет для дипломников и аспирантов, специализирующихся в области теоретической спектроскопии и квантовой химии. Излагаемый в лекциях материал в значительной степени основан на оригинальных работах автора /часть I, §§ 7, 11, 13; часть II, §§ 6, 8, 10-13 /. Направление работ, на которых базируется данный курс лекций, сформулировано во время моей работы в лаборатории профессора Мора-Бэйи, в связи с чем я не могу не выразить ему своей признательности.

§1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ РАССМОТРЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ.

Мы будем рассматривать колебательно-вращательную молекулярную задачу. Молекулы будут считаться жесткими, т.е. в качестве невозмущенной модели будет использоваться обычная модель: гармонический осциллятор – жесткий ротатор. Основное внимание будет уделяться правильному и полному учету симметрии задачи. Поэтому наибольший интерес представляют те молекулы, для которых статическая модель является высокосимметричной.

Для описания колебаний и вращений молекулы, состоящей из N атомов, необходимо ввести $3N-6$ колебательных переменных /в предположении, что статическая модель молекулы является нелинейной/ и три вращательных координаты – например, эйлеровы углы поворота системы координат, жестко связанной с молекулой. Наличие двух типов координат – вращательных и колебательных – приводит сразу же к двум типам волновых функций /колебательным и вращательным/ и к двум типам операторов.

Рассмотрение начнем с чисто колебательных операторов. Пусть $q_1, q_2, \ldots, q_{3N-6}$ – независимые колебательные координаты для N-атомной молекулы. Тогда оператор Гамильтона в общем случае задается в виде некоторой сложной функции от координат q_i и сопряженных им операторов импульсов p_i. Наиболее простой оператор Гамильтона, спектр которого все еще напоминает колебательную часть системы энергетических уровней молекулы, – это оператор для системы связанных гармонических осцилляторов. Как известно, заменой координат от системы связанных гармонических осцилляторов можно перейти к независимым гармоническим осцилляторам. Координаты q_i, приводящие в гармоническом приближении к системе невзаимодействующих колебаний чаще всего и используются в колебательных задачах. Координаты q_i можно расклассифицировать по симметрии, если статическая модель молекулы обладает некоторой группой симметрии G.

Задача.

Классификация молекулярных колебаний по симметрии.

Этапы решения задачи.

а/ Найти характер представления, реализуемого на $3N$ декартовых смещениях ядер от их положения равновесия. Удобно характер искать независимо для каждой из групп эквивалентных ядер.

б/ Разложить $3N$ мерное представление на неприводимые представления группы симметрии.

в/ Найти по каким неприводимым представлениям преобразуются трансляции и вращение молекулы как целого.

г/ Выделить из $3N$ мерного представления чисто колебательные типы симметрии.

Пример.

Молекула SF_6 /группа симметрии O_h /.

а/

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$	i	$6S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$6S_4$
F_6 :	18	0	-2	0	2	0	0	4	2	0
S :	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1

б/ $F_6: \; A_{1g} + E_g + F_{1g} + 2F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$

$S: \; F_{1u}$

в/ $T: F_{1u}$; $\quad R: F_{1g}$

г/ $\nu: \; A_{1g} + E_g + 2F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$.

Упражнение.

Провести классификацию по симметрии колебательных состояний иона $B_{12}H_{12}^{2-}$ симметрии I_h.

Всюду далее колебательные координаты будут считаться приведенными по симметрии. Мы будем использовать обозначения

$$(q_i)_\sigma^\Gamma ,$$

где i – номер колебательной моды – у всех колебательных координат, преобразующихся по одному многомерному представлению номер i один и тот же;

Γ, σ – неприводимое представление и его строка.

Пример.

Для молекулы SF_6 обычно принята нумерация:

$$(q_1)^{A_{1g}}; (q_2)_1^{E_g}, (q_2)_2^{E_g}; (q_3)_x^{F_{1u}}, (q_3)_y^{F_{1u}}, (q_3)_z^{F_{1u}};$$

$$(q_4)_x^{F_{1u}}, (q_4)_y^{F_{1u}}, (q_4)_z^{F_{1u}}; (q_5)_x^{F_{2g}}, (q_5)_y^{F_{2g}}, (q_5)_z^{F_{2g}};$$

$$(q_6)_x^{F_{2u}}, (q_6)_y^{F_{2u}}, (q_6)_z^{F_{2u}};$$

всего 15 колебательных координат.

Напомним, что задание типа симметрии еще не определяет однозначно колебательные координаты в общем случае. Явное выражение для координат симметрии через декартовы координаты или через естественные координаты зависит от следующих факторов.

А/ Конкретный выбор матриц представления для многомерных неприводимых представлений. Различный выбор матриц представления приведет к различным наборам координат, преобразующихся по одному многомерному неприводимому представлению.

Б/ Порядок нумерации эквивалентных атомов в статической модели молекулы. Изменение этого порядка может привести к модификации явных формул связи координат симметрии с естественными координатами.

В/ Наличие одной или нескольких колебательных координат одного типа симметрии. В случае существования нескольких координат одного типа, эти координаты определены только с точностью до произвольного линейного преобразования внутри подпространства координат одного типа симметрии.

Пример.

Молекула CH_4.

Принятая ориентация статической модели и нумерация атомов изображена на рис. 1.

Естественные колебательные координаты:

δr_i – изменения длин связей С – H_i ,

$\delta \alpha_{ij}$ – изменения углов между связями H_i – С – H_j .

Однозначный выбор матриц представления для группы T_d можно задать, определив матричные представления для генераторов группы – одного поворота S_4 и одного поворота C_3.

$$
\begin{array}{lcc}
 & S_4(z) & C_3(111) \\
E\begin{cases} 1 \\ 2 \end{cases} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3/4} \\ \sqrt{3/4} & -1/2 \end{pmatrix} \\
F_1\begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\
F_2\begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases} & \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}
\end{array}
$$

Матрицы представления для всех остальных операций симметрии могут быть получены из этих матриц и характеров одномерных представлений. Указанный выбор статической модели и матриц представления позволяет однозначно построить /разумеется с точностью до масштабного множителя/ колебательные координаты типов симметрии A_1 и E.

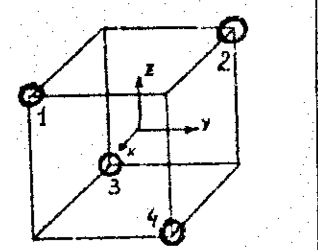


Рис.I. Статическая модель для молекулы CH_4.

$$(q_1)^{A_1} = \frac{1}{2}\left(\delta r_1 + \delta r_2 + \delta r_3 + \delta r_4\right),$$

$$(q_2)_1^{E} = \frac{1}{\sqrt{12}}\left(2\delta\alpha_{12} + 2\delta\alpha_{34} - \delta\alpha_{13} - \delta\alpha_{24} - \delta\alpha_{23} - \delta\alpha_{14}\right), \quad (1)$$

$$(q_2)_2^{E} = \frac{1}{2}\left(\delta\alpha_{13} + \delta\alpha_{24} - \delta\alpha_{23} - \delta\alpha_{14}\right).$$

В то же время колебательные координаты типа F_2 однозначно построить нельзя, т.к. имеется две колебательные моды F_2. Один из возможных выборов:

$$
\begin{aligned}
(q_3)_x^{F_2} &= \frac{1}{2}\left(\delta r_1 - \delta r_2 + \delta r_3 - \delta r_4\right),\\
(q_3)_y^{F_2} &= \frac{1}{2}\left(-\delta r_1 + \delta r_2 + \delta r_3 - \delta r_4\right),\\
(q_3)_z^{F_2} &= \frac{1}{2}\left(\delta r_1 + \delta r_2 - \delta r_3 - \delta r_4\right),\\
(q_4)_x^{F_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\delta\alpha_{13} - \delta\alpha_{24}\right),\\
(q_4)_y^{F_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\delta\alpha_{23} - \delta\alpha_{14}\right),\\
(q_4)_z^{F_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\delta\alpha_{12} - \delta\alpha_{34}\right).
\end{aligned}
\quad (2)
$$

Однако координаты вида

$$(q_3')_x^{F_2} = c_1 (q_3)_x^{F_2} + c_2 (q_4)_x^{F_2}, \quad \text{и т.д.},$$

также вполне можно использовать как набор независимых координат.

Наиболее удобный способ получения явных выражений для координат симметрии – использование проекционных операторов, определяемых для дискретных групп соотношением

$$P_{\sigma}^{\Gamma} = \frac{[\Gamma]}{o(G)} \sum_{R\in G} \mathcal{D}_{\sigma\sigma}^{\Gamma *}(R) \cdot R,$$

где $[\Gamma]$ – размерность представления Γ,
$o(G)$ – порядок группы G,
$\mathcal{D}_{\sigma\sigma}^{\Gamma}(R)$ – диагональный матричный элемент матрицы неприводимого представления типа Γ.

Заметим, что изменение нумерации атомов на рис.I привело бы к изменению ряда знаков в соотношениях (I) – (2).

Построение координат симметрии представляет собой пример построения тензорных операторов, неприводимых относительно группы G. Аналогично операторам координаты, сопряженные им операторы импульса также образуют неприводимые относительно G тензорные операторы.

Использование неприводимых тензорных операторов позволяет наиболее полно учитывать свойства симметрии молекулярной системы. Поэтому необходимо научиться работать с тензорными операторами, и прежде всего научиться образовывать более сложные операторы, используя в качестве элементарных неприводимых тензорных операторов $(q_i)^{\Gamma}_{\sigma}$ и $(p_i)^{\Gamma}_{\sigma}$.

Мы будем однако в дальнейшем строить колебательные операторы не из элементарных операторов координаты и импульса, а из их линейных комбинаций:

$$(a_j)^{\Gamma}_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ (q_j)^{\Gamma}_{\sigma} + i\,(p_j)^{\Gamma}_{\sigma} \right\},$$

$$(a_j^+)^{\Gamma}_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ (q_j)^{\Gamma}_{\sigma} - i\,(p_j)^{\Gamma}_{\sigma} \right\},$$

называемых операторами уничтожения и рождения соответственно. Легко видеть, что $(a_j)^{\Gamma}_{\sigma}$ и $(a_j^+)^{\Gamma}_{\sigma}$ являются неприводимыми тензорными операторами относительно группы G.

Под неприводимыми тензорными операторами будем как правило понимать всю совокупность компонент тензорного оператора, в отличие от отдельной компоненты тензорного оператора. Таким образом тензорный оператор является многокомпонентной величиной. Если в обозначениях у тензорного оператора отсутствует индекс строки σ – это означает, что тензорный оператор рассматривается как многокомпонентная величина.

Более сложные операторы мы можем образовать, если перейдем к произведениям неприводимых тензорных операторов. Такие произведения с необходимостью должны входить в оператор Гамильтона. Однако произведение компонент неприводимых тензорных операторов не является неприводимым тензорным оператором в общем случае.

Определим тензорное произведение двух неприводимых тензорных операторов

$$(a_1)^{\Gamma_1} \times (a_2)^{\Gamma_2}$$

как совокупность компонент вида $(a_1)^{\Gamma_1}_{\sigma_1} \cdot (a_2)^{\Gamma_2}_{\sigma_2}$ со всевозможными σ_1 и σ_2. Полученная совокупность операторов в общем случае образует приводимое представление группы G.

Для перехода к неприводимым операторам надо разложить

тензорное произведение неприводимых представлений на неприводимые представления. Такое разложение проводится с помощью коэффициентов векторного сложения /Клебша-Гордона/. Дальнейшее изложение теории коэффициентов векторного сложения может быть сделано для довольно общего случая групп симметрии, но здесь мы ограничимся так называемыми SR-группами /просто приводимыми/, для которых: а/ любое представление группы эквивалентно своему комплексно сопряженному; б/ в разложении прямого произведения двух неприводимых представлений на неприводимые каждое из неприводимых представлений встречается не более одного раза.

К SR-группам относятся группы C_{3v}, D_3, T_d, O, O_h, $SO(3)$ и т.д. Для этих групп теория коэффициентов векторного сложения очень близка к соответствующей теории для группы вращений. Перед дальнейшим изложением полезно будет напомнить некоторые сведения из теории представлений групп.

Литературные указания.

Общие замечания.

Предполагается, что слушатели знакомы с основами теории групп и основами теории колебательно-вращательных спектров. Основная литература, на которую будут неоднократно идти ссылки в течение всего курса – [1 – 4] /указана только литература на русском языке/.

К §1 см. §100 в учебнике [5]. Полная таблица типов симметрии колебательных координат для всех точечных групп высокой симметрии дана в статье [6] /см. перевод в книге [7] /. Детальное рассмотрение задачи построения координат симметрии для CH_4 проведено в работе [8].

§ 2. ОПЕРАЦИИ С ПРЕДСТАВЛЕНИЯМИ ГРУПП.

Набор функций $\psi_{\sigma}^{(\Gamma)}$ преобразуется по неприводимому представлению Γ, если для операции симметрии R,

$$P_R \psi(x) = \psi(R^{-1}x),$$

выполняется соотношение

$$P_R \psi_{\sigma}^{(\Gamma)} = \sum_{\sigma'} \psi_{\sigma'}^{(\Gamma)} D_{\sigma'\sigma}^{(\Gamma)}(R).$$

Аналогично для операторов имеем

$$P_R (a)_{\sigma}^{\Gamma} P_R^{-1} = \sum_{\sigma'} (a)_{\sigma'}^{\Gamma} D_{\sigma'\sigma}^{(\Gamma)}(R),$$

где $D_{\sigma'\sigma}^{(\Gamma)}(R)$ – матрица неприводимого представления Γ.

Если мы рассмотрим два набора функций $\psi_{\sigma_1}^{(\Gamma_1)}, \varphi_{\sigma_2}^{(\Gamma_2)}$ или операторов $(a_1)_{\sigma_1}^{\Gamma_1}, (a_2)_{\sigma_2}^{\Gamma_2}$, преобразующихся по неприводимому представлению группы G, то их прямое произведение преобразуется по представлению, являющемуся кронекеровским произведением представлений $D^{(\Gamma_1)}$ и $D^{(\Gamma_2)}$.

$$P_R\left(\psi_{\sigma_1}^{(\Gamma_1)} \varphi_{\sigma_2}^{(\Gamma_2)}\right) = \sum_{\sigma_1', \sigma_2'} \psi_{\sigma_1'}^{(\Gamma_1)} \varphi_{\sigma_2'}^{(\Gamma_2)} D_{\sigma_1'\sigma_1}^{(\Gamma_1)}(R)\, D_{\sigma_2'\sigma_2}^{(\Gamma_2)}(R)$$

$$= \sum_{\sigma_1', \sigma_2'} \psi_{\sigma_1'}^{(\Gamma_1)} \varphi_{\sigma_2'}^{(\Gamma_2)} D_{\sigma_1'\sigma_2'; \sigma_1\sigma_2}^{(\Gamma_1 \times \Gamma_2)}(R).$$

Характер такого произведения равен произведению характеров. Кронекеровское произведение представлений является вообще говоря приводимым.

Рассмотрим два набора функций или операторов, преобразующихся по одному и тому же неприводимому представлению /сами наборы независимы/. Исследуем более подробно как преобразуется их кронекеровское произведение

$$P_R\left(\psi_{\sigma_1}^{(\Gamma)} \varphi_{\sigma_2}^{(\Gamma)}\right) = \sum_{\sigma_1' \sigma_2'} \psi_{\sigma_1'}^{(\Gamma)} \varphi_{\sigma_2'}^{(\Gamma)} D_{\sigma_1'\sigma_1}^{(\Gamma)}(R)\, D_{\sigma_2'\sigma_2}^{(\Gamma)}(R).$$

Переставим индексы σ_1 и σ_2

$$P_R\left(\psi_{\sigma_2}^{(\Gamma)} \varphi_{\sigma_1}^{(\Gamma)}\right) = \sum_{\sigma_1' \sigma_2'} \psi_{\sigma_1'}^{(\Gamma)} \varphi_{\sigma_2'}^{(\Gamma)} D_{\sigma_1'\sigma_2}^{(\Gamma)}(R)\, D_{\sigma_2'\sigma_1}^{(\Gamma)}(R).$$

Теперь сложим и вычтем эти два равенства

$$P_R\left(\psi_{\sigma_1}^{(\Gamma)} \varphi_{\sigma_2}^{(\Gamma)} \pm \psi_{\sigma_2}^{(\Gamma)} \varphi_{\sigma_1}^{(\Gamma)}\right) =$$

$$= \sum_{\sigma_1' \sigma_2'} \psi_{\sigma_1'}^{(\Gamma)} \varphi_{\sigma_2'}^{(\Gamma)} \left\{ D_{\sigma_1'\sigma_1}^{(\Gamma)}(R) D_{\sigma_2'\sigma_2}^{(\Gamma)}(R) \pm D_{\sigma_1'\sigma_2}^{(\Gamma)}(R) D_{\sigma_2'\sigma_1}^{(\Gamma)}(R) \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1' \sigma_2'} \left\{ \psi_{\sigma_1'}^{(\Gamma)} \varphi_{\sigma_2'}^{(\Gamma)} \pm \varphi_{\sigma_1'}^{(\Gamma)} \psi_{\sigma_2'}^{(\Gamma)} \right\} \cdot$$

$$\cdot \left\{ D_{\sigma_1'\sigma_1}^{(\Gamma)}(R) D_{\sigma_2'\sigma_2}^{(\Gamma)}(R) \pm D_{\sigma_1'\sigma_2}^{(\Gamma)}(R) D_{\sigma_2'\sigma_1}^{(\Gamma)}(R) \right\}.$$

Полученные равенства показывают, что антисимметричное произведение функций преобразуется через антисимметричное, а симметричное через симметричные произведения. Поэтому в общем случае /кроме одномерных представлений/ квадрат представления $D^{(\Gamma)}$, т.е. $D^{(\Gamma)} \times D^{(\Gamma)}$ разлагается в сумму симметричного $[D^{(\Gamma)} \times D^{(\Gamma)}]$ и антисимметричного $\{D^{(\Gamma)} \times D^{(\Gamma)}\}$ произведений представлений

$$D^{(\Gamma)} \times D^{(\Gamma)} = [D^{(\Gamma)} \times D^{(\Gamma)}] + \{D^{(\Gamma)} \times D^{(\Gamma)}\}.$$

Каждая из симметричной или антисимметричной частей произведения представлений может быть приводимой. Матрицы соответствующих представлений имеют вид

$$[D^{(\Gamma)} \times D^{(\Gamma)}]_{\sigma_1'\sigma_2'; \sigma_1\sigma_2} =$$

$$= \frac{1}{2}\left[D_{\sigma_1'\sigma_1}^{(\Gamma)}(R) D_{\sigma_2'\sigma_2}^{(\Gamma)}(R) + D_{\sigma_1'\sigma_2}^{(\Gamma)}(R) D_{\sigma_2'\sigma_1}^{(\Gamma)}(R) \right]$$

$$\{D^{(\Gamma)} \times D^{(\Gamma)}\}_{\sigma_1'\sigma_2'; \sigma_1\sigma_2} =$$

$$= \frac{1}{2}\left[D_{\sigma_1'\sigma_1}^{(\Gamma)}(R) D_{\sigma_2'\sigma_2}^{(\Gamma)}(R) - D_{\sigma_1'\sigma_2}^{(\Gamma)}(R) D_{\sigma_2'\sigma_1}^{(\Gamma)}(R) \right].$$

Размерность симметричного представления $(1/2)[\Gamma]([\Gamma]+1)$.
Размерность антисимметричного представления $(1/2)[\Gamma]([\Gamma]-1)$.

Заметим, что если $\psi_{\sigma}^{(\Gamma)} = \varphi_{\sigma}^{(\Gamma)}$, то антисимметричное произведение тождественно равно нулю, и остается только симметричное произведение представлений.

Вычислим характеры

$$[\chi^{(\Gamma)}\times\chi^{(\Gamma)}(R)] = \frac{1}{2}\sum_{\sigma_1\sigma_2}\left[\mathcal{D}^{(\Gamma)}_{\sigma_1\sigma_1}(R)\mathcal{D}^{(\Gamma)}_{\sigma_2\sigma_2}(R)+\mathcal{D}^{(\Gamma)}_{\sigma_1\sigma_2}(R)\mathcal{D}^{(\Gamma)}_{\sigma_2\sigma_1}(R)\right]$$
$$= \frac{1}{2}\left[\sum_{\sigma_1\sigma_2}\mathcal{D}^{(\Gamma)}_{\sigma_1\sigma_1}(R)\mathcal{D}^{(\Gamma)}_{\sigma_2\sigma_2}(R)+\sum_{\sigma_1}\mathcal{D}^{(\Gamma)}_{\sigma_1\sigma_1}(R^2)\right]$$
$$= \frac{1}{2}\left[(\chi^{(\Gamma)}(R))^2+\chi^{(\Gamma)}(R^2)\right].$$

Аналогично

$$\{\chi^{(\Gamma)}\times\chi^{(\Gamma)}(R)\} = \frac{1}{2}\left[(\chi^{(\Gamma)}(R))^2-\chi^{(\Gamma)}(R^2)\right].$$

Наряду с представлением $\mathcal{D}(R)$ мы можем рассмотреть сопряженное представление $\bar{\mathcal{D}}(R)$, которое получается, если каждую матрицу представления заменить матрицей, обратной транспонированной

$$\bar{\mathcal{D}}(R) = \tilde{\mathcal{D}}^{-1}(R).$$

Определим также комплексно сопряженное представление $\mathcal{D}^*(R)$. Для унитарных представлений комплексно сопряженное и сопряженное представления совпадают /нас будут интересовать только унитарные представления/. Если представление неприводимо, то и комплексно сопряженное представление неприводимо. Для действительных представлений $\mathcal{D}(R)$ просто совпадает с $\mathcal{D}^*(R)$, но для комплексных представлений имеются две возможности: а/ представления $\mathcal{D}(R)$ и $\mathcal{D}^*(R)$ эквивалентны, б/ $\mathcal{D}(R)$ не эквивалентно $\mathcal{D}^*(R)$.

Мы будем рассматривать только амбивалентные группы, для которых $\mathcal{D}(R)$ и $\mathcal{D}^*(R)$ эквивалентны. /Определение амбивалентной группы содержит требование: элемент R^{-1} принадлежит тому же классу, что и R, и из этого сразу же вытекает эквивалентность $\mathcal{D}(R)$ и $\mathcal{D}^*(R)$. - Упражнение./

Из эквивалентности $\mathcal{D}(R)$ и $\mathcal{D}^*(R)$ следует, что их характеры совпадают и, следовательно, вещественны. Таким образом мы имеем два типа представлений амбивалентной группы

1/ $\mathcal{D}(R)$ - вещественно /представление $\mathcal{D}(R)$ приводимо к вещественному виду/;

2/ $\mathcal{D}(R)$ эквивалентно $\mathcal{D}^*(R)$, но $\mathcal{D}(R)$ нельзя привести к вещественному виду.

Используя лемму Шура и эквивалентность $\mathcal{D}(R)$ и $\mathcal{D}^*(R)$ можно показать, что существует неособенная унитарная матрица U, такая что

$$U\mathcal{D}(R)U^{-1} = \mathcal{D}^*(R).$$

Можно также показать, что матрица U удовлетворяет равенству

$$U^{-1}\tilde{U} = c\,E, \qquad (2\text{-}1)$$

где $c = \pm 1$, и, следовательно, обязана быть либо симметричной $\tilde{U} = U$, либо кососимметричной, $\tilde{U} = -U$. Для представлений, приводимых к вещественному виду, матрица U симметрична /такие представления называют <u>целыми</u>/, а для представлений, не приводимых к вещественному виду, матрица U - кососимметрична /такие представления называют <u>полуцелыми</u>/.

Матрицу U следует называть $2\Gamma\sigma$-символом /$2jm$-символ в случае группы вращений, а иногда и в общем случае/ и использовать для нее обозначение $\binom{\Gamma}{\sigma\sigma'}$. В учебнике Хаммермеша и ряде других мест этот символ носит название $1j$-символа, однако такое название противоречит общей схеме названий nj и njm-символов.

Число c в формуле (2-1) равное ± 1 для вещественных представлений называют $2j$-символом /или 2Γ-символом/. Это число не зависит от выбора базиса и характеризует перестановочную симметрию $2jm$-символа. Мы будем число c записывать в виде

$$c = (-1)^{2\Gamma},$$

тогда для целых представлений $(-1)^{2\Gamma} = +1$,
а для полуцелых $(-1)^{2\Gamma} = -1$.

Заметим, что в тех случаях, когда $\binom{\Gamma}{\sigma\sigma'}$ символ называется $1j$-символом, число c, характеризующее его перестановочную симметрию называется $1j$-фазой.

Далее при введении новых символов мы будем придерживаться следующих принципов в их наименовании. Если символ зависит от выбора базиса, то в его название будет входить индекс строки неприводимого представления /σ или m /, например $2jm$, $3jm$-символы. Если же символ не зависит от выбора базиса, то в его название индекс отроки входить не будет. Например, $2j$ и $3j$-символы, не зависящие от базиса, характеризуют перестановочную симметрию $2jm$ и $3jm$-символов. $3j$ и $3jm$-символы будут определены ниже в этом же параграфе.

Пример. Группа вращений.

Обычный выбор базиса не приводит к действительным матрицам представления. Базис удовлетворяет условию

$$\left(Y^J_m\right)^* = (-1)^{J-m}\, Y^J_{-m}\,,$$

$2jm$-символ имеет вид $\binom{J}{m\,m'} = (-1)^{J-m}\,\delta_{m,-m'}$,
при этом $2j$-символ равен $(-1)^{2J}$.

Для дальнейшего рассмотрения сузим совокупность амбивалентных групп, введя дополнительное условие:

Кронекеровское произведение двух неприводимых представлений группы G содержит каждое неприводимое представление не более чем один раз.

Группу, удовлетворяющую этому условию называют мультипликативно свободной.

Амбивалентная группа, являющаяся также мультипликативно свободной носит название <u>SR-группы</u> /просто приводимая/.

Все представления SR-группы являются либо целыми, либо полуцелыми, что является следствием условия амбивалентности. Сформулируем еще ряд утверждений и определений, относящихся к неприводимым представлениям SR-групп, которые понадобятся в дальнейшем.

Утверждение.

Кронекеровское произведение двух целых или двух полуцелых представлений SR-группы содержит лишь целые представления; кронекеровское произведение целого и полуцелого представления содержит лишь полуцелые представления.

Определение.

Если $D^{(\Gamma)}$ - целое представление, то неприводимые пред-

ставления, содержащиеся в симметризованной части кронекеровского произведения $\left[D^{(\Gamma)} \times D^{(\Gamma)}\right]$ называют четными, а в антисимметризованной части $\left\{D^{(\Gamma)} \times D^{(\Gamma)}\right\}$ - нечетными. Наоборот, если $D^{(\Gamma)}$ - полуцелое представление, то неприводимые представления, содержащиеся в симметризованном квадрате называют нечетными, а в антисимметризованном - четными.

Утверждение.

Представление SR-группы не может быть одновременно четным и нечетным. Однако, оно может не относиться ни к четному ни к нечетному типу представлений.

В символических обозначениях для целых представлений принято:

$$(-1)^{\Gamma} = \begin{cases} +1 & \text{для четных} \\ -1 & \text{для нечетных} \end{cases}$$

Перейдем к задаче разложения кронекеровского произведения неприводимых представлений на неприводимые. Запишем такое разложение для базисных функций, преобразующихся по неприводимым представлениям SR-группы G.

$$|\Gamma_1\sigma_1\rangle\,|\Gamma_2\sigma_2\rangle = \sum_{\Gamma\sigma} |\Gamma_1\Gamma_2\,\Gamma\sigma\rangle\,\langle\Gamma_1\Gamma_2\Gamma\sigma\,|\,\Gamma_1\sigma_1\Gamma_2\sigma_2\rangle\,.$$

Коэффициент $\langle\Gamma_1\Gamma_2\Gamma\sigma\,|\,\Gamma_1\sigma_1\Gamma_2\sigma_2\rangle$ носит название коэффициента векторного сложения или коэффициента Клебша-Гордона. Написанное равенство можно понимать как преобразование одной ортонормированной системы функций в другую. Тогда коэффициенты разложения должны пониматься как матричные элементы некоторой унитарной матрицы. Обратное преобразование имеет вид:

$$|\Gamma_1\Gamma_2\Gamma\sigma\rangle = \sum_{\sigma_1\sigma_2} |\Gamma_1\Gamma_2\sigma_1\sigma_2\rangle\,\langle\Gamma_1\sigma_1\Gamma_2\sigma_2|\Gamma_1\Gamma_2\Gamma\sigma\rangle\,.$$

Матрица преобразования может быть выбрана вещественной, и тогда

$$\langle\Gamma_1\sigma_1\Gamma_2\sigma_2\,|\,\Gamma_1\Gamma_2\Gamma\sigma\rangle = \langle\Gamma_1\Gamma_2\Gamma\sigma\,|\,\Gamma_1\sigma_1\Gamma_2\sigma_2\rangle\,.$$

Оказывается, однако, что вместо коэффициентов Клебша-Гордона можно ввести более удобные для использования величины, которые обладают более симметричными относительно перестановок индексов свойствами. Эти величины называют $3jm$- или $3\Gamma\sigma$-символами. Они связаны с коэффициентами Клебша-Гордона следующим соотношением

$$\langle \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma \sigma | \Gamma_1 \sigma_1 \Gamma_2 \sigma_2 \rangle = \sum_{\sigma'} [\Gamma]^{1/2} \begin{pmatrix} \Gamma \\ \sigma \sigma' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma' \end{pmatrix} K_{\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma},$$

где $K_{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma}$ – дополнительный фазовый множитель, введение которого для некоторых групп обусловлено историческими причинами. $K_{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma}$ можно было бы выбрать произвольно, если бы для коэффициентов в левой части выбор фаз не был уже сделан.

Для группы пространственных вращений фаза $K_{j_1 j_2 j}$, следующая из выбора Кондона-Шортли для коэффициентов Клебша-Гордона

$$K_{c.s.\, j_1 j_2 j} = (-1)^{j_1 - j_2 + j_0}.$$

Для кубических групп связь между коэффициентами Клебша-Гордона и $3\Gamma\sigma$-символами проще. Для вещественных представлений полагают $K \equiv 1$, при этом $\begin{pmatrix} \Gamma \\ \sigma \sigma' \end{pmatrix} \Omega \delta_{\sigma\sigma'}$ и мы имеем

$$\langle \Gamma_1 \sigma_1 \Gamma_2 \sigma_2 | \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma \sigma \rangle = [\Gamma]^{1/2} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \end{pmatrix}. \qquad (2\text{-}2)$$

Для точечных групп для $3\Gamma\sigma$-символов часто используют обозначение с буквой:

$$F^{\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma}_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma}, \quad f^{\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma}_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma}, \text{ а также } \left\langle \begin{matrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \end{matrix} \right\rangle.$$

Свойства $3\Gamma\sigma$-символов относительно перестановок индексов:

$$\begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Gamma_2 & \Gamma & \Gamma_1 \\ \sigma_2 & \sigma & \sigma_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma_1 & \Gamma_2 \\ \sigma & \sigma_1 & \sigma_2 \end{pmatrix};$$

$$\begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \end{pmatrix} = (-1)^{\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma} \begin{pmatrix} \Gamma_2 & \Gamma_1 & \Gamma \\ \sigma_2 & \sigma_1 & \sigma \end{pmatrix}.$$

Для группы вращений фазовый множитель имеет вид $(-1)^{j_1+j_2+j}$. Множитель $(-1)^{\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma}$ следует назвать Γ-(3_j)-символом, т.к. он определяет не зависящие от базиса перестановочные свойства $3\Gamma\sigma$-символов. /Для $3j$-символа в литературе

также встречается название $3j$-фаза./

Из свойств $3\Gamma\sigma$-символов отметим еще, что они обращаются в ноль, если не выполняется условие треугольника, т.е. если в произведение двух неприводимых представлений не входит третье. Более подробно свойства $3\Gamma\sigma$-символов мы обсудим после введения графической техники.

Используя $3\Gamma\sigma$-символы для точечных групп мы теперь можем легко построить тензорное произведение двух операторов определенного типа симметрии:

$$\left[(a_1)^{\Gamma_1} \times (a_2)^{\Gamma_2}\right]^{\Gamma}_{\sigma} = [\Gamma]^{1/2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \end{pmatrix} (a_1)^{\Gamma_1}_{\sigma_1} (a_2)^{\Gamma_2}_{\sigma_2}.$$

Это неприводимое тензорное произведение двух операторов типа Γ_1 и Γ_2. Напомним, что порядок следования операторов существенен. С одной стороны компоненты тензорного оператора не обязаны коммутировать, а с другой изменение порядка связывания операторов может привести к изменению знака произведения за счет фазового множителя $(-1)^{\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma}$.

Упражнение 2.1.

Какие из групп C_3, C_{3v}, T, T_d, I, группы перестановок S_5, являются амбивалентными, мультипликативно свободными? Какие из их представлений целые, полуцелые, четные, нечетные?

Упражнение 2.2.

Рассчитать для группы O /см. §2 части II/:

$$[a_3^{F_2} \times a_4^{F_2}]^{E}_{\sigma}; \; [a_3^{F_1} \times a_4^{F_2}]^{F_1}_{\sigma}; \; \{[a_2^{+E} \cdot a_2^{E}]^{A_1} - [a_2^{E} \cdot a_2^{+E}]^{A_1}\}.$$

Литературные указания.

Общие сведения – глава 5 в книге [1]. Оригинальное изложение теории коэффициентов векторного сложения для SR-групп дано Вигнером [9]. Более общее изложение теории – [10, 11]. Таблица $3\Gamma\sigma$-символов для групп O и T_d, соответствующая указанному в §1 выбору матриц представлений, дана в работе [12] /см. §2 части II лекций/.

§3. ОБОБЩЕННЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ КЛЕБША-ГОРДОНА.

Следующий этап – переход к построению произведения произвольного числа неприводимых тензорных операторов, или в эквивалентной формулировке, к разложению на неприводимые представления произведения произвольного числа неприводимых представлений. В случае группы вращений это есть задача сложения произвольного числа моментов количества движения. Эта задача может быть решена путем последовательного сведения и построения неприводимых тензорных произведений двух операторов, однако для однозначного определения произведения в общем случае необходимо задать еще схему связи. Поэтому наряду с задачей сложения произвольного числа моментов возникает задача о преобразовании от одной возможной схемы связи к другой.

Пусть задано произведение функций, преобразующихся по трем неприводимым представлениям $|\Gamma_1\sigma_1\rangle, |\Gamma_2\sigma_2\rangle, |\Gamma_3\sigma_3\rangle$. Для того, чтобы привести такое произведение к неприводимому виду, можно сначала разложить прямое произведение

$$|\Gamma_1\sigma_1\rangle|\Gamma_2\sigma_2\rangle = \sum_{\Gamma_{12},\sigma_{12}} |\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_{12}\sigma_{12}\rangle\langle\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_{12}\sigma_{12}|\Gamma_1\sigma_1\Gamma_2\sigma_2\rangle,$$

а затем разложение провести для произведения

$$|(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}\sigma_{12}\rangle|\Gamma_3\sigma_3\rangle =$$

$$= \sum_{\Gamma,\sigma} |(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}\Gamma_3\Gamma\sigma\rangle\langle(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}\Gamma_3\Gamma\sigma|(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}\sigma_{12}\Gamma_3\sigma_3\rangle.$$

Таким образом произведение трех представлений оказывается приведенным

$$|\Gamma_1\sigma_1\rangle|\Gamma_2\sigma_2\rangle|\Gamma_3\sigma_3\rangle =$$

$$= \sum_{\substack{\Gamma_{12},\Gamma \\ \sigma_{12},\sigma}} |(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}\Gamma_3\Gamma\sigma\rangle\langle(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}\Gamma_3\Gamma\sigma|(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}\sigma_{12}\Gamma_3\sigma_3\rangle \times$$

$$\times \langle\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_{12}\sigma_{12}|\Gamma_1\sigma_1\Gamma_2\sigma_2\rangle.$$

В полученную формулу входит сумма произведений коэффициентов Клебша-Гордона. Произведение трех представлений мы можем привести также, если введем обобщенный коэффициент Клебша-Гордона

$$|\Gamma_1\sigma_1\rangle|\Gamma_2\sigma_2\rangle|\Gamma_3\sigma_3\rangle =$$

$$= \sum_{\Gamma_{12},\Gamma\sigma} |(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}\Gamma_3\Gamma\sigma\rangle\langle(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}\Gamma_3\Gamma\sigma|\Gamma_1\sigma_1\Gamma_2\sigma_2\Gamma_3\sigma_3\rangle.$$

Используя свойство унитарности, запишем обратное соотношение

$$|(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}\Gamma_3\sigma\rangle =$$

$$= \sum_{\sigma_1\sigma_2\sigma_3} |\Gamma_1\sigma_1\Gamma_2\sigma_2\Gamma_3\sigma_3\rangle\langle\Gamma_1\sigma_1\Gamma_2\sigma_2\Gamma_3\sigma_3|(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}\Gamma_3\Gamma\sigma\rangle.$$

Представление Γ_{12} является промежуточным представлением. Его индексы указывают из каких представлений получается это промежуточное представление. Задание Γ_{12} необходимо для полной характеристики построенной функции. Вместо Γ_{12} в качестве промежуточного представления можно было бы использовать, например, Γ_{23}. Тогда

$$|\Gamma_1\sigma_1\rangle|\Gamma_2\sigma_2\rangle|\Gamma_3\sigma_3\rangle =$$

$$= \sum_{\Gamma_{23},\Gamma\sigma} |\Gamma_1(\Gamma_2\Gamma_3)\Gamma_{23}\Gamma\sigma\rangle\langle\Gamma_1(\Gamma_2\Gamma_3)\Gamma_{23}\Gamma\sigma|\Gamma_1\sigma_1\Gamma_2\sigma_2\Gamma_3\sigma_3\rangle.$$

Наборы функций $|(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}\Gamma_3\Gamma\sigma\rangle$ и $|\Gamma_1(\Gamma_2\Gamma_3)\Gamma_{23}\Gamma\sigma\rangle$ являются эквивалентными и равноправными при приведении произведения трех представлений. В общем случае произвольного числа перемножаемых представлений совокупность промежуточных представлений образует схему связи. Так для четырех представлений из функций $|\Gamma_1\sigma_1\rangle|\Gamma_2\sigma_2\rangle|\Gamma_3\sigma_3\rangle|\Gamma_4\sigma_4\rangle$ можно построить функции вида

$$|(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}(\Gamma_3\Gamma_4)\Gamma_{34}\,\Gamma_{1234}\sigma_{1234}\rangle,$$

а также вида

$$|(((\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}\Gamma_3)\Gamma_{123}\,\Gamma_4)\Gamma_{1234}\sigma_{1234}\rangle.$$

Эти функции соответствуют схемам связи

$$(1 + 2) + (3 + 4) \quad \text{и} \quad ((1 + 2) + 3) + 4.$$

Поскольку наборы функций, отвечающие каждой схеме связи, являются полными, можно определить матрицу перехода от одной схемы связи к другой

$$|(\Gamma_1\Gamma_2\ldots\Gamma_n)^B \, в \, \Gamma\rangle =$$

$$= \sum_{a,\Gamma',\sigma'} |(\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^A \, a \, \Gamma'\sigma'\rangle\langle(\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^A a\Gamma'\sigma' | (\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^B в\Gamma\sigma\rangle .$$

Здесь $\langle(\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^A \, a \, \Gamma'\sigma' | (\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^B \, в \, \Gamma\sigma\rangle$ – матрица преобразования, она диагональна по Γ и σ. A, B – схемы связи; a, в – значения промежуточных представлений.

Матрица преобразования не зависит от индекса строки σ, поэтому этот индекс часто в обозначениях опускают. Для матрицы преобразования легко написать выражение через обобщенные коэффициенты Клебша-Гордона. /Для этого достаточно использовать разложение единицы./

$$\langle(\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^A \, a \, \Gamma | (\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^B \, в \, \Gamma\rangle = \tag{3-1}$$

$$= \sum_{\sigma_1\ldots\sigma_n} \langle(\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^A a\Gamma\sigma | \Gamma_1\sigma_1\ldots\Gamma_n\sigma_n\rangle\langle\Gamma_1\sigma_1\ldots\Gamma_n\sigma_n | (\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^B в\Gamma\sigma\rangle .$$

Из этой формулы сразу получаем, что при действительных коэффициентах Клебша-Гордона матрица преобразования также действительна. Суммирование в (3-1) проведено по всем проекциям кроме σ, но от σ матрица преобразования не зависит, поэтому для нее можно использовать формулу

$$\langle(\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^A \, a \, \Gamma | (\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^B \, в \, \Gamma\rangle = \tag{3-2}$$

$$= \frac{1}{[\Gamma]} \sum_{\sigma_1\ldots\sigma_n,\sigma} \langle(\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^A a\Gamma\sigma | \Gamma_1\sigma_1\ldots\Gamma_n\sigma_n\rangle\langle\Gamma_1\sigma_1\ldots\Gamma_n\sigma_n | (\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^B в\Gamma\sigma\rangle .$$

Здесь $[\Gamma]$ – размерность представления Γ.

При перестановке двух непосредственно связываемых представлений матрица преобразования умножается на фазовый множитель $(-1)^{\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_{12}}$. Пример.

$$\langle(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}(\Gamma_3\Gamma_4)\Gamma_{34}\,\Gamma \,|\, ((\Gamma_1\Gamma_3)\Gamma_{13}\Gamma_2)\Gamma_{123}\,\Gamma_4\,\Gamma\rangle =$$

$$= (-1)^{\Phi} \langle(\Gamma_3\Gamma_4)\Gamma_{34}(\Gamma_2\Gamma_1)\Gamma_{12}\,\Gamma \,|\, ((\Gamma_1\Gamma_3)\Gamma_{13}\Gamma_2)\Gamma_{123}\,\Gamma_4\,\Gamma\rangle ,$$

$$\Phi = \Gamma_{12} + \Gamma_{34} + \Gamma + \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_{12} .$$

Если в матрицу преобразования слева и справа входят промежуточные представления, имеющие одинаковую совокупность индексов, матрица преобразования диагональна по этому представлению. Так имеем:

$$\langle((\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^A a\Gamma_a T_1\ldots T_k)^B в\Gamma | ((\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^{A'} a'\Gamma'_a T_1\ldots T_k)^{B'} в'\Gamma\rangle =$$

$$= \delta_{\Gamma_a\Gamma'_a} \langle(\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^A a\Gamma_a | (\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^{A'} a'\Gamma_a\rangle \cdot$$

$$\cdot \langle(\Gamma_a T_1\ldots T_k)^B в\Gamma | (\Gamma_a T_1\ldots T_k)^{B'} в'\Gamma\rangle .$$

Если кроме того отсутствует преобразование, например, внутри совокупности представлений $\Gamma_1\Gamma_2\ldots\Gamma_n$, то

$$\langle((\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^A a\Gamma_a T_1\ldots T_k)^B в\Gamma | ((\Gamma_1\ldots\Gamma_n)^A a'\Gamma'_a T_1\ldots T_k)^{B'} в'\Gamma\rangle =$$

$$= \delta_{\Gamma_a\Gamma'_a} \delta_{aa'} \langle(\Gamma_a T_1\ldots T_k)^B в\,\Gamma | (\Gamma_a T_1\ldots T_k)^{B'} в'\Gamma\rangle .$$

Упрощение матрицы преобразования достигается также в том случае, когда одно из представлений является полносимметричным /A_1 или $J = 0$/. В таком случае это представление можно просто опустить из матрицы преобразования.

Упражнение 3.1.

Для группы T_d построить все возможные неприводимые тензоры, возникающие при разложении произведений

$$(a_1)^{\Gamma_1} \cdot (a_2)^{\Gamma_2} \cdot (a_3)^{\Gamma_3} ; \quad (a_1)^{\Gamma_1} \cdot (a_2)^{\Gamma_2} \cdot (a_3)^{\Gamma_3} \cdot (a_4)^{\Gamma_4} .$$

Литературные указания.

Подробное изложение вопросов данного параграфа на примере группы вращений дано в главе 2 книги [2].

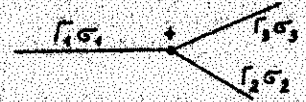
§4. ГРАФИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА ДЛЯ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП.

Построение сложных операторов определенного типа симметрии, расчет их матричных элементов и т.д., приводит к сравнительно трудоемким выкладкам с выражениями, содержащими большое число индексов суммирования. Облегчить проведение расчетов помогает графический метод суммирования и преобразования сложных сумм коэффициентов Клебша-Гордона, или $3\Gamma\sigma$-символов. Графическая техника может быть развита как для коэффициентов Клебша-Гордона, так и для $3\Gamma\sigma$-символов. Мы будем всегда использовать графическое изображение $3\Gamma\sigma$-символов.

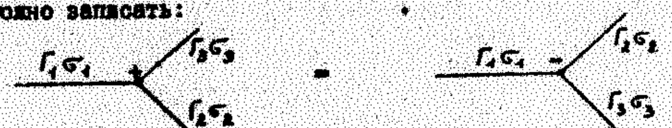
Наиболее подробно сформулирована графическая техника для группы вращений, но при этом она несколько отличается от графической техники для точечных групп, прежде всего из-за различия в $3\Gamma\sigma$-символах. Изложим графический метод на примере кубических групп, для которых $3\Gamma\sigma$-символы определены согласно равенству (2-2).

Будем изображать $3\Gamma\sigma$-символ ориентированным узлом

$$\begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} =$$



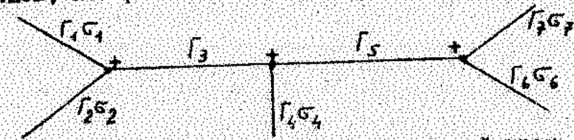
Узел имеет знак $+$, если циклическое чередование представлений, входящих в $3\Gamma\sigma$-символ, получается при обходе узла против часовой стрелки. Узел имеет знак $-$, если циклическое чередование представлений, входящих в $3\Gamma\sigma$-символ, получается при обходе узла по часовой стрелке. Таким образом можно записать:



Написанное равенство есть условие симметрии $3\Gamma\sigma$-символа относительно перестановки индексов. Оно означает также, что изменение знака узла соответствует введению фазового множителя $(-1)^{\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3}$.

Условие инвариантности $3\Gamma\sigma$-символа относительно циклической перестановки индексов графически выражается возможностью произвольной ориентации узла в плоскости.

Второе основное положение графического метода – суммирование по проекции изображается соединением тех свободных концов, которым отвечает эта проекция. Например, график



является изображением суммы произведений трех $3\Gamma\sigma$-символов по двум проекциям, отвечающим одинаковым представлениям

$$\sum_{\sigma_3,\sigma_5} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_3 & \Gamma_4 & \Gamma_5 \\ \sigma_3 & \sigma_4 & \sigma_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_5 & \Gamma_6 & \Gamma_7 \\ \sigma_5 & \sigma_6 & \sigma_7 \end{pmatrix}.$$

Суммы именно такого вида возникают при рассмотрении обобщенных коэффициентов векторного сложения.

Введем графическое изображение ряда более простых, чем $3\Gamma\sigma$-символы величин. $2\Gamma\sigma$-символ изображается узлом с двумя линиями

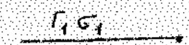
$$\begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 \\ \sigma_1 & \sigma_2 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & A_1 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & 0 \end{pmatrix} =$$

Аналитическое выражение для этого символа

$$\begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 \\ \sigma_1 & \sigma_2 \end{pmatrix} = [\Gamma_1]^{-1/2}\, \delta_{\Gamma_1\Gamma_2}\, \delta_{\sigma_1\sigma_2}.$$

Еще более частный случай $3\Gamma\sigma$-символа

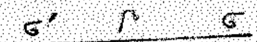
$$\begin{pmatrix} \Gamma_1 \\ \sigma_1 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \Gamma_1 & A_1 & A_1 \\ \sigma_1 & 0 & 0 \end{pmatrix} =$$



$$= \delta_{\Gamma_1 A_1}\, \delta_{\sigma_1 0}.$$

Наконец можно ввести графическое обозначение для дельта символа

$$\delta^{\Gamma}_{\sigma'\sigma} =$$



Указанные правила сопоставления аналитических выражений графикам и наоборот позволяют переходить от формул к графикак и обратно. Рассмотрим еще ряд примеров.

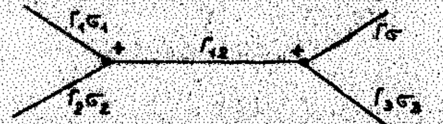
Простейший график не содержащий ни одного узла

$$\Gamma \bigcirc = \sum_{\sigma} \delta^{\Gamma}_{\sigma\,\sigma} = [\Gamma] .$$

Графические выражения для обобщенных $n\Gamma\sigma$-символов, используемых при приведении тензорных произведений. При приведении произведения трех представлений нам потребуется коэффициент

$$\sum_{\sigma_{12}} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_{12} \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_{12} & \Gamma_3 & \Gamma \\ \sigma_{12} & \sigma_3 & \sigma \end{pmatrix} ,$$

графическое выражение для которого:



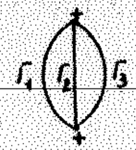
Аналогичная задача приведения произведения четырех представлений в случае схемы связи $(1+2)+(3+4)$ приводит к коэффициентам

$$\sum_{\sigma_{12},\sigma_{34}} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_{12} \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_3 & \Gamma_4 & \Gamma_{34} \\ \sigma_3 & \sigma_4 & \sigma_{34} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_{12} & \Gamma_{34} & \Gamma \\ \sigma_{12} & \sigma_{34} & \sigma \end{pmatrix} ,$$

графическое изображение которых приведено ниже

Диаграммы, отвечающие обобщенным $n\Gamma\sigma$-символам, характеризуются наличием свободных концов. Если диаграмма замкнута и не содержит свободных концов, то она является диаграммой $n\Gamma$-символа, не зависящего от индексов проекций. $n\Gamma\sigma$ $/njm/$-символ, содержащий минимально возможное число представлений, по строкам которых проведено суммирование, называют обобщенным коэффициентом Вигнера.

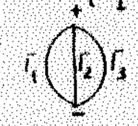
Приведем примеры $n\Gamma$-коэффициентов. Из двух $3\Gamma\sigma$-символов можно построить инвариант – 3Γ-символ.



$$\sum_{\sigma_1\sigma_2\sigma_3} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_3 & \Gamma_2 & \Gamma_1 \\ \sigma_3 & \sigma_2 & \sigma_1 \end{pmatrix} = (-1)^{\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3} \{\Gamma_1\,\Gamma_2\,\Gamma_3\} .$$

Здесь $\{\Gamma_1\,\Gamma_2\,\Gamma_3\}$ – так называемая треугольная дельта, которая равна единице, если три представления $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ удовлетворяют условию треугольника, и нулю в противном случае. Изменив знак одного из узлов, получим графическое выражение для треугольной дельты $\{\Gamma_1\,\Gamma_2\,\Gamma_3\}$:

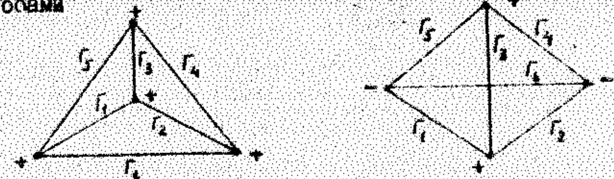
$$\{\Gamma_1\,\Gamma_2\,\Gamma_3\} =$$



Из трех $3\Gamma\sigma$-коэффициентов мы можем построить первый нетривиальный инвариант – 6Γ-символ.

$$\begin{Bmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ \Gamma_4 & \Gamma_5 & \Gamma_6 \end{Bmatrix} = \sum_{\substack{\sigma_1\sigma_2\sigma_3 \\ \sigma_4\sigma_5\sigma_6}} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_5 & \Gamma_6 \\ \sigma_1 & \sigma_5 & \sigma_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_4 & \Gamma_2 & \Gamma_6 \\ \sigma_4 & \sigma_2 & \sigma_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_4 & \Gamma_5 & \Gamma_3 \\ \sigma_4 & \sigma_5 & \sigma_3 \end{pmatrix} .$$

Графически 6Γ-символ можно изобразить двумя эквивалентными способами



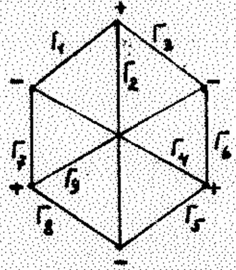
Для перехода от одного графика к другому достаточно изменить порядок следования линий в двух узлах и компенсировать такое изменение переменой знака у тех же узлов. 6Γ-коэффициент связан с матрицей преобразования, соответствующей изменению схемы связи при перемножении трех представлений.

Более сложная инвариантная функция, 9Г-символ, является суммой произведений шести 3Гσ-символов

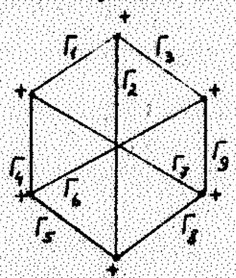
$$\begin{Bmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ \Gamma_4 & \Gamma_5 & \Gamma_6 \\ \Gamma_7 & \Gamma_8 & \Gamma_9 \end{Bmatrix} = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4 \sigma_5 \sigma_6 \sigma_7 \sigma_8 \sigma_9} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_4 & \Gamma_5 & \Gamma_6 \\ \sigma_4 & \sigma_5 & \sigma_6 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \Gamma_7 & \Gamma_8 & \Gamma_9 \\ \sigma_7 & \sigma_8 & \sigma_9 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_4 & \Gamma_7 \\ \sigma_1 & \sigma_4 & \sigma_7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_2 & \Gamma_5 & \Gamma_8 \\ \sigma_2 & \sigma_5 & \sigma_8 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_3 & \Gamma_6 & \Gamma_9 \\ \sigma_3 & \sigma_6 & \sigma_9 \end{pmatrix}$$

Графически эта сумма может быть изображена



либо



9Г-символ является нетривиальной суммой произведений шести 3Гσ-символов, т.е. суммой, не сводящейся к простому произведению более простых инвариантных функций. 9Г-символ оказывается необходимым при изменении схемы связи в произведении четырех неприводимых представлений.

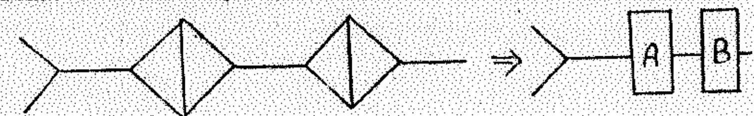
Графические обозначения $n\Gamma\sigma$ - $n\Gamma$-символов для точечных групп, которые были введены, близки к графическим обозначениям для группы вращений. Внешнее отличие состоит в отсутствии стрелок, определяющих направление проекции моментов. Поэтому для проведения соответствия между графиками и аналитическими выражениями можно пользоваться таблицами для группы вращений.

Однако простая графическая иллюстрация аналитических выражений недостаточно эффективна. Графический метод будет полезен, если только он облегчит само проведение расчетов, позволит преобразовывать и упрощать выражения в графической форме. Действия над графиками подробно сформулированы для

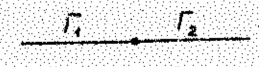
группы вращений. Мы здесь укажем лишь наиболее простые и полезные из них, имея в виду применение к кубическим группам.

Правила действия над графиками

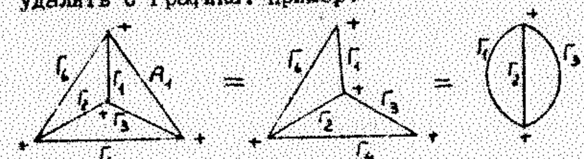
I/ При проведении графических расчетов некоторые части диаграммы, конкретная структура которых не важна, можно заменять блоками. Пример:



Обычно блоки выбирают так, что все свободные концы явно указываются.

2/ Стирание узла с линии  приводит к множителю $\delta_{\Gamma_1\Gamma_2}/\sqrt{[\Gamma_1]}$.

3/ Линию полносимметричного представления A_1 /$J=0$/ можно удалить с графика. Пример:

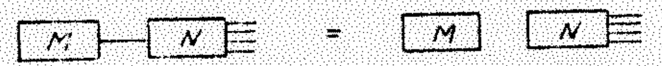


$$\frac{\delta_{\Gamma_1\Gamma_3}\,\delta_{\Gamma_2\Gamma_4}}{\sqrt{[\Gamma_1][\Gamma_3]}}$$

4/ Правило разрезания диаграммы.

Диаграмма разрезаема по n-линиям, если после разрезания этих линий диаграмма распадется на две, одна из которых содержит все свободные концы, имевшиеся у исходной диаграммы.

4а/ Правило разрезания диаграмм по одной линии:

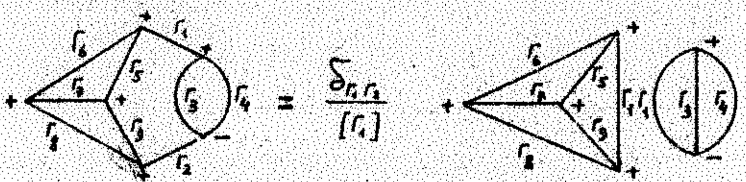


Переход к двум несвязанным графикам соответствует представлению исходного аналитического выражения в виде произведения двух аналитических выражений, отвечающих двум несвязанным графикам.

4б/ Правило разрезания по двум линиям

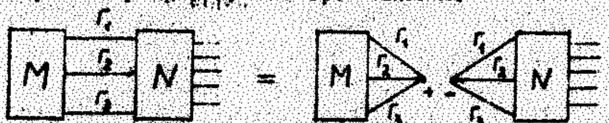
Обе диаграммы после разрезания содержат по узлу с двумя линиями. Стирание этих узлов приводит к множителю $\delta_{\Gamma_1\Gamma_2}/[\Gamma_1]$.

Пример:



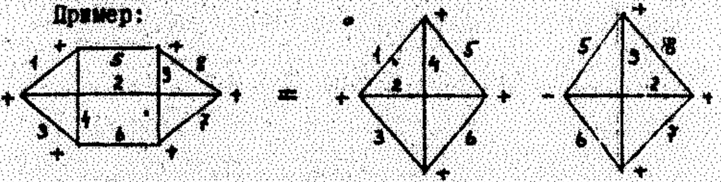
$$= \frac{\delta_{\Gamma_1\Gamma_2}}{[\Gamma_I]} \left\{\Gamma_I\ \Gamma_3\ \Gamma_4\right\} \begin{Bmatrix} \Gamma_5 & \Gamma_7 & \Gamma_9 \\ \Gamma_8 & \Gamma_I & \Gamma_6 \end{Bmatrix} .$$

4в/ Правило разрезания по трем линиям.



Если диаграмма разрезаема не более чем по трем линиям, то она сводится к произведению двух более простых диаграмм.

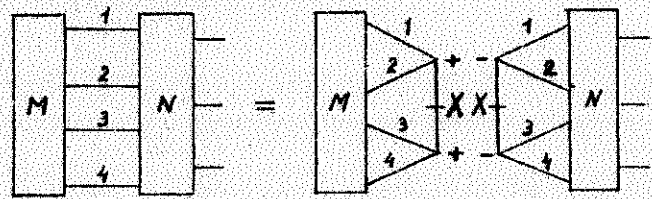
Пример:



4г/ Правило разрезания по четырем линиям.

В таком случае разрезаемая диаграмма сводится к сумме произведений диаграмм. Представление, по которому проводится суммирование обозначается дефисом /иногда толстой линией/. Суммирование по представлению Γ всегда выполняется с весом $[\Gamma]$: $\sum_{\Gamma} [\Gamma] (\cdot\cdot\cdot)$.

Графическое изображение

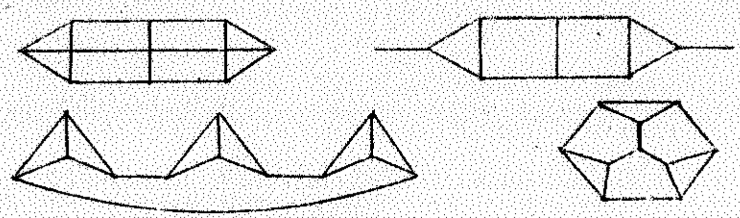


Правило разрезания можно сформулировать для разрезания по произвольному числу линий, но в случае числа разрезаемых линий большего четырех, будут возникать многократные суммы по представлениям.

В следующем параграфе мы рассмотрим процедуру графического нахождения матрицы преобразования и установим ее связь с $_n\Gamma$-символами.

Упражнение 4.I.

Упростить следующие графики и записать их аналитические выражения.



Литературные указания.

Изложение графического метода для группы вращений дано в книгах [2, I3] . Для кубических групп рассмотрение проведено в книге [3] . Сводка формул для группы вращений дана в книге [4] . Краткое резюме графических правил для точечных групп приведено в §9 части II данных лекций.

§5. МАТРИЦА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ СХЕМАМИ СВЯЗИ.

Ранее уже было выписано выражение для матрицы перехода через обобщенные коэффициенты Клебша-Гордона (3-2). Мы будем пользоваться аналогичным выражением для матрицы перехода через обобщенные коэффициенты Вигнера. При этом для простоты мы ограничимся группами /например, кубическими/, для которых связь коэффициентов Клебша-Гордона и $3\Gamma\sigma$-символов наиболее проста

$$\langle \Gamma_I\sigma_I\, \Gamma_2\sigma_2 \,|\, \Gamma_I\Gamma_2\Gamma\sigma\rangle = [\Gamma]^{1/2} \begin{pmatrix} \Gamma_I & \Gamma_2 & \Gamma \\ \sigma_I & \sigma_2 & \sigma \end{pmatrix} . \qquad (5\text{-}I)$$

Переход от обобщенных коэффициентов Клебша-Гордона к обобщенным коэффициентам Вигнера /$n\Gamma\sigma$-символам/ в этом случае определяется формулой

$$\langle (\Gamma_I\ldots\Gamma_n)^A a\Gamma \,|\, \Gamma_I\sigma_I\ldots\Gamma_n\sigma_n\rangle = \sqrt{[a][\Gamma]} \begin{pmatrix} \Gamma_I\ldots\Gamma_n\,\Gamma \\ \sigma_I\ldots\sigma_n\,\sigma \end{pmatrix}^A_a , \qquad (5\text{-}2)$$

здесь $[a]$ - произведение размерностей промежуточных представлений, A - характеризует схему связи, a - совокупность промежуточных представлений.

Учитывая (5-2) перепишем формулу (3-2) в виде:

$$\langle (\Gamma_I\ldots\Gamma_n)^A\, a\,\Gamma \,|\, (\Gamma_I\ldots\Gamma_n)^B\, в\,\Gamma\rangle =$$

$$= \sqrt{[a][в]} \sum_{\sigma_1\ldots\sigma_n\sigma} \begin{pmatrix} \Gamma_I\ldots\Gamma_n\,\Gamma \\ \sigma_I\ldots\sigma_n\,\sigma \end{pmatrix}^A_a \begin{pmatrix} \Gamma_I\ldots\Gamma_n\,\Gamma \\ \sigma_I\ldots\sigma_n\,\sigma \end{pmatrix}^B_в .$$

В формуле появился в виде множителя квадратный корень из произведения размерностей всех промежуточных представлений. Матрица преобразования, с точностью до этого коэффициента, представляет собой просуммированное по всем проекциям произведение двух обобщенных коэффициентов Вигнера.

Графический метод нахождения матрицы преобразования заключается в следующем.

а/ Нарисовать графики обобщенных коэффициентов Вигнера для обеих схем связи.

б/ Соединить линии, отвечающие одним и тем же представлениям, по строкам которых проводится суммирование.

в/ Преобразовать полученный график к стандартному виду, упростив его по возможности с помощью правил разрезания.

г/ Матрица преобразования равна найденному коэффициенту, умноженному на квадратный корень из размерностей всех промежуточных представлений.

Пример.

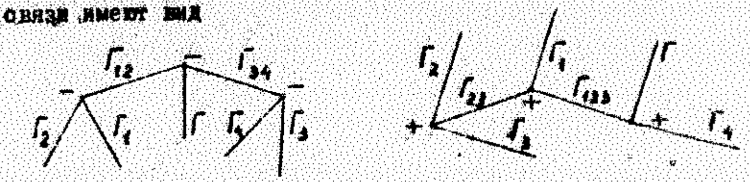
Найдем матрицу преобразования между двумя схемами связи четырех неприводимых тензорных операторов.

$$\left\{ (a_I^{\Gamma_I} \times a_2^{\Gamma_2})^{\Gamma_{I2}} \times (a_3^{\Gamma_3} \times a_4^{\Gamma_4})^{\Gamma_{34}} \right\}^{\Gamma} =$$

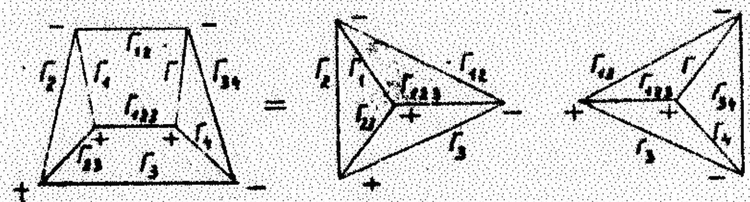
$$= \sum_{\Gamma_{23}\,\Gamma_{123}} \langle (\Gamma_I(\Gamma_2\Gamma_3)\Gamma_{23})\Gamma_{I23}\,\Gamma_4\,\Gamma \,|\, (\Gamma_I\Gamma_2)\Gamma_{I2}(\Gamma_3\Gamma_4)\Gamma_{34}\,\Gamma\rangle \times$$

$$\times \left\{ (a_I^{\Gamma_I} \times (a_2^{\Gamma_2} \times a_3^{\Gamma_3})^{\Gamma_{23}})^{\Gamma_{I23}} \times a_4^{\Gamma_4} \right\}^{\Gamma} .$$

Графики обобщенных коэффициентов Вигнера для обеих схем связи имеют вид



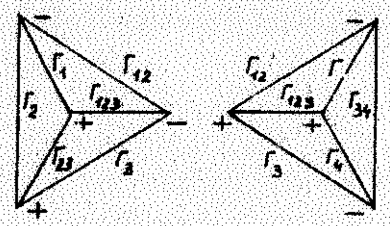
Проведем теперь графическое суммирование по всем проекциям и упростим получающийся график



Окончательно для матрицы преобразования имеем

$$\langle (\Gamma_I(\Gamma_2\Gamma_3)\Gamma_{23})\Gamma_{I23}\,\Gamma_4\,\Gamma \,|\, (\Gamma_I\Gamma_2)\Gamma_{I2}(\Gamma_3\Gamma_4)\Gamma_{34}\,\Gamma\rangle =$$

$$= \sqrt{[\Gamma_{23}][\Gamma_{123}][\Gamma_{12}][\Gamma_{34}]}$$



$$= \sqrt{[\Gamma_{23}][\Gamma_{123}][\Gamma_{12}][\Gamma_{34}]}\ (-1)^{\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_{12}+\Gamma_{123}+\Gamma_4+\Gamma} \times$$

$$\times \begin{Bmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_{23} & \Gamma_{123} \\ \Gamma_3 & \Gamma_{12} & \Gamma_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \Gamma & \Gamma_{123} & \Gamma_4 \\ \Gamma_3 & \Gamma_{34} & \Gamma_{12} \end{Bmatrix} .$$

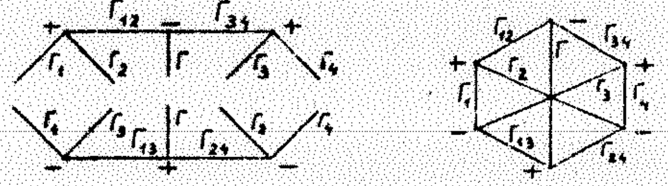
Подчеркнем еще раз, что полученная матрица преобразования определяет изменение схемы связи в тензорном произведении без изменения порядка следования операторов. В случае, когда в левой и правой частях равенства порядок следования операторов различен, закон преобразования зависит от коммутационных состношений между компонентами операторов. Рассмотрим еще один пример нахождения матрицы преобразования, предполагая коммутативность компонент тензорных операторов.

$$\left\{ \left(a_1^{\Gamma_1} \times a_2^{\Gamma_2}\right)^{\Gamma_{12}} \times \left(a_3^{\Gamma_3} \times a_4^{\Gamma_4}\right)^{\Gamma_{34}} \right\}^{\Gamma} =$$

$$= \sum_{\Gamma_{23}\,\Gamma_{123}} \left\langle (\Gamma_1\Gamma_3)\Gamma_{13}(\Gamma_2\Gamma_4)\Gamma_{24}\alpha\Gamma \,\middle|\, (\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}(\Gamma_3\Gamma_4)\Gamma_{34}\,\Gamma \right\rangle \times$$

$$\times \left\{ \left(a_1^{\Gamma_1} \times a_3^{\Gamma_3}\right)^{\Gamma_{13}} \times \left(a_2^{\Gamma_2} \times a_4^{\Gamma_4}\right)^{\Gamma_{24}} \right\}^{\Gamma} .$$

Графический расчет матрицы преобразования дает



И окончательно получаем аналитическое выражение для матрицы преобразования

$$\left\langle (\Gamma_1\Gamma_3)\Gamma_{13}(\Gamma_2\Gamma_4)\Gamma_{24}\,\Gamma \,\middle|\, (\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma_{12}(\Gamma_3\Gamma_4)\Gamma_{34}\,\Gamma \right\rangle =$$

$$= \sqrt{[\Gamma_{13}][\Gamma_{24}][\Gamma_{12}][\Gamma_{34}]} \begin{Bmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_{12} \\ \Gamma_3 & \Gamma_4 & \Gamma_{34} \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{24} & \Gamma \end{Bmatrix} .$$

Упражнение.

Найти матрицы преобразования, отвечающие следующим изменениям схемы связи для произведения пяти неприводимых тензорных операторов

$$((1+2)+3)+(4+5) \Longleftrightarrow (((1+3)+2)+4)+5$$

$$1+(2+(3+(4+5))),$$

в предположении коммутативности соответствующих тензоров.

Литературные указания.

Детальное рассмотрение вопросов данного параграфа для группы вращений проведено в главе У книги [2]. Много полезных формул можно найти в книге [4], особенно в главах 3 и 12.

§6. СВОЙСТВА СИММЕТРИИ $n\Gamma\sigma$ И $n\Gamma$-СИМВОЛОВ ДЛЯ КУБИЧЕСКИХ ГРУПП.

$n\Gamma\sigma$ - и $n\Gamma$-символы для кубических групп обладают двумя родами свойств симметрии. Свойства симметрии первого рода определяют симметрию символов относительно перестановок индексов. Они аналогичны классическим свойствам симметрии соответствующих величин для группы вращений. Для кубических точечных групп существует симметрия $n\Gamma\sigma$-символов другого типа. Она основана на свойствах симметрии $n\Gamma\sigma$-символов относительно замены аргументов. Так для $3\Gamma\sigma$-символа

$$\begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

его абсолютная величина не меняется при замене любых двух пар его аргументов $\begin{pmatrix} \Gamma_1 \\ \sigma_1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} \Gamma_2 \\ \sigma_2 \end{pmatrix}$ на $\begin{pmatrix} \bar\Gamma_1 \\ \bar\sigma_1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} \bar\Gamma_2 \\ \bar\sigma_2 \end{pmatrix}$ по правилу $A_1 \longleftrightarrow A_2$, $\begin{pmatrix} F_1 \\ \sigma \end{pmatrix} \longleftrightarrow \begin{pmatrix} F_2 \\ \sigma \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} E \\ 1 \end{pmatrix} \longleftrightarrow \begin{pmatrix} E \\ 2 \end{pmatrix}$.

Правило изменения знака можно получить проводя сравнение с численными значениями, приведенными в таблице /§2 части II/. Так, например, для $3\Gamma\sigma$-символов, не содержащих представления E, при замене любой пары аргументов справедливо равенство

$$\begin{pmatrix} \bar\Gamma_1 & \bar\Gamma_2 & \Gamma_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} .$$

Одно из наиболее простых и полезных следствий указанного свойства симметрии - возможность упрощения выражений, содержащих A_2 представление, таким же образом, как и для выражений, содержащих A_1. Напомним, что A_1 линия может быть стерта с графика без изменения последнего. Замена аргумента $A_2 \longleftrightarrow A_1$ позволяет обобщить это правило на линию A_2.

Для более сложных чем $3\Gamma\sigma$-символов правило замены аргументов $\Gamma \longleftrightarrow \bar\Gamma$ легко получается при использовании графического представления. В произвольных графиках $n\Gamma\sigma$-символов замену $\Gamma \longleftrightarrow \bar\Gamma$ можно совершать вдоль произвольной линии с двумя свободными концами или вдоль произвольной замкнутой линии. Абсолютная величина символа при этом не меняется. Детальные правила нахождения фаз сформулированы в книге Свиридова и Смирнова [3], однако используемые там $3\Gamma\sigma$-символы для кубической группы отличаются от принятых в настоящих лекциях, вследствие другой ориентации базисов. В той же книге разобраны некоторые частные свойства симметрии, полезные при расчетах. Например, для $3\Gamma\sigma$-символа, содержащего только трехмерные представления, можно совершать замену $\Gamma \longleftrightarrow \bar\Gamma$ для одного представления без изменения абсолютной величины символа.

Заметим, наконец, что для группы вращений помимо классических свойств симметрии njm-символов, имеются еще дополнительные функциональные свойства симметрии, открытые Редже. Связь симметрии Редже с симметрией $n\Gamma\sigma$-символов для точечных групп подробно не исследована.

Упражнение.

Указать возможные замены аргументов $\Gamma \longleftrightarrow \bar\Gamma$ для 6Γ и 9Γ-символов кубических точечных групп.

Литературные указания.

Свойства симметрии $n\Gamma$-символов для кубических групп обсуждены в книге [3]. Более общее рассмотрение высших симметрий коэффициентов векторного сложения проведено в работе [14].

§7. АЛГЕБРА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ.

При изменении схемы связи в тензорных произведениях, как уже отмечалось ранее, существенным обстоятельством является наличие или отсутствие коммутативности компонент тензорных операторов. При построении колебательных операторов мы будем использовать неприводимые тензорные операторы рождения и уничтожения, обозначаемые в дальнейшем

$$a^{+(\Gamma)}_{s\sigma}\ , \qquad a^{(\Gamma)}_{s\sigma}\ ,$$

где s – номер колебания, Γ – его тип симметрии, σ – компонента в случае многомерных представлений.

a – оператор уничтожения,

a^+ – оператор рождения.

Операторы рождения и уничтожения колебательных квантов удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$\left[a^{+(\Gamma)}_{s\sigma}\, , a^{+(\Gamma')}_{s'\sigma'}\right] = 0,$$

$$\left[a^{(\Gamma)}_{s\sigma}\, , a^{(\Gamma')}_{s'\sigma'}\right] = 0, \qquad (7\text{-}1)$$

$$\left[a^{+(\Gamma)}_{s\sigma}\, , a^{(\Gamma')}_{s'\sigma'}\right] = -\delta_{ss'}\,\delta_{\Gamma\Gamma'}\,\delta_{\sigma\sigma'}.$$

При проведении расчетов с операторами a, a^+ удобно представлять все операторы в виде так называемого нормального произведения, т.е. такого произведения, в котором все операторы рождения стоят слева от операторов уничтожения. Произвольный оператор всегда можно преобразовать к такому виду, воспользовавшись соотношениями коммутации.

Пример. Представим оператор $a_1a_2a_2^+a_3a_4^+$ в нормальной форме. Для простоты все операторы считаем преобразующимися по представлению A_1. Все операторы попарно коммутируют кроме a_2 и a_2^+, поэтому

$$a_1a_2a_2^+a_3a_4^+ = a_4^+a_2a_2^+a_1a_3 = a_4^+a_2^+a_2a_1a_3 + a_4^+a_1a_3\ .$$

В более сложных случаях для приведения операторов к нормальной форме следует воспользоваться теоремой Вика, которая сводит задачу к чисто технической. Прежде чем сформулировать теорему, введем понятие N-произведения и спаривания двух операторов.

<u>N-произведение</u> операторов есть такое произведение, в котором все операторы рождения стоят слева от операторов уничтожения. Приведем примеры:

$$N(a_1a_2^+) = a_2^+a_1\ ; \qquad N(a_1a_1^+) = a_1^+a_1\ ;$$

$$N(a_1a_2a_2^+a_3a_4^+) = a_2^+a_4^+a_1a_2a_3\ , \quad \text{и т.д.}$$

Легко видеть, что под знаком нормального произведения операторы можно переставлять местами, результат от этого не изменится.

$$N(a\,a^+) = N(a^+a) = a^+a\ .$$

<u>Спаривание</u> двух операторов a и $в$ обозначим $\overbrace{a\ в}$ и определим выражением

$$\overbrace{a\ в} = aв - N(aв)\ .$$

Для операторов, удовлетворяющих коммутационным соотношениям (7-1) спаривания имеют вид:

$$\overbrace{a^+\ a} = a^+a - a^+a = 0, \qquad \overbrace{a^+\ a^+} = 0,$$

$$\overbrace{a\ a^+} = a\,a^+ - N(a\,a^+) = a\,a^+ - a^+a = 1,$$

т.е. отличны от нуля только спаривания вида $\overbrace{a\ a^+}$.

Теперь сформулируем <u>теорему Вика</u>.

Произведение операторов выражается через всевозможные N-произведения со всевозможными спариваниями:

$$(A\,B\,C\dots X\,Y) = N(A\,B\,C\dots X\,Y) +$$

$$+\ N(\overbrace{A\,B}\,C\dots X\,Y) + N(\overbrace{A\,B\,C}\dots X\,Y)$$

$$+\dots + N(\overbrace{A\,B}\,\overbrace{C\dots X}\,Y) + \dots + N(\overbrace{A\,B\,C\dots X\,Y}) + \dots$$

Пример:

$$aaa^+a^+ = N(aaa^+a^+) + N(aaa^+a^+) + N(aaa^+a^+) + N(aaa^+a^+) + N(aaa^+a^+) + N(aaa^+a^+) + N(aaa^+a^+) = a^+a^+aa + 4a^+a + 2$$

В качестве другого примера представим в нормальном виде коммутатор двух операторов $[a_1^+a_2^+a_3a_4,\ a_3^+a_4^+a_1a_2]$. Для этого приведем сначала к нормальному виду произведения этих двух операторов.

$$a_1^+a_2^+a_3a_4a_3^+a_4^+a_1a_2 = a_1^+a_2^+a_3^+a_4^+a_1a_2a_3a_4 + a_1^+a_2^+a_4^+a_1a_2a_4 + a_1^+a_2^+a_3^+a_1a_2a_3 + a_1^+a_2^+a_1a_2,$$

$$a_3^+a_4^+a_1a_2a_1^+a_2^+a_3a_4 = a_1^+a_2^+a_3^+a_4^+a_1a_2a_3a_4 + a_2^+a_3^+a_4^+a_2a_3a_4 + a_1^+a_3^+a_4^+a_1a_3a_4 + a_3^+a_4^+a_3a_4 .$$

$$[\ ,\ ] = a_1^+a_2^+a_4^+a_1a_2a_4 + a_1^+a_2^+a_3^+a_1a_2a_3 + a_2^+a_3^+a_4^+a_2a_3a_4 - a_1^+a_3^+a_4^+a_1a_3a_4 + a_1^+a_2^+a_1a_2 - a_3^+a_4^+a_3a_4 .$$

Таким образом мы оформулировали правила работы с операторами a, a^+ либо предполагая, что все они полносимметричные, либо пренебрегая свойствами симметрии. Обобщим теперь изложенные формулы приведения к N-форме на тензорные произведения операторов. Прежде чем формулировать общие правила рассмотрим конкретный пример.

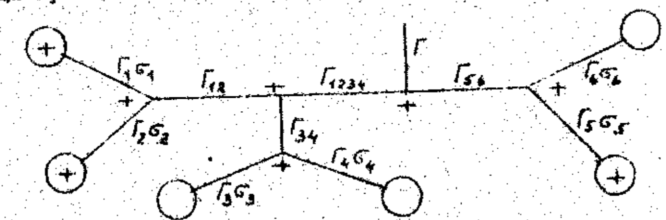
$$\mathcal{V} = \left\{\left[\left(a_{s_1}^{+(\Gamma_1)} \times a_{s_2}^{+(\Gamma_2)}\right)^{\Gamma_{12}} \times \left(a_{s_3}^{(\Gamma_3)} \times a_{s_4}^{(\Gamma_4)}\right)^{\Gamma_{34}}\right]^{\Gamma_{1234}} \times \left(a_{s_5}^{+(\Gamma_5)} \times a_{s_6}^{(\Gamma_6)}\right)^{\Gamma_{56}}\right\}^{\Gamma}_{\sigma} \qquad (7\text{-}2)$$

В аналитическом виде оператор записывается

$$\mathcal{V} = \sum_{\substack{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\\ \sigma_4\sigma_5\sigma_6}} (a^+_{s_1})^{\Gamma_1}_{\sigma_1} (a^+_{s_2})^{\Gamma_2}_{\sigma_2} (a_{s_3})^{\Gamma_3}_{\sigma_3} (a_{s_4})^{\Gamma_4}_{\sigma_4} (a^+_{s_5})^{\Gamma_5}_{\sigma_5} (a_{s_6})^{\Gamma_6}_{\sigma_6} \times \left([\Gamma_{12}][\Gamma_{34}][\Gamma_{1234}][\Gamma_{56}][\Gamma]\right)^{1/2} \begin{pmatrix}\Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_{12}\\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_{12}\end{pmatrix} \begin{pmatrix}\Gamma_3 & \Gamma_4 & \Gamma_{34}\\ \sigma_3 & \sigma_4 & \sigma_{34}\end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix}\Gamma_{12} & \Gamma_{34} & \Gamma_{1234}\\ \sigma_{12} & \sigma_{34} & \sigma_{1234}\end{pmatrix} \begin{pmatrix}\Gamma_{1234} & \Gamma_{56} & \Gamma\\ \sigma_{1234} & \sigma_{56} & \sigma\end{pmatrix} \begin{pmatrix}\Gamma_5 & \Gamma_6 & \Gamma_{56}\\ \sigma_5 & \sigma_6 & \sigma_{56}\end{pmatrix} .$$

Диаграмма соответствующего коэффициента Вигнера имеет вид:



(+) и ( ) указывают на наличие оператора рождения или уничтожения.

Приведем оператор $\mathcal{V}$ к нормальной форме, т.е. соберем вместе все операторы рождения, а затем все операторы уничтожения. Мы будем использовать знак нормального произведения перед тензорным произведением, подразумевая, что под знаком нормального произведения компоненты тензорных операторов коммутируют, но на схему связи знак нормального произведения не влияет. Таким образом применяя теорему Вика к оператору в виде (7-2) мы можем сокращенно записать

$$\mathcal{V} = N\left\{\left[\left(a_{s_1}^{+\Gamma_1} \times a_{s_2}^{+\Gamma_2}\right)^{\Gamma_{12}} \times \left(a_{s_3}^{\Gamma_3} \times a_{s_4}^{\Gamma_4}\right)^{\Gamma_{34}}\right]^{\Gamma_{1234}} \times \left(a_{s_5}^{+\Gamma_5} \times a_{s_6}^{\Gamma_6}\right)^{\Gamma_{56}}\right\}^{\Gamma} \qquad (7\text{-}3)$$

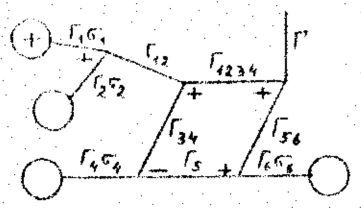
$$+ N\left\{\left[\left(a_{s_1}^{+\Gamma_1}, a_{s_2}^{+\Gamma_2}\right)^{\Gamma_{12}} \times \left(a_{s_3}^{\Gamma_3}, a_{s_4}^{\Gamma_4}\right)^{\Gamma_{34}}\right]^{\Gamma_{1234}} \times \left(a_{s_5}^{+\Gamma_5}, a_{s_6}^{\Gamma_6}\right)^{\Gamma_{56}}\right\}^{\Gamma}$$

$$+\mathcal{N}\left\{\left[\left(a^{+\Gamma_1}_{s_1}\times a^{+\Gamma_2}_{s_2}\right)^{\Gamma_{12}}\times\left(a^{\Gamma_3}_{s_3}\times a^{\Gamma_4}_{s_4}\right)^{\Gamma_{34}}\right]^{\Gamma_{1234}}\times\left(a^{+\Gamma_5}_{s_5}\times a^{\Gamma_6}_{s_6}\right)^{\Gamma_{56}}\right\}^{\Gamma}$$

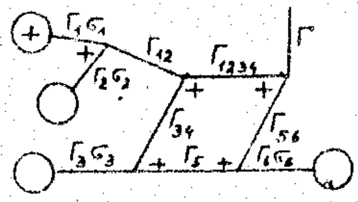
Спаривание двух тензорных операторов здесь обозначает их замену на коммутатор, т.е.

$$\overline{a^{\Gamma_3}_{s_3}\; a^{+\Gamma_5}_{s_5}} = \delta_{s_3 s_5}\,\delta_{\Gamma_3\Gamma_5}\,\delta_{\sigma_3\sigma_5}\,.$$

Графики второго и третьего членов в (7-3) имеют соответственно вид



$$\delta_{s_3 s_5}\,\delta_{\Gamma_3\Gamma_5}\,\cdot\sqrt{[\Gamma_{12}][\Gamma_{34}][\Gamma_{1234}][\Gamma_{56}][\Gamma]}$$

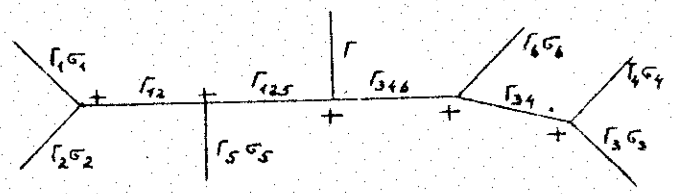


$$\delta_{s_4 s_5}\,\delta_{\Gamma_4\Gamma_5}\,\cdot\sqrt{[\Gamma_{12}][\Gamma_{34}][\Gamma_{1234}][\Gamma_{56}][\Gamma]}$$

При построении графиков мы воспользовались тем фактом, что $\delta_{\sigma\sigma'}$ изображается линией и заменили два спаренных оператора на соединяющую линию. Теперь все члены в выражении (7-3) можно преобразовывать не заботясь о некоммутативности операторов.

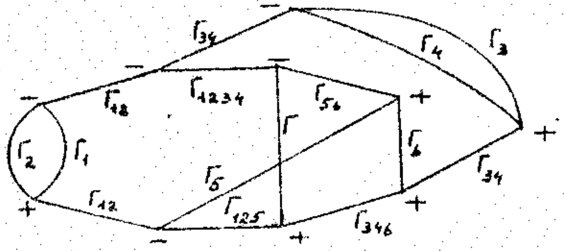
Матрицу преобразования к новой схеме связи для первого члена в (7-3) /$\mathcal{N}$-произведение без спариваний/ получим, вычертив схему результирующей связи представлений, связав все соответствующие концы исходного и конечного графиков и умножив полученное выражение на квадратный корень из размерностей всех промежуточных представлений.

Первый график нужно привести к виду



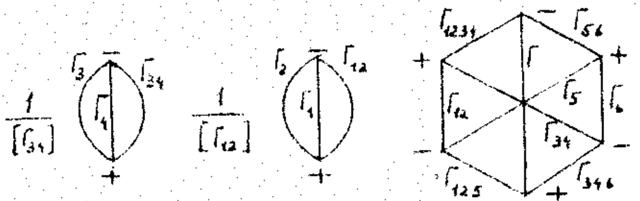
Для матрицы преобразования получаем

$$\left([\Gamma_{12}][\Gamma_{125}][\Gamma_{34}][\Gamma_{346}][\Gamma_{12}][\Gamma_{34}][\Gamma_{1234}][\Gamma_{56}]\right)^{1/2}\quad\times$$



Найденный график упростим, удалив с него петли, образуемые представлениями Γ_1, Γ_2 и Γ_3, Γ_4. В результате для матрицы преобразования имеем:

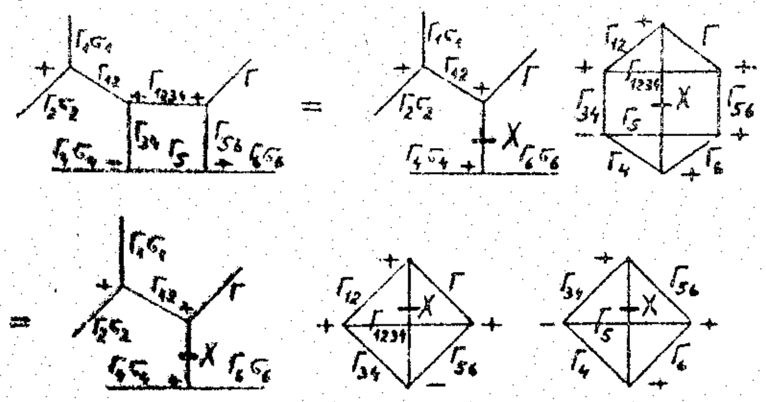
$$\left([\Gamma_{12}][\Gamma_{125}][\Gamma_{34}][\Gamma_{346}][\Gamma_{12}][\Gamma_{34}][\Gamma_{1234}][\Gamma_{56}]\right)^{1/2}\quad\times$$



Окончательно, аналитическое выражение для матрицы преобразования принимает вид

$$\left([\Gamma_{125}][\Gamma_{345}][\Gamma_{1234}][\Gamma_{56}]\right)^{1/2} \begin{Bmatrix} \Gamma_{1234} & \Gamma & \Gamma_{56} \\ \Gamma_{34} & \Gamma_{346} & \Gamma_6 \\ \Gamma_{12} & \Gamma_{125} & \Gamma_5 \end{Bmatrix} .$$

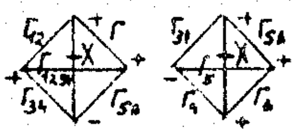
Матрицы преобразования для второго и третьего слагаемых в формуле (7-3) найдем, преобразуя исходные графики. Для этого разрежем их по четырем линиям. Во время графического преобразования множитель $\left([\Gamma_{12}][\Gamma_{34}][\Gamma_{1234}][\Gamma_{56}][\Gamma]\right)^{1/2}$ временно опустим.



Напомним, что по перечеркнутой линии проводится суммирование по представлениям с весом $\{\Gamma\}$. Поэтому для второго члена из (7-3) имеем выражение

$$\delta_{s_3 s_5}\delta_{\Gamma_3\Gamma_5}\left([\Gamma_{34}][\Gamma_{56}][\Gamma_{1234}]\right)^{1/2}\sum_{X}[X]^{1/2} \times$$

$$\times\left\{\left(a_{s_1}^{+\Gamma_1}\times a_{s_2}^{+\Gamma_2}\right)^{\Gamma_{12}}\cdot\left(a_{s_4}^{\Gamma_4}\times a_{s_6}^{\Gamma_6}\right)^{X}\right\}^{\Gamma}$$



Третий член в (7-3) преобразуется также как и второй. Таким образом мы представили оператор U в нормальной форме.

$$U = \sum_{\Gamma_{125}\Gamma_{346}}\left([\Gamma_{56}][\Gamma_{125}][\Gamma_{346}][\Gamma_{1234}]\right)^{1/2}\begin{Bmatrix} \Gamma_{1234} & \Gamma & \Gamma_{56} \\ \Gamma_{34} & \Gamma_{346} & \Gamma_6 \\ \Gamma_{12} & \Gamma_{125} & \Gamma_5 \end{Bmatrix} \times$$

$$\times\left\{\left[\left(a_{s_1}^{+\Gamma_1}\times a_{s_2}^{+\Gamma_2}\right)^{\Gamma_{12}}\cdot a_{s_5}^{+\Gamma_5}\right]^{\Gamma_{125}}\times\left[\left(a_{s_3}^{\Gamma_3}\times a_{s_4}^{\Gamma_4}\right)^{\Gamma_{34}}\cdot a_{s_6}^{\Gamma_6}\right]^{\Gamma_{346}}\right\}^{\Gamma}$$

$$+\ \delta_{s_3 s_5}\delta_{\Gamma_3\Gamma_5}\sum_{X}\left([X][\Gamma_{34}][\Gamma_{56}][\Gamma_{1234}]\right)^{1/2}(-1)^{\Phi_1}\begin{Bmatrix} X & \Gamma_4 & \Gamma_6 \\ \Gamma_5 & \Gamma_{56} & \Gamma_{34} \end{Bmatrix} \times$$

$$\times\begin{Bmatrix} X & \Gamma & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{1234} & \Gamma_{34} & \Gamma_{56} \end{Bmatrix}\left[\left(a_{s_1}^{+\Gamma_1}\times a_{s_2}^{+\Gamma_2}\right)^{\Gamma_{12}}\times\left(a_{s_4}^{\Gamma_4}\times a_{s_6}^{\Gamma_6}\right)^{X}\right]^{\Gamma}$$

$$+\ \delta_{s_4 s_5}\delta_{\Gamma_4\Gamma_5}\sum_{X}\left([X][\Gamma_{34}][\Gamma_{56}][\Gamma_{1234}]\right)^{1/2}(-1)^{\Phi_2}\begin{Bmatrix} X & \Gamma_3 & \Gamma_6 \\ \Gamma_5 & \Gamma_{56} & \Gamma_{34} \end{Bmatrix} \times$$

$$\times\begin{Bmatrix} X & \Gamma & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{1234} & \Gamma_{34} & \Gamma_{56} \end{Bmatrix}\left[\left(a_{s_1}^{+\Gamma_1}\times a_{s_2}^{+\Gamma_2}\right)^{\Gamma_{12}}\cdot\left(a_{s_3}^{\Gamma_3}\times a_{s_6}^{\Gamma_6}\right)^{X}\right]^{\Gamma} .$$

Здесь

$$\Phi_1 = X + \Gamma + \Gamma_{12} - \Gamma_5 + \Gamma_6 + \Gamma_{56} ,$$

$$\Phi_2 = X + \Gamma + \Gamma_{12} + \Gamma_4 + \Gamma_6 + \Gamma_{34} + \Gamma_{56} .$$

На примере проведенного расчета мы показали, что теоремой Вика можно воспользоваться и при приведении к нормальному виду произведения тензорных операторов. При этом она лишь слегка видоизменяется. Общий рецепт применения теоремы Вика состоит в следующем.

а/ Наряду с исходным оператором следует образовать все-возможные ненулевые спаривания. Графически спаривание соответствует соединению свободных концов, отвечающих спаренным операторам.

б/ Заменив исходный оператор на сумму исходного оператора со всевозможными результатами спариваний, мы можем считать далее, что все компоненты тензорных операторов взаимно коммутируют.

в/ Дальнейшее изменение схемы связи при необходимости проводится как для коммутирующих операторов.

Упражнение 7.1.

Записать в нормальной форме операторы

$$(q^{F_2}\times q^{F_1})^{E};\quad (q^{E}\cdot q^{E})^{E};$$

$$[(q^{F_2}\cdot q^{F_1})^{F_2}\times q^{F_2}]^{A_1};\quad [(q^{E}\cdot q^{E})^{E}\cdot q^{E}]^{A_1}.$$

Литературные указания.

Теорема Вика обсуждается, например, в книге [15]. Применение теоремы к тензорным произведениям операторов и использование графических методов расчета спариваний тензорных операторов ранее в литературе не обсуждались.

§8. КЛАССИФИКАЦИЯ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ В НЕСТАНДАРТНОМ БАЗИСЕ.

При описании вращательных состояний и вращательных операторов обычно используется так называемый стандартный базис $|J, M\rangle$, в котором все состояния, относящиеся к одному неприводимому представлению группы вращений, J, нумеруются индексом M – проекцией момента количества движения на ось z /или иными словами, неприводимым представлением подгруппы $O(2)$/. Однако, при решении колебательно-вращательных задач для симметричных молекул удобно использовать функции и операторы, приведенные по симметрии относительно точечной группы G, являющейся группой симметрии статической модели молекулы.

Первым этапом при построении вращательных состояний и операторов, симметризованных относительно точечной подгруппы, является выбор нестандартного базиса для группы вращений. Данная задача есть задача построения базиса для цепочки групп $O(3) \supset G$. С формальной математической точки зрения цепочки групп $G_1 \supset G$ следует разбить на два типа.

а/ Мультипликативно свободные цепочки, т.е. такие цепочки, в которых все состояния для данного неприводимого представления группы G_1 однозначно характеризуются неприводимыми представлениями подгруппы G. Примером такой цепочки является последовательность $O(3) \supset O(2)$, задающая стандартный базис для $O(3)$. Другой пример, который будет рассматриваться в следующем параграфе, – цепочка групп $U(n) \supset U(n-1) \supset \ldots \supset U(1)$, определяющая базис Гельфанда для унитарной группы $U(n)$. К этому же типу относится цепочка $O \supset D_4 \supset D_2$, определяющая базис для точечной группы O.

б/ Цепочки групп $G_1 \supset G$, для которых в разложении неприводимых представлений группы G_1 на неприводимые представления подгруппы G одно и то же неприводимое представление встречается несколько раз. Примером такой цепочки является цепочка групп $O(3) \supset O$. Для конкретизации базиса в этом случае необходимы дополнительные соображения.

Остановимся более подробно на классификации вращательных функций и операторов для молекул типа сферического волчка, используя цепочку групп $SO(3) \supset O$. Разложение неприводимых представлений группы $SO(3)$ по неприводимым представлениям группы O задается следующей таблицей:

J	$\sum_i \Gamma_i$
0	A_1
1	F_1
2	$E + F_2$
3	$A_2 + F_1 + F_2$
4	$A_1 + E + F_1 + F_2$
5	$E + 2F_1 + F_2$
6	$A_1 + A_2 + E + F_1 + 2F_2$
7	$A_2 + E + 2F_1 + 2F_2$
8	$A_1 + 2E + 2F_1 + 2F_2$
9	$A_1 + A_2 + E + 3F_1 + 2F_2$
10	$A_1 + A_2 + 2E + 2F_1 + 3F_2$
11	$A_2 + 2E + 3F_1 + 3F_2$

Для произвольного J, представимого в виде $J = 12p+q$, где p и q целые, разложение имеет вид:

$$(J) = p\left(A_1 + A_2 + 2E + 3F_1 + 3F_2\right) + (q),$$

а разложение (q) приведено в таблице.

Из таблицы следует, в частности, что уже при $J = 5$ построение симметризованных состояний типа F_1 не может быть проведено однозначно. В большинстве задач однако, удобно иметь с самого начала однозначным образом выбранный базис. Для построения такого базиса необходимо ввести классифицирующий оператор, при этом базисные функции определяются как собственные функции классифицирующего оператора. Для однозначного построения базиса собственные функции классифицирующего оператора, отвечающие различным индексам мультиплетности, должны относиться к разным собственным значе-

ниям классифицирующего оператора. Для цепочки $SO(3) \supset O$ в качестве такого оператора можно выбрать оператор $R^4_{A_1}$. /Отметим, что при построении базиса с помощью классифицирующего оператора остается некоторый произвол в выборе фазового множителя./

Прежде чем привести явное выражение для оператора $R^4_{A_1}$ через стандартные компоненты, напомним общую процедуру перехода от стандартного базиса к нестандартному.

Пусть $|J, M\rangle$ $(M = J, J-1, \dots, -J)$ стандартный базисный набор функций, характеризуемых определенным вращательным квантовым числом J /неприводимое представление $SO(3)$/ и проекцией M на ось z /неприводимое представление подгруппы $SO(2)$/. Аналогично функциям можно рассматривать и стандартные компоненты T^J_M $(M = J, \dots, -J)$ неприводимых относительно $SO(3)$ тензорных операторов.

Нестандартный базис вращательных функций $|J, \rho\rangle \equiv |J, n\Gamma\sigma\rangle$ характеризуется типом неприводимого представления Γ относительно точечной группы, строкой σ этого представления и индексом внутренней мультиплетности n. Явное задание нестандартного базиса осуществляется с помощью матрицы перехода $\langle J, M | J, n\Gamma\sigma\rangle$

$$|J, n\Gamma\sigma\rangle = \sum_M |J, M\rangle \langle J, M | J, n\Gamma\sigma\rangle .$$

Если матрица перехода определена однозначно, то тем самым однозначно определен и нестандартный базисный набор. Построение неприводимых тензорных операторов в нестандартном базисе из стандартных компонент осуществляется с помощью той же матрицы перехода $\langle J, M | J, n\Gamma\sigma\rangle$, что и для функций.

$$T^J_{n\Gamma\sigma} = \sum_M \langle J, M | J, n\Gamma\sigma\rangle \, T^J_M .$$

Явное выражение для коэффициентов перехода $\langle J, M | J, n\Gamma\sigma\rangle$ для конкретных задач зависит прежде всего от того, каким образом ориентирован стандартный базис $|J, M\rangle$ относительно группы G. Например, в качестве стандартного базиса мы можем взять функции $|J, M\rangle$, характеризуемые определенной проекцией на одну из осей C_4, C_3 и т.д. С другой стороны при выбранной ориентации базиса матрица перехода $\langle J, M \mid J, n\Gamma\sigma\rangle$ вообще говоря определена с точностью до унитарного преобразования внутри подпространства с заданными J, Γ, σ, но разными n. Этот произвол как раз и устраняется при введении дополнительного условия диагональности классифицирующего оператора.

Вернемся теперь к оператору $R^4_{A_1}$. Его явный вид в системе координат с осью z, направленной вдоль оси C_4

$$R^4_{A_I} = (7/12)^{1/2}\, T^4_0 + (5/24)^{1/2}\left(T^4_4 + T^4_{-4}\right).$$

Почему же именно оператор $R^4_{A_1}$ использован для определения нестандартного базиса? С математической точки зрения этот оператор удобен, поскольку он позволяет при произвольных J различать функции с разными n – т.е. он не приводит к случайному вырождению или квазивырождению состояний одного типа симметрии, но с разными значениями n. С физической же точки зрения данный оператор является наиболее важным при описании эффектов расщепления вращательных уровней для полносимметричных колебательных состояний. Именно это обстоятельство исторически и обусловило используемый теперь выбор нестандартного базисного набора для цепочки групп $SO(3) \supset O$. Явный вид соответствующих матриц перехода для низших значений J приведен в §I части II данных лекций.

Введение базиса $|J, n\Gamma\sigma\rangle$, или в сокращенных обозначениях $|J, p\rangle$, позволяет определить непосредственно в этом базисе коэффициенты векторного сложения, так называемые $F^{J_1\ J_2\ J_3}_{p_1\ p_2\ p_3}$ символы, которые играют такую же роль, как и коэффициенты Вигнера для группы вращений. Связь этих коэффициентов с $3jm$-символами для группы вращений задается соотношением

$$F^{J_1\ J_2\ J_3}_{p_I\ p_2\ p_3} = \sum_{m_1 m_2 m_3} \langle J_I m_I \mid J_I p_I\rangle \langle J_2 m_2 \mid J_2 p_2\rangle \cdot \langle J_3 m_3 \mid J_3 p_3\rangle \begin{pmatrix} J_I & J_2 & J_3 \\ m_I & m_2 & m_3 \end{pmatrix}.$$

Поскольку матрица перехода известна в большинстве случаев только численно, то и для F символов отсутствуют аналитические выражения и задаются они, как правило, в виде таблиц. Уменьшить число табулируемых величин позволяет переход от F коэффициентов к соответствующим изоскалярным множителям

$$K^{J_I\ \ J_2\ \ J_3}_{n_I\Gamma_I\ n_2\Gamma_2\ n_3\Gamma_3} = F^{J_I\qquad J_2\qquad J_3}_{n_I\Gamma_I\sigma_I\ n_2\Gamma_2\sigma_2\ n_3\Gamma_3\sigma_3} \Big/ F^{\Gamma_I\ \Gamma_2\ \Gamma_3}_{\sigma_I\ \sigma_2\ \sigma_3}$$

которые по лемме Рака не зависят от строк неприводимых представлений. Значительное уменьшение объема таблиц связано с малым числом различных F символов для точечной группы.

Для частных значений $F^{0\,J\,J'}$ и $K^{0\,J\,J'}$ символов имеются простые выражения:

$$F^{0\ J\ J'}_{A_I\ p\ p'} = (-1)^J (2J+1)^{-1/2}\, \delta_{JJ'}\, \delta_{pp'};$$

$$K^{0\ \ J\ \ J'}_{A_I\ nC\ n'C'} = (-1)^J \sqrt{\frac{[C]}{2J+1}}\, \delta_{JJ'}\, \delta_{nn'}\, \delta_{CC'}.$$

F коэффициенты используются при применении теоремы Вигнера-Эккарта для группы $SO(3)$ непосредственно в нестандартном базисе. Для матричных элементов тензорных операторов, неприводимых относительно группы вращений имеем соотношение

$$\langle \alpha' J' p' | T^{(\varkappa)}_q | \alpha J p\rangle = (-1)^J F^{\varkappa J J'}_{q p p'} \langle \alpha' J' \| T^{(\varkappa)} \| \alpha J\rangle.$$

Если же рассматривать тензорные операторы, неприводимые относительно точечной группы, то для них теорема Вигнера-Эккарта выражается следующим образом:

$$\langle \beta' c' \sigma' | T^{(\Gamma)}_{\alpha} | \beta c \sigma \rangle = F^{\Gamma c c'}_{\alpha \sigma \sigma'} \langle \beta' c' \| T^{(\Gamma)} \| \beta c \rangle .$$

Приведенные матричные элементы относительно группы вращений и точечной подгруппы для тензорных операторов, которые характеризуются определенными свойствами симметрии и относительно группы вращений и относительно точечной группы, связываются с помощью K коэффициентов

$$\langle \alpha' J' n' C' \| T^{(\kappa, nC)} \| \alpha'' J'' n'' C'' \rangle =$$

$$= (-1)^{J'} K^{\kappa \ \ J'' \ \ J'}_{nC \ n''C'' \ n'C'} \langle \alpha' J' \| T^{(\kappa)} \| \alpha'' J'' \rangle .$$

Тензорное связывание операторов также может быть проведено непосредственно в нестандартном базисе при использовании $F^{J_1 J_2 J_3}_{p_1 p_2 p_3}$ коэффициентов

$$\left(A^{J_1} \cdot B^{J_2}\right)^{J_3}_{p_3} = (-1)^{J_3} \sqrt{2J_3+1} \sum_{p_1, p_2} F^{J_1 J_2 J_3}_{p_1 p_2 p_3} A^{J_1}_{p_1} B^{J_2}_{p_2}$$

Используя процедуру тензорного связывания относительно точечной группы

$$\left(A^{J_1 n_1 C_1} \cdot B^{J_2 n_2 C_2}\right)^{C_3}_{\sigma_3} =$$

$$= \sqrt{[C_3]} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} F^{C_1 C_2 C_3}_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} A^{J_1 n_1 C_1}_{\sigma_1} B^{J_2 n_2 C_2}_{\sigma_2}$$

мы можем получить соотношение, связывающее тензорное произведение относительно группы $SO(3)$ с тензорным произведением относительно точечной подгруппы

$$\left(A^{J_1} \cdot B^{J_2}\right)^{J_3 n_3 C_3} = (-1)^{J_3} \sqrt{2J_3+1} \frac{1}{\sqrt{[C_3]}} \cdot$$

$$\sum_{n_1 C_1, n_2 C_2} K^{J_1 \ \ J_2 \ \ J_3}_{n_1 C_1 \ n_2 C_2 \ n_3 C_3} \left(A^{J_1 n_1 C_1} \cdot B^{J_2 n_2 C_2}\right)^{C_3}$$

или аналогичное обратное соотношение, получение которого основано на свойстве унитарности матрицы коэффициентов

$$\left(A^{J_1 n_1 C_1} \cdot B^{J_2 n_2 C_2}\right)^{C_3} = \frac{1}{\sqrt{[C_3]}} \sum_{J_3, \sigma_3} (-1)^{J_3} \sqrt{2J_3+1}$$

$$K^{J_1 \ \ J_2 \ \ J_3}_{n_1 C_1 \ n_2 C_2 \ n_3 C_3} \left(A^{J_1} \cdot B^{J_2}\right)^{J_3 n_3 C_3} .$$

Упражнение 8.1.

Указать свойства симметрии F и K коэффициентов.

Упражнение 8.2.

Какие операторы можно построить с помощью тензорного связывания операторов A^{2, F_2} и $B^{2, E}$, заданных для цепочки групп $SO(3) \supset O$.

Литературные указания.

Изложение вопросов данного параграфа следует работам [12, 16-18]. Работы других авторов могут отличаться выбором фаз, матриц неприводимых представлений и т.п. Общие вопросы использования цепочек групп в молекулярной спектроскопии обсуждены в работах [19, 20].

§9. ПЕРЕСТАНОВОЧНАЯ СИММЕТРИЯ ТЕНЗОРОВ.

Рассмотрим в качестве первого примера тензорное произведение двух операторов типа F_2 для кубической группы

$$a^{F_2},\ a^{F_2}.$$

В §2 мы уже показали, что данное произведение естественным образом разбивается на симметризованную и антисимметризованную части. Причем в частном случае, когда $a = в$, антисимметризованное произведение обращается в ноль. Это связано с тем, что в случае $a^{F_2} \times a^{F_2}$ мы имеем всего шесть отличных от нуля компонент:

$$a_x^{F_2} a_x^{F_2},\ a_y^{F_2} a_y^{F_2},\ a_z^{F_2} a_z^{F_2},\ a_x^{F_2} a_y^{F_2},\ a_x^{F_2} a_z^{F_2},\ a_y^{F_2} a_z^{F_2}.$$

Произведение $a^{F_2} \times a^{F_2}$ очевидно симметрично относительно перестановок сомножителей. Этот простой пример указывает на возможность использования группы перестановок /симметрическая группа S_N / для классификации тензорных произведений операторов $\underbrace{a^{\Gamma} \times a^{\Gamma} \times \ldots \times a^{\Gamma}}_{N\ \text{раз}}$ и тензорных произведений наборов функций $\{\psi^{\Gamma}\} \times \{\psi^{\Gamma}\} \times \ldots \times \{\psi^{\Gamma}\}$.

Предварительно напомним некоторые сведения о группе перестановок.

Группа S_N содержит $N!$ элементов: $\begin{pmatrix} 1 & 2 & \ldots & n \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \ldots & \alpha_n \end{pmatrix}$.

Каждый элемент характеризуется циклической структурой, т.е. совокупностями индексов, преобразующихся друг через друга. Например перестановка $\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ 2 & 3 & 1 & 5 & 4 & 7 & 6 & 8 \end{pmatrix}$ представляет собой произведение четырех замкнутых циклов:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4 & 5 \\ 5 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 6 & 7 \\ 7 & 6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 8 \\ 8 \end{pmatrix}.$$

В краткой записи эту же перестановку можно записать как $(123)(45)(67)(8)$. Циклы, состоящие из одного символа, обычно опускают при записи. Циклы из двух элементов называются транспозициями. Важность понятия о циклической структуре связана с тем, что для симметрической группы перестановки,

имеющие одну и ту же циклическую структуру, относятся к одному классу сопряженных элементов. /Элементы $\alpha, \beta \in S_N$ сопряжены, если $\exists\, \gamma \in S_N$, такой что $\gamma \alpha \gamma^{-1} = \beta$./

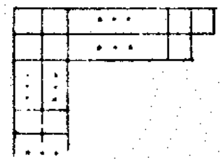
Структуру циклического разбиения перестановки, а следовательно и каждый класс сопряженных элементов можно характеризовать разбиением $(\underbrace{1,1,\ldots,1}_{\nu_1},\underbrace{2,2,\ldots,2}_{\nu_2},\ldots,\underbrace{N}_{\nu_N})$, содержащим ν_1 раз 1, ν_2 раз 2, и т.д. Причем $\nu_1 + 2\nu_2 + \ldots + N\nu_N = N$. Это разбиение показывает, что рассматриваемая перестановка содержит ν_1 одиночных циклов, ν_2 – транспозиций, и т.д.

Для группы S_N число различных классов равно числу разбиений N на положительные целые числа $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_N$, где

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_N \\ \lambda_2 &= \phantom{\nu_1 + {}} \nu_2 + \ldots + \nu_N \\ &\vdots \\ \lambda_N &= \phantom{\nu_1 + \nu_2 + \ldots + {}} \nu_N \end{aligned}$$

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \ldots \lambda_N; \quad \lambda_1 + \lambda_2 + \ldots + \lambda_N = N.$$

Такое разбиение обычно задают диаграммой Юнга,

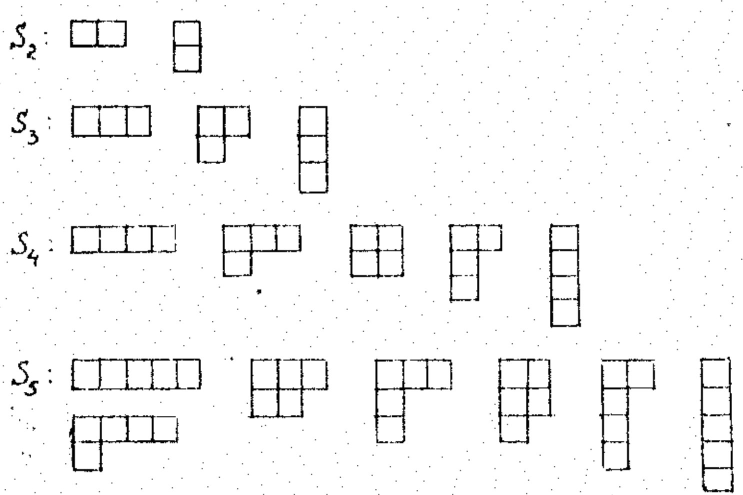
$[\lambda]$:  λ_1, λ_2, $\vdots$, λ_i, $\ldots$

в i-ой строке которой находится λ_i – клеток.

Для конечных групп число классов равно числу неприводимых представлений, поэтому удобно и неприводимые представления группы S_N характеризовать такими же диаграммами.

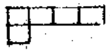
Пример.

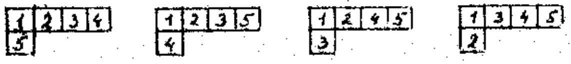
Выпишем все неприводимые представления для простейших групп перестановок, характеризуя их диаграммами Юнга.



Размерность представления может быть рассчитана как число диаграмм Юнга, в которых числа от I до N расставлены в лексикографическом порядке, т.е. возрастают и по строкам и по столбцам.

Пример.

Размерность представления  равна 4.

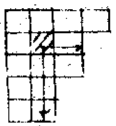


При таком способе нумерации строк неприводимых представлений задаются определенные свойства преобразования относительно цепочки подгрупп S_{N-1}, S_{N-2}, ... и т.д.

Весьма удобным является расчет размерностей представлений с использованием понятия угловой длины для данной ячейки диаграммы Юнга. Угловой длиной ячейки называется суммарное число ячеек, стоящих справа и снизу от данной плюс она сама.

Пример.

Для выделенной на диаграмме ячейки угловая длина равна 5.



Размерность $f^{[\lambda]}$ представления $[\lambda]$ может быть рассчитана по формуле

$$f^{[\lambda]} = N! / H_{[\lambda]} ,$$

где $H_{[\lambda]}$ - произведение угловых длин для всех ячеек диаграммы Юнга.

Представления, для которых диаграммы Юнга имеют вид одного столбца или одной строки, являются одномерными и описывают соответственно антисимметричное и полносимметричное представления. Все остальные схемы Юнга соответствуют симметризации по строкам и антисимметризации по столбцам.

Вернемся теперь к вопросу классификации тензорных произведений векторных пространств, т.е. произведений базисных наборов

$$\{\psi^r\} \times \{\psi^r\} \times \dots \times \{\psi^r\} .$$

Пусть каждый набор $\{\psi^r\}$ состоит из n компонент. Тогда в качестве совокупности преобразований мы можем рассмотреть всевозможные преобразования в n-мерном пространстве, т.е. группу $U(n)$.

Совокупность унитарных матриц $(n \times n)$, описывающих переход от одного базисного набора к другому, является примером представления группы $U(n)$. Все прочие представления группы $U(n)$ можно получить, разлагая на неприводимые компоненты тензорные произведения

$$\underbrace{\{\psi^r\} \times \{\psi^r\} \times \dots \times \{\psi^r\}}_{N \text{ раз}} .$$

Но как уже отмечалось, такое тензорное произведение можно разложить на части, воспользовавшись инвариантностью относительно перестановок сомножителей. Для тензорного произведения степени N типы перестановочной симметрии задаются схемами Юнга из N клеток /разбиение $[\lambda]$/. В теории групп доказывается, что осуществляемое таким образом разбиение тензорного произведения есть одновременно разбиение на неприводимые представления группы $U(n)$. То есть неприводимые представления $U(n)$ задаются разбиением $[\lambda]$.

Чтобы задать все функции, преобразующиеся по данному неприводимому представлению унитарной группы, надо в клетки схемы Юнга вписать индексы компонент /для группы $U(n)$ различных компонент n /.

Так например, представление $\boxed{}\boxed{}$ группы $U(3)$ имеет компоненты $\boxed{1}\boxed{1}$, $\boxed{1}\boxed{2}$, $\boxed{1}\boxed{3}$, $\boxed{2}\boxed{2}$, $\boxed{2}\boxed{3}$, $\boxed{3}\boxed{3}$,

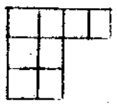
а представление $\begin{array}{|c|}\hline \\ \hline \\ \hline\end{array}$ компоненты $\begin{array}{|c|}\hline 1 \\ \hline 2 \\ \hline\end{array}$, $\begin{array}{|c|}\hline 1 \\ \hline 3 \\ \hline\end{array}$, $\begin{array}{|c|}\hline 2 \\ \hline 3 \\ \hline\end{array}$. В один

столбец не могут входить одинаковые числа, т.к. их антисимметричная комбинация обратится в ноль. Приведем еще один пример стандартной схемы Юнга для группы $U(3)$:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|c|c|}\hline 1 & 1 & 1 & 1 & 2 & 2 & 3 & 3 & 3 \\ \hline 2 & 2 & 2 & 3 & 3 \\ \cline{1-5} 3 & 3 \\ \cline{1-2}\end{array}$$

Легко видеть, что для группы $U(n)$ схемы Юнга не могут содержать более n строк. Само представление унитарной группы задается разбиением $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$. Размерность представления $[\lambda]$ группы $U(n)$ можно рассчитать по формуле

Размерность предотавления группы $U(n)$

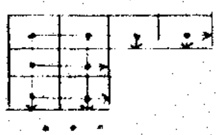


=

произведение чисел $\begin{array}{|c|c|c|c|}\hline n & n+1 & n+2 & n+3 \\ \hline n-1 & n \\ \cline{1-2} n-2 & n-1 \\ \cline{1-2}\end{array}$ ...

―――――――――――――

произведение угловых длин



Пример.

Размерность представления $\begin{array}{|c|c|}\hline & \\ \hline & \\ \hline\end{array}$ для группы $U(2)$

$$\begin{array}{|c|c|}\hline 2 & 3 \\ \hline 1 & 2 \\ \hline\end{array} \Big/ \begin{array}{|c|c|}\hline 3 & 2 \\ \hline 2 & 1 \\ \hline\end{array} = 1.$$

Размерность представления $\begin{array}{|c|c|}\hline & \\ \hline & \\ \hline\end{array}$ для группы $U(3)$

$$\begin{array}{|c|c|}\hline 3 & 4 \\ \hline 2 & 3 \\ \hline\end{array} \Big/ \begin{array}{|c|c|}\hline 3 & 2 \\ \hline 2 & 1 \\ \hline\end{array} = 6.$$

Использованный выше способ характеризации состояний внутри данного неприводимого представления группы $U(n)$, посредством схем Юнга с вписанными в клетки номерами компонент не очень нагляден. Более удобным является использование таблиц Гельфанда. В таблице указывается по каким неприводимым представлениям цепочки групп $U(n) \supset U(n-1) \supset \ldots \supset U(1)$ преобразуется данный базисный вектор. Такая классификация является однозначной. Для группы $U(n)$ таблица состоит из n строк. В первую строку входят n целых чисел, задающих представление $[\lambda]$ группы $U(n)$, эти числа являются длинами первой, второй и т.д. строк соответствующей диаграммы Юнга.

Таблица Гельфанда для $U(n)$

$$\begin{pmatrix} m_{1n} & & m_{2n} & & \cdot & \cdot & \cdot & & m_{n-1\,n} & & m_{nn} \\ & m_{1\,n-1} & & m_{2\,n-1} & \cdot & \cdot & \cdot & m_{n-1\,n-1} & & & \\ & & & \cdot & \cdot & \cdot & & & & & \\ & & & & & m_{11} & & & & & \end{pmatrix}$$

Во вторую строку таблицы Гельфанда входит $(n-1)$ целое число. Эти число характеризуют представление группы $U(n-1)$, по которому преобразуется данный базисный вектор. Эти же числа определяют схему Юнга, которая получается, если из исходной схемы Юнга удалить все клетки, в которые вписаны числа n. Третья строка таблицы Гельфанда определяет неприводимое представление группы $U(n-2)$, и т.д.

Пример.

Частний пример соответствия схемы Юнга и таблицы Гельфанда для группы $U(3)$:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|c|c|}\hline 1 & 1 & 1 & 1 & 2 & 2 & 3 & 3 & 3 \\ \hline 2 & 2 & 2 & 3 & 3 \\ \cline{1-5} 3 & 3 \\ \cline{1-2}\end{array} \longleftrightarrow \begin{pmatrix} 9 & & 5 & & 2 \\ & 6 & & 3 & \\ & & 4 & & \end{pmatrix}$$

В общем случае числа, входящие в таблицу Гельфанда удовлетворяют следующему условию:

$$m_{i,j+1} \geqslant m_{ij} \geqslant m_{i+1,j+1}.$$

Пользуясь этим условием легко выписать все компоненты для данного неприводимого представления группы $U(n)$.

Выпишем компоненты для неприводимого представления $\square\square\square$ группы $U(3)$, пользуясь таблицами Гельфанда.

$$\begin{pmatrix} 3\ 0\ 0 \\ 3\ 0 \\ 3 \end{pmatrix};\ \begin{pmatrix} 3\ 0\ 0 \\ 3\ 0 \\ 2 \end{pmatrix};\ \begin{pmatrix} 3\ 0\ 0 \\ 3\ 0 \\ 1 \end{pmatrix};\ \begin{pmatrix} 3\ 0\ 0 \\ 3\ 0 \\ 0 \end{pmatrix};\ \begin{pmatrix} 3\ 0\ 0 \\ 2\ 0 \\ 2 \end{pmatrix};\ \begin{pmatrix} 3\ 0\ 0 \\ 2\ 0 \\ 1 \end{pmatrix};$$

$$\begin{pmatrix} 3\ 0\ 0 \\ 2\ 0 \\ 0 \end{pmatrix};\ \begin{pmatrix} 3\ 0\ 0 \\ 1\ 0 \\ 1 \end{pmatrix};\ \begin{pmatrix} 3\ 0\ 0 \\ 1\ 0 \\ 0 \end{pmatrix};\ \begin{pmatrix} 3\ 0\ 0 \\ 0\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Всего компонент 10, что естественно совпадает с размерностью представления $\square\square\square$

$$\text{размерность для } U(3)\ \square\square\square = \frac{3\cdot 4\cdot 5}{3\cdot 2\cdot 1} = 10\,.$$

Во многих случаях введение группы $U(n)$ осуществляется независимо от свойств симметрии рассматриваемой задачи. Так классификация N-электронных состояний при использовании n-орбиталей для атомных и молекулярных задач первоначально может быть сведена к рассмотрению представлений группы $U(n)$. Эта группа, разумеется, не является группой симметрии молекулярной задачи, но она удобна в качестве исходного пункта для последующей классификации.

В то же время для n-мерного изотропного гармонического осциллятора группой симметрии является группа $U(n)$, а следовательно, энергетические уровни соответствуют полносимметричным представлениям группы $U(n)$, т.е. представлениям вида $[\lambda, 0, 0, \ldots, 0]$. Энергия состояний, преобразующихся по представлению $[\lambda, 0, \ldots, 0]$ n-мерного изотропного осциллятора равна $(\lambda + n/2)$.

Базис Гельфанда для унитарной группы является стандартным базисным набором, удобным для однозначной классификации состояний. Однако, он в конкретных задачах не отражает специфики задачи. Так например, при построении осцилляторных состояний для трехмерных вырожденных колебаний симметрии F_2 в молекулах типа сферического волчка удобно пользоваться классификацией, при которой все состояния обладают определенными свойствами относительно точечной группы симметрии,

а не цепочки унитарных групп $U(3) \supset U(2) \supset U(1)$. Такой базис мы будем называть нестандартным базисом. Нестандартный базис будет определен полностью, если, например, будет задана однозначная связь с базисом Гельфанда. Для трехмерного гармонического осциллятора нестандартный базис однозначно может быть задан с помощью цепочки групп $U(3) \supset$ $\supset O(3) \supset G$, где G - точечная группа симметрии, если мы будем считать, что для группы $O(3)$ нестандартный базис, приведенный по симметрии относительно подгруппы G уже выбран /см. предыдущий параграф/.

Полносимметричное представление $[\lambda]$ группы $U(3)$ однозначно распадается на неприводимые представления группы $O(3)$:

$$[\lambda] = \sum_{n=0}^{\text{целая часть } \lambda/2} (\lambda - 2n)\,.$$

Здесь (J) - неприводимое представление группы $O(3)$ веса J. Например:

$$\begin{aligned} [1] &= (1) \\ [2] &= (2) + (0) \\ [3] &= (3) + (1) \\ [4] &= (4) + (2) + (0). \end{aligned}$$

Дальнейшую классификацию состояний внутри подпространства с заданным J можно провести, воспользовавшись базисом для группы трехмерных вращений, приведенным по симметрии относительно точечной подгруппы. Это означает, что вместо базиса $|J, M\rangle$, который является стандартным для группы вращений, мы будем использовать базис $|J, n\Gamma\sigma\rangle$, где Γ - неприводимое представление точечной группы, σ - строка, n - индекс мультиплетности, необходимый в тех случаях, когда представление Γ группы G входит несколько раз в разложение представления (J) группы $O(3)$. Детализация базиса $|J, n\Gamma\sigma\rangle$, существенная для конкретизации индекса n, обсуждена ранее. Здесь же мы будем предполагать, что такой базис задан однозначно /помимо свойств симметрии для этого необходимо накладывать еще дополнительные условия/.

Таким образом, чтобы для трехкратно вырожденных колебаний задать совокупность состояний для данного $[\lambda]$ в нестандартном базисе достаточно задать $|\ell, n\Gamma\sigma\rangle$, где $\ell = \lambda, \lambda-2, \lambda-4, \ldots, I$ или 0.

Аналогично для операторов $\{a^{F}, a^{F}, \ldots, a^{F}\}$ необходимо определить $(\ell, n\Gamma\sigma)$.

Рассмотрим более подробно операторы a^{F_2} для точечной группы T_d. Тензорный оператор a^{F_2} относительно группы T_d является также тензорным оператором типа I_u относительно группы $O(3)$ и тензорным оператором, преобразующимся по неприводимому представлению $[I\ 0\ 0]$ группы $U(3)$.

Укажем все квадратичные и кубичные операторы, которые можно построить из a^{F_2}.

$$\left(a^{F_2} \times a^{F_2}\right)^{0_g A_1}; \quad \left(a^{F_2} \times a^{F_2}\right)^{2_g F_2}; \quad \left(a^{F_2} \times a^{F_2}\right)^{2_g E};$$

$$\left(a^{F_2} \times a^{F_2} \times a^{F_2}\right)^{3_u F_1}; \quad \left(a^{F_2} \times a^{F_2} \times a^{F_2}\right)^{3_u F_2};$$

$$\left(a^{F_2} \times a^{F_2} \times a^{F_2}\right)^{3_u A_1}; \quad \left(a^{F_2} \times a^{F_2} \times a^{F_2}\right)^{I_u F_2}.$$

Явные выражения для операторов получаются при использовании коэффициентов векторного сложения, заданных в нестандартном базисе $F\begin{matrix} J_1\alpha & J_2\beta & J_3\gamma \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{matrix}$, или при использовании соответствующих изоскалярных множителей. Общее выражение для тензорного произведения операторов в группе $O(3)$ при заданном нестандартном базисе имеет вид:

$$\left[A^{J_1\alpha} \times B^{J_2\beta}\right]^{J_3}_{p_3} = (-1)^{J_3}\sqrt{2J_3+I}\, F\begin{matrix} J_1\alpha & J_2\beta & J_3\gamma \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{matrix} A^{J_1}_{p_1} B^{J_2}_{p_2}$$

и является фактически определением F символов.

Коэффициенты $F\begin{matrix} J_1\alpha & J_2\beta & J_3\gamma \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{matrix}$ для цепочки групп $O(3) \supset T_d$ сводятся к аналогичным коэффициентам для цепочки групп

$SO(3) \supset O$ по следующему правилу:

$$F\begin{matrix} J_1\alpha & J_2\beta & J_3\gamma \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{matrix} = \vartheta\, F\begin{matrix} J_1 g & J_2 g & J_3 g \\ \bar{p}_1 & \bar{p}_2 & \bar{p}_3 \end{matrix}$$

где $p_i \longleftrightarrow \bar{p}_i$ соответствует замене $A_1 \longleftrightarrow A_2$; $FI \longleftrightarrow F2$; $F_1 \longleftrightarrow F_2$.

Выбор знака: $\vartheta = -I$, если происходит одна замена $F2 \longrightarrow FI$,
во всех остальных случаях $\vartheta = +I$.

Явные выражения для квадратичных, кубичных и квартичных операторов, построенных из a^{F_2} даны в §7 части II лекций. Здесь мы проиллюстрируем построение кубичного оператора типа $(I_u F_2)$. Построить такой оператор мы можем двумя способами:

$$\left[\left(a^{F_2} \times a^{F_2}\right)^{0} \times a^{F_2}\right]^{I_u F_2} \quad \text{и} \quad \left[\left(a^{F_2} \times a^{F_2}\right)^{2} \times a^{F_2}\right]^{I_u F_2};$$

и оба эти способа с точностью до численного коэффициента должны приводить к одному и тому же оператору. Для сокращения записи опустим индекс F_2 у оператора a.

$$\left[(a \times a)^{0} \times a\right]^{I_u F_2}_{x} = -\sqrt{3}\, F\begin{matrix} 0_g & I_g & I_g \\ A_1 & F_1 x & F_1 x \end{matrix} (a \times a)^{0}_{A_1} \cdot a_x$$

$$= -\frac{I}{\sqrt{3}}\left(a_x^2 + a_y^2 + a_z^2\right) a_x;$$

$$\left[(a \times a)^{2} \times a\right]^{I_u F_2}_{x} = -\sqrt{3}\sum_{\sigma\sigma'} F\begin{matrix} 2_g & I_g & I_g \\ F_2\sigma & F_1\sigma' & F_1 x \end{matrix} (a \times a)^{2F_2}_{\sigma}\, a_{\sigma'}$$

$$-\sqrt{3}\sum_{\sigma\sigma'} F\begin{matrix} 2_g & I_g & I_g \\ E\sigma & F_1\sigma' & F_1 x \end{matrix} (a \times a)^{2E}_{\sigma} \cdot a_{\sigma'}$$

$$= -\sqrt{3}\, K\begin{matrix} I_g & I_g & 2_g \\ F_1 & F_1 & F_2 \end{matrix}\left[(a \times a)^{2F_2}_{y} \cdot a_z \left(-I/\sqrt{6}\right) + (a \times a)^{2F_2}_{z} \cdot a_y \left(-I/\sqrt{6}\right)\right]$$

$$- \sqrt{3} \left| K \begin{matrix} I_g & I_g & 2g \\ F_1 & F_1 & F_2 \end{matrix} \right| \left[(a \cdot a)^{2E}_{1} a_x (1/2\sqrt{3}) + (a \cdot a)^{2E}_{2} a_x (-1/2) \right]$$

$$= - (2/\sqrt{15}) \left\{ a_x^2 + a_y^2 + a_z^2 \right\} a_x .$$

Таким образом мы нашли и коэффициент пропорциональности между двумя схемами связи

$$\left[\left(a^{F_2} \times a^{F_2} \right)^2 \times a^{F_2} \right]^{I_u F_2} = (2/\sqrt{5}) \left[\left(a^{F_2} \times a^{F_2} \right)^0 \times a^{F_2} \right]^{I_u F_2} .$$

В общем случае нахождение коэффициентов пропорциональности между операторами, построенными по различным схемам связи может быть выполнено с помощью коэффициентов, табулированных в §6 части II лекций.

Остановимся еще на построении операторов типа $(a^E)^n$ для двумерных неприводимых представлений. В этом случае классификация основывается на свойствах группы $U(2)$ и требует введения нестандартного базиса, приведенного по симметрии относительно конечной подгруппы. Недостаточность использования только свойств симметрии относительно точечной группы видна из следующего примера.

Построим операторы $(a^E)^n$ для точечной группы T_d. Количество независимых операторов каждой степени определяется разложением симметризованной степени $[E^n]$, которое имеет вид:

n	$[E^n]$
$6p$	$p(A_1 + A_2 + 2E) + A_1$
$6p + 1$	$p(A_1 + A_2 + 2E) + E$
$6p + 2$	$p(A_1 + A_2 + 2E) + A_1 + E$
$6p + 3$	$p(A_1 + A_2 + 2E) + A_1 + A_2 + E$
$6p + 4$	$p(A_1 + A_2 + 2E) + A_1 + 2E$
$6p + 5$	$p(A_1 + A_2 + 2E) + A_1 + A_2 + 2E$

Для $n = 4$ появляются два оператора типа E. В то же время построение в рамках группы T_d операторов типа E четырьмя разными способами дает набор линейно зависимых операторов

$$\left\{ \left[(a^E \times a^E)^{A_1} \times a^E \right]^E \times a^E \right\}^E ; \quad \left\{ \left[(a^E \times a^E)^{A_2} \times a^E \right]^E \times a^E \right\}^E ;$$

$$\left\{ \left[(a^E \times a^E)^E \times a^E \right]^{A_1} \times a^E \right\}^E ; \quad \left\{ (a^E \times a^E)^E \times (a^E \times a^E)^E \right\}^E .$$

Указанные операторы связаны соотношениями:

$$\left\{ \left[(a \times a)^E \times a \right]^{A_1} \times a \right\}^E - \left\{ \left[(a \times a)^E \times a \right]^{A_2} \times a \right\}^E =$$

$$= \left\{ \left[(a \times a)^{A_1} \times a \right]^E \times a \right\}^E ;$$

$$\left\{ \left[(a \times a)^E \times a \right]^{A_2} \times a \right\}^E + \left\{ \left[(a \times a)^E \times a \right]^{A_1} \times a \right\}^E =$$

$$= (1/\sqrt{2}) \left\{ (a \times a)^E \times (a \times a)^E \right\}^E .$$

Причина такого неоднозначного построения операторов заключается в том, что мы использовали коэффициенты векторного сложения для группы T_d, и не связывали их с группой $U(2)$. Для однозначного построения базиса необходимо ввести еще некоторый дополнительный принцип, например, используемый в §8 части II.

Литературные указания.

Основы теории представлений симметрической и унитарной групп см., например, в [1]. Краткое введение и применение к атомным задачам дано в книге [21]. Современный обзор применения метода унитарной группы к электронным атомным и молекулярным расчетам – [22, 23].

Тензорный формализм для описания E и F состояний молекул типа сферического волчка последовательно развивается в работах [24, 18].

Обзор по теории тензорных операторов для унитарных групп – [25].

§10. ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО ОПЕРАТОРА В ТЕНЗОРНОМ ВИДЕ.

Используя колебательные и вращательные неприводимые тензорные операторы, мы можем теперь построить произвольный колебательно-вращательный оператор с помощью тензорного связывания колебательных и вращательных операторов. Произвольный колебательный оператор V^{Γ} будем считать выраженным через операторы рождения и уничтожения, a^+, a. Не останавливаясь на внутренней структуре данного оператора, укажем лишь его полную симметрию Γ относительно точечной группы. Для характеристики произвольного вращательного оператора $R^{(K,n\Gamma)}$ как тензорного оператора относительно точечной группы, нам пока достаточно индексов $(K, n\Gamma)$, K – ранг оператора относительно группы вращений, Γ – тип симметрии относительно точечной группы, n – индекс внутренней мультиплетности. Произвольный колебательно-вращательный оператор представим в виде:

$$T = \{ V^{\Gamma'} \times R^{(K,n\Gamma)} \}^{\Gamma''}$$

Так как колебательно-вращательные операторы, используемые для построения гамильтониана являются полносимметричными /тип A_1/, то в этом случае Γ и Γ' обязаны совпадать. Основными характеристиками колебательно-вращательных операторов являются: степень относительно колебательных операторов, диагональность или недиагональность по колебательным квантовым числам, ранг вращательного оператора относительно группы вращений и тип неприводимого представления Γ.

Напомним теперь вид колебательно-вращательного оператора в форме Вилсона-Говарда-Уотсона.

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} (P_\alpha - \pi_\alpha)\mu_{\alpha\beta}(P_\beta - \pi_\beta) + \frac{1}{2}\sum_{k} p_k^2 + V - \frac{1}{8}\sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} \qquad (10\text{-}1)$$

В формуле (10-1) использованы обозначения:

p_k – импульсы, сопряженные колебательным координатам q_k, определенным в системе координат Эккарта, жестко связанной с молекулой.

P_α – компоненты полного момента количества движения, заданные в системе координат, связанной с молекулой.

π_α – операторы колебательного момента количества движения, которые линейны относительно колебательных импульсов p_k.

V, $\mu_{\alpha\beta}$ – некоторые заданные функции колебательных координат, зависящие от конкретного вида молекулы.

Гамильтониан (10-1) записан для произвольной молекулы и не учитывает возможных свойств симметрии. В то же время благодаря наличию этих свойств возникают дополнительные ограничения на члены, которые могут присутствовать в гамильтониане /допустимы только члены симметрии A_1/.

Вращательные операторы, входящие в гамильтониан (10-1) не более чем квадратичны относительно элементарных вращательных операторов P_α, поэтому для представления гамильтониана в тензорном виде достаточно использовать только вращательные операторы нулевого, первого и второго рангов $R^{(0,A_1)}$, $R^{(1,\Gamma)}$, $R^{(2,\Gamma)}$.

Проведем более подробную ~~классификацию~~ колебательно-вращательных операторов на примере тетраэдрических молекул. Для этого прежде всего введем более подробные обозначения для колебательных операторов. Диагональные операторы /т.е. те, которые включают один и тот же набор операторов рождения и уничтожения/ запишем в виде:

$$\left\{ \left(a^+_{s_1} \times a^+_{s_2} \times \dots \times a^+_{s_n}\right)^{(\alpha_1\Gamma_1)} \times \left(a_{s_1} \times a_{s_2} \times \dots \times a_{s_n}\right)^{(\alpha_2\Gamma_2)} \right\}^{\Gamma},$$

где α_1 и α_2 совокупность индексов, необходимая чтобы различать тензорные операторы одной и той же симметрии. Недиагональные операторы будем записывать в аналогичном виде:

$$\left\{\left(a^+_{s_1} \times a^+_{s_2} \times \dots \times a^+_{s_n}\right)^{(\alpha_1\Gamma_1)} \times \left(a_{t_1} \times a_{t_2} \times \dots \times a_{t_m}\right)^{(\alpha_2\Gamma_2)}\right\}^{\Gamma}.$$

Для сокращения записи введем операторы

$$A^{+(\Gamma_1)}_{\sigma} = \left(a^+_{s_1} \times a^+_{s_2} \times \dots \times a^+_{s_n}\right)^{(\alpha_1\Gamma_1)}_{\sigma},$$

$$B^{(\Gamma_2)}_{\sigma} = \left(a_{t_1} \times a_{t_2} \times \dots \times a_{t_m}\right)^{(\alpha_2\Gamma_2)}_{\sigma}.$$

Построенные операторы пока не удовлетворяют требованию эрмитовости и не обладают определенными свойствами относительно обращения времени. Исходя из свойств симметрии Γ символов, можно показать, что сопряженным для оператора $\left\{A^{+(\Gamma_1)} \times B^{(\Gamma_2)}\right\}^{\Gamma}$ является оператор $(-1)^{\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma}\left\{B^{+\Gamma_2} \times A^{\Gamma_1}\right\}^{\Gamma}$.

Таким образом мы можем построить из операторов A^+ и B два эрмитовых оператора

$$\left\{A^{+(\Gamma_1)} \times B^{\Gamma_2}\right\}^{\Gamma} + (-1)^{\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma}\left\{B^{+(\Gamma_2)} \times A^{(\Gamma_1)}\right\}^{\Gamma}$$

$$\left\{A^{+(\Gamma_1)} \times B^{(\Gamma_2)}\right\}^{\Gamma} - (-1)^{\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma}\left\{B^{+(\Gamma_2)} \times A^{(\Gamma_1)}\right\}^{\Gamma}$$

Первый из этих операторов является четным, а второй нечетным относительно операторов колебательных импульсов. Таким образом эти два оператора являются соответственно четным и нечетным относительно операции обращения времени /т.е. относительно комплексного сопряжения/.

Полная характеристика колебательных операторов теперь определяется следующим набором величин:

n_s – числа операторов рождения a^+_s каждого из типов s,
m_s – числа операторов уничтожения a_s каждого из типов s,
Γ_1, Γ_2 – симметрия промежуточных операторов A^+ и B,
α_1, α_2 – схемы связи операторов в операторы A и B,
Γ – полная симметрия колебательного оператора,
$\varepsilon = \pm 1$ – четность по отношению к обращению времени.

Описанный колебательный оператор имеет вид

$$^{\varepsilon}V^{(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma}_{\{n_s\}\{m_s\}} = \frac{e^{i\varphi}}{N}\left[\left(A^{+\Gamma_1} \times B^{\Gamma_2}\right)^{\Gamma} + (-1)^{\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma}\left(B^{+\Gamma_2} \times A^{\Gamma_1}\right)^{\Gamma}\right],$$

где $e^{i\varphi}$ равно I для $\varepsilon = +1$ и $-i$ для $\varepsilon = -1$;
N – численный нормировочный множитель, который обычно выбирается в целях упрощения выражений для приведенных матричных элементов.

Для полной характеристики вращательных операторов достаточно задать способ их построения из элементарных вращательных операторов $A^{(1)}_{\alpha} = 2J_{\alpha}$. Следуя Моро-Бойя определим их как

$$R^{\Omega(K,n\Gamma)} = \Big[\underbrace{(A^{(1)} \times A^{(1)})^{0} \times \dots \times (A^{(1)} \times A^{(1)})^{0}}_{\Omega - K} \times \underbrace{A^{(1)} \times \dots \times A^{(1)}}_{K}\Big]^{(K,n\Gamma)},$$

где Ω –степень вращательного оператора относительно элементарных операторов. Ранг тензорного оператора K относительно группы $O(3)$ может принимать значения Ω, $\Omega-2, \dots$ ..., I или О. Поведение вращательных операторов относительно обращения времени определяется рангом оператора. Операторы четного ранга являются четными, а нечетного – нечетными. Учитывая это обстоятельство, мы можем легко записать общий вид колебательно-вращательного оператора:

$$T^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}_{\{n_s\}\{m_s\}} = \left(R^{\Omega(K,n\Gamma)} \times {}^{(-1)^K}V^{(\Gamma_1\Gamma_2)\Gamma}_{\{n_s\}\{m_s\}}\right)^{A_1}.$$

Полный колебательно-вращательный гамильтониан может быть очевидно представлен в виде разложения по введенным колебательно-вращательным операторам

$$H = \sum t^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}_{\{n_s\}\{m_s\}} \, T^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}_{\{n_s\}\{m_s\}}. \qquad (10\text{-}2)$$

Суммирование в (10-2) проводится по всем индексам. Такая общая запись гамильтониана, однако, оказывается не нужной при рассмотрении вращательной структуры одного или нескольких колебательных состояний, поскольку в данном случае многие члены разложения будут иметь нулевые матричные элементы внутри данного блока состояний. Более того при рассмотрении не подпространстве ряда колебательно-вращательных операторов, построенных с помощью одного и того же вращательного оператора, легко найти пропорциональность между матричными элементами. При построении модели в каждом конкретном случае от полного колебательно-вращательного гамильтониана можно перейти к эффективному оператору, описывающему вращательную структуру для одного или нескольких колебательных состояний, при этом можно отобрать лишь наиболее важные и существенные операторы. Процедура построения эффективного оператора будут рассмотрена в §13. Здесь же мы отметим только, что в отличие от исходного колебательно-вращательного оператора эффективный оператор может содержать вращательные операторы произвольно высокой степени. Так например, для описания вращательной структуры колебательно невырожденного состояния модельный гамильтониан должен содержать лишь чисто вращательные операторы

$R^{2(0,A_1)}$, $R^{4(4,A_1)}$, $R^{4(0,A_1)}$, $R^{6(6,A_1)}$, и т.д.

Коэффициенты, с которыми данные операторы входят в разложение модельного оператора, носят название параметров состояния в отличии от параметров гамильтониана, входящих в разложение полного колебательно-вращательного оператора (10-1). Следует отметить, что хотя параметры гамильтониана имеют более ясный физический смысл, могут быть легче рассчитаны неэмпирически, именно параметры состояний проще всего определять исходя из экспериментальных данных.

В заключение этого параграфа укажем физический смысл некоторых операторов, входящих в колебательно-вращательный оператор для тетраэдрических молекул.

$R^{2(0,A_1)}$ – чисто вращательный оператор, описывающий вращение жесткого сферического волчка.

$V^{F_1(E)} \cdot R^{1(1,F_1)}$ – оператор кориолисова взаимодействия, приводящий к расщеплению трехкратно вырожденных колебательных состояний.

$V^{\Gamma_1\Gamma_2(F_2)} \cdot R^{2(2,F_2)}$, $V^{\Gamma_1\Gamma_2(E)} \cdot R^{2(2,E)}$ – операторы, описывающие эффекты центробежного искажения.

Упражнение 10.1.

Записать всевозможные квадратичные колебательные операторы для молекулы CH_4 /74 оператора – 171 компонента/. Сколько среди этих операторов диагональных и недиагональных?

Упражнение 10.2.

Указать все колебательно-вращательные операторы, необходимые для построения модельного оператора, описывающего вращательную структуру двух колебательных состояний ν_2^{E} и $\nu_4^{F_2}$ молекулы AB_4. Ограничиться операторами не выше второй степени по колебательным операторам и не выше четвертой по вращательным операторам.

Литературные указания.

Построение колебательно-вращательных операторов в данном параграфе следует работе [17].

§II. КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРА ОТДЕЛЬНЫХ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ.

В данном параграфе мы рассмотрим отдельные вращательные операторы, приведенные по симметрии относительно точечной подгруппы. В качестве примера возьмем группу кубической симметрии O. Простейший вращательный оператор, полносимметричный относительно группы O, $T^{(0)}_{A_1}$, является скаляром, т.е. все его собственные значения при данном J оказываются $(2J+1)$кратно вырожденными. Простейшим оператором, обуславливающим расщепление состояний с одним и тем же значением вращательного квантового числа является тензорный оператор четвертого ранга, $T^{(4)}_{A_1}$.

Спектр оператора $T^{(4)}_{A_1}$ подробно исследован вплоть до высоких значений вращательного квантового числа J. В результате строгого численного решения задачи было показано, что в асимптотическом пределе спектр оператора $T^{(4)}_{A_1}$ обладает очень простой структурой, которая характеризуется наличием почти вырожденных групп уровней /так называемых кластеров/ со степенями квазивырождения 6 или 8. Численным образом рассчитанная система уровней тензорного оператора $T^{(4)}_{A_1}$ при $J = 40$ приведена для иллюстрации на рисунке 2. Кластерная структура спектра оператора $T^{(4)}_{A_1}$ не является исключением. В настоящем параграфе будет показано, что в асимптотическом пределе высоких вращательных квантовых чисел для очень многих тензорных операторов характерно присутствие почти вырожденных групп уровней, что позволяет значительно упростить расчет системы уровней, пренебрегая расщеплениями уровней внутри кластеров. Изложение материала будет построено следующим образом. Вначале мы выясним причины образования кластеров и укажем способ нахождения степени вырожденности и типов кластеров для заданного тензорного оператора. После этого будет развит простой приближенный метод расчета положений кластеров в спектре и найдена симметрия уровней, входящих в каждый кластер. Наконец будет рассмотрен возможный подход к описанию расщеплений уровней

внутри кластеров.

Прежде всего исследуем асимптотический вид матричных элементов отдельных компонент тензорных операторов, заданных в стандартном базисе, в пределе высоких значений J. При этом вместо оператора $T^{(\kappa)}_{\mu}$ удобнее рассмотреть величины $\left[(2J-\kappa+1)_{2\kappa+1}\right]^{-1/2} T^{(\kappa)}_{\mu}$ где $(\alpha)_{\beta} = \alpha(\alpha+1)\cdots(\alpha+\beta)$. Введенный дополнительный множитель есть не что иное, как обратная величина к приведенному матричному элементу оператора $T^{(\kappa)}_{\mu}$. Для расчета необходимых матричных элементов следует воспользоваться либо представлением тензорных операторов через эквивалентные операторы /см. §12/, либо явным видом коэффициентов векторного сложения для группы вращений.

Для произвольного матричного элемента мы имеем соотношение

$$\lim_{J\to\infty} \frac{\langle J\; M+\mu | T^{(\kappa)}_{\mu} | J\; M\rangle}{\left[(2J-\kappa+1)_{2\kappa+1}\right]^{1/2}} \sim \tag{II-1}$$

$$\sim (J)^{-(2\kappa+1)/2} \left[\frac{(J+M+\mu)!\,(J-M)!}{(J-M-\mu)!\,(J+M)!}\right]^{1/2} \Big[c_1 (M+\mu)^{\kappa-\mu} +$$

$$+ \left\{\begin{array}{ll} c_2 \left[J(J+1)\right]^{(\kappa-\mu)/2} & \text{для } (\kappa-\mu) \text{ четного} \\ c_3 (M+\mu) \left[J(J+1)\right]^{(\kappa-\mu-1)/2} & \text{для } (\kappa-\mu) \text{ нечетного} \end{array}\right\} + \ldots$$

Здесь c_i не зависящие от J постоянные.

Особого внимания заслуживают два частных случая общего равенства (II-1), отвечающие $M+\mu = 0$ и $M+\mu = J$. Для случая $M+\mu \doteq J$ и при $J \gg \mu$ имеем

$$\lim_{J\to\infty} \left[\frac{(J-M)!\,(J+M+\mu)!}{(J-M-\mu)!\,(J+M)!}\right]^{1/2} = \frac{(\mu!)^{1/2}}{2^{\mu/2}} \, (J)^{\mu/2},$$

а для $M+\mu = 0$

$$\lim_{J\to\infty} \left[\frac{(J-M)!\,(J+M-\mu)!}{(J-M-\mu)!\,(J+M)!}\right]^{1/2} = (J)^{\mu}.$$

Таким образом для $M \cdot \mu = J$ общая формула (II-I) приводится к виду

$$\lim_{J \to \infty} \frac{\langle J J | T^{(\kappa)}_{\mu} | J\, J-\mu \rangle}{\left[(2J-\kappa+1)_{2\kappa+1} \right]^{1/2}} \sim J^{-(\mu+1)/2},$$

а для $M \cdot \mu = 0$ аналогичным образом сводим (II-I) к

$$\lim_{J \to \infty} \frac{\langle J 0 | T^{(\kappa)}_{\mu} | J\, \mu \rangle}{\left[(2J-\kappa+1)_{2\kappa+1} \right]^{1/2}} \sim \begin{cases} (J)^{(\mu-\kappa-1)/2}, & (\kappa-\mu) \text{ четное} \\ (J)^{(\mu-\kappa-2)/2}, & (\kappa-\mu) \text{ нечетное} \end{cases}$$

Из проведенных оценок следует, что свойства матричных элементов тензорных операторов в подпространствах функций с $M = J$ и с $M = 0$ сильно отличаются. С другой стороны сильно отличаются по свойствам и матричные элементы стандартной компоненты $T^{(\kappa)}_{0}$ и компонент T^{κ}_{μ} с $\mu \neq 0$. Такое резкое различие в их свойствах позволяет выбрать удобное нулевое приближение и оправдать дальнейшее использование теории возмущений. Для оценки возможности применения теории возмущений необходимо сравнить величину недиагональных матричных элементов с разностью соответствующих диагональных матричных элементов. Для $M = J$ разность диагональных матричных элементов

$$\frac{\langle JJ | T^{(\kappa)}_{0} | JJ \rangle - \langle J\,J-1 | T^{(\kappa)}_{0} | J\,J-1 \rangle}{(J \| \kappa \| J)}$$

$$\approx \begin{pmatrix} J & \kappa & J \\ -J & 0 & J \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} J & \kappa & J \\ -J+1 & 0 & J-1 \end{pmatrix} \xrightarrow{J \to \infty} \frac{\kappa(\kappa+1)}{(2J)^{3/2}}$$

в пределе высоких значений J оказывается больше недиагональных матричных элементов

$$\frac{\langle J J | T^{(\kappa)}_{\mu} | J\, J-\mu \rangle}{(J \| \kappa \| J)} \xrightarrow{J \to \infty} (J)^{-(\mu+1)/2}$$

если только эти матричные элементы отвечают $\Delta M > 2$.

Дальнейшее рассмотрение продолжим пока на примере оператора $T^{(4)}_{A_1}$, который в системе координат с осью z, направленной вдоль оси C_4 группы O имеет вид:

$$T^{(4)}_{A_1} = (7/12)^{1/2} \cdot T^{(4)}_{0} + (5/24)^{1/2} \left\{ T^{(4)}_{4} + T^{(4)}_{-4} \right\}$$

Используя полученные выше формулы легко видеть, что волновая функция $|J,J\rangle$ при достаточно больших J должна быть близка к собственной функции оператора $T^{(4)}_{A_1}$, поскольку поправки по теории возмущений, рассматривающей $T^{(4)}_{0}$ как невозмущенный оператор, а $\left\{ T^{4}_{4} + T^{4}_{-4} \right\}$ как возмущение, асимптотически стремятся к нулю.

Наряду с функцией $|J,J\rangle$ функция $|J,-J\rangle$ также должна быть близка к собственной для $T^{(4)}_{A_1}$ функции. Причем с точностью до первого порядка теории возмущений это функция приведет к той же оценке для энергии. Вспомним теперь, что группа O обладает на самом деле тремя осями четвертого порядка, которые мы можем выбрать в качестве оси z. Во всех этих случаях выражение для оператора $T^{(4)}_{A_1}$ через стандартные компоненты будет одно и то же, несмотря на то, что оси квантования для проекции углового момента различны. Поэтому мы можем построить даже не две, а шесть функций вида $|\gamma; J, \pm J\rangle$, где γ определяет какая из трех осей C_4 группы O выбрана в качестве оси квантования. Все шесть найденных функций в равной мере близки к точным собственным функциям оператора $T^{(4)}_{A_1}$. Улучшать приближение мы можем, если от введенных шести функций перейдем к их линейным комбинациям, построив функции правильной симметрии и затем учтя дальнейшие поправки по теории возмущений. Однако для приближенной оценки собственных значений можно ограничиться и уже полученной в нулевом приближении величиной. При этом надо считать, что найденное собственное значение шестикратно вырождено. Данную совокупность собственных значений, называемую кластером, можно характеризовать квантовым числом проекции момента количества движения на ось C_4.

После того как мы рассмотрели наводящие примеры, можно сформулировать более общее утверждение.

Пусть тензорный оператор $T^{(\kappa)}_{\rho}$ ранга κ преобразуется по неприводимому представлению $\rho = (\alpha, \zeta, \sigma)$ группы $G \subset O(3)$

и содержит при некотором конкретном выборе оси квантования стандартные компоненты вида $T^{(K)}_{C}$, $T^{(K)}_{\pm 3}$, $T^{(K)}_{\pm 4}$, ... , но не содержит компонент $T^{(K)}_{\pm 1}$, $T^{(K)}_{\pm 2}$. Тогда в пределе высоких значений J имеем:

1/ Стандартные базисные функции с $M \sim J$ в хорошем приближении являются собственными функциями оператора $T^{(K)}_{p}$.

2/ Существует группа собственных функций с почти вырожденными собственными значениями. Степень вырождения равна числу эквивалентных ориентаций осей z, отвечающих в точности одному виду оператора $T^{(K)}_{0}$.

3/ Если же существует несколько неэквивалентных ориентаций осей z, которые приводят к таким выражениям оператора $T^{(K)}_{p}$ через стандартные компоненты, которые не содержат $T^{(K)}_{\pm 1}$, $T^{(K)}_{\pm 2}$, но содержат $T^{(K)}_{0}$ стандартную компоненту, то в этом случае в спектре оператора $T^{(K)}_{p}$ присутствует такое же число неэквивалентных кластеров.

Пример.

Оператор $T^{(4)}_{A_1}$ записывается следующим образом в тех случаях, когда ось z совпадает с осью четвертого, третьего и второго порядков.

$$T^{(4)}_{A_1}(z=C_4) = (7/12)^{1/2}\, T^{4}_{0} + (5/24)^{1/2}\left[T^{4}_{4} + T^{4}_{-4}\right]$$

$$T^{(4)}_{A_1}(z=C_3) = -(2/3)\left\{(7/12)^{1/2}\, T^{(4)}_{0} + 2(5/24)^{1/2}\left[T^{(4)}_{-3} - T^{(4)}_{3}\right]\right\}$$

$$T^{(4)}_{A_1}(z=C_2) = -(1/4)\left\{(7/12)^{1/2}\, T^{(4)}_{0} - (35/6)^{1/2}\left[T^{(4)}_{2} + T^{(4)}_{-2}\right] - (15/8)^{1/2}\left[T^{(4)}_{4} + T^{(4)}_{-4}\right]\right\} .$$

Из этого явного вида оператора следует, что в спектре будут присутствовать шестикратно и восьмикратно вырожденные кластеры /квантование на оси C_4 и C_3 соответственно/.

Следует отметить, что если тензорный оператор содержит $T^{(K)}_{C}$ компоненту и не содержит $T^{(K)}_{\pm 1}$, но включает $T^{(K)}_{\pm 2}$ и может быть более высокие, то такие операторы в некоторых

случаях также могут приводить к образованию кластеров собственных значений. Однако в этом случае существенную роль играет отношение коэффициентов, стоящих в операторе перед $T^{(K)}_{0}$ и $T^{(K)}_{\pm 2}$. Если коэффициент перед $T^{(K)}_{\pm 2}$ мал, то соответствующие кластеры могут присутствовать в спектре.

Перейдем теперь к количественному описанию положений кластеров. Кластеры будем задавать символом (β, M), где β указывает на тип оси квантования, относительно которой выполняются все необходимые условия кластерообразования. M - проекция момента количества движения на эту ось. Различные β соответствуют различным типам кластеров, а внутри одного и того же типа кластеры могут различаться значением M. Для группы O, например, β может характеризовать ось четвертого порядка, третьего, второго, или даже соответствовать оси, которая не является никаким элементом симметрии. Какие конкретно значения M могут соответствовать тем или иным кластерам в спектре заранее сказать нельзя. Однако можно указать начальные значения M, которые заведомо должны соответствовать кластерам - это $M = J, J-1, J-2, \dots$.

Энергия кластеров в первом приближении может быть найдена как среднее значение оператора $T^{(K)}_{p}$, рассчитанное с пробными функциями $|\beta, M\rangle$. При этом относительные положения кластеров задаются вследствие теоремы Вигнера-Эккарта отношением коэффициентов Клебша-Гордона / $3jm$-символов/

$$\frac{E(K,J,\beta,M)}{E(K,J,\beta,M')} = \frac{\langle \beta,M \,|\, T^{(K)}_{p} \,|\, \beta,M\rangle}{\langle \beta,M' \,|\, T^{(K)}_{p} \,|\, \beta,M'\rangle} = \frac{\langle J,M;K0|J,M\rangle}{\langle J,M';K0|J,M'\rangle} . \quad (II-2)$$

При $M' = J-1$ формула (II-2) выглядит особенно просто

$$E(K,J;\beta,M=J-1) = E(K,J;\beta,M=J)\ \frac{2J-K(K+1)}{2J}$$

Для расчета относительных положений кластеров различных типов, т.е. энергий кластеров с различными β, опять воспользуемся теоремой Вигнера-Эккарта и явной формой оператора $T^{(K)}_{p}$ в различных системах координат

$$T^{(K)}_{p} = \sum_{M} {}^{(K)}G^{M}_{p}(\beta)\, T^{(K)}_{M\beta} .$$

Здесь ${}^{(\kappa)}G^{M}_{p}(\beta)$ – коэффициенты, задающие явный вид оператора $T^{(\kappa)}_{p}$ в системе координат с осью z типа β. Для относительных положений кластеров имеем

$$\frac{E(\kappa, J; \beta_1, M)}{E(\kappa, J; \beta_2, M)} = \frac{\langle J, M_{\beta_1} | T^{(\kappa)}_{p} | J, M_{\beta_1} \rangle}{\langle J, M_{\beta_2} | T^{(\kappa)}_{p} | J, M_{\beta_2} \rangle} = \frac{{}^{(\kappa)}G^{0}_{p}(\beta_1)}{{}^{(\kappa)}G^{0}_{p}(\beta_2)}$$

т.е. относительные положения полностью определяются коэффициентами перехода от стандартного базиса к нестандартному. В качестве примера на рисунке 5 приведена схема кластеров для оператора $T^{(4)}_{A_1}$. Кластеры, отвечающие $\beta = C_4$, являются шестикратно вырожденными, а кластеры, отвечающие $\beta = C_3$, вырождены восьмикратно.

Таким образом мы показали, что для описания кластерной структуры спектра произвольного тензорного оператора необходимо найти всевозможные ориентации системы координат, приводящие к таким формам оператора, которые не содержат $T^{(\kappa)}_{\pm 1}$, но содержат $T^{(\kappa)}_{0}$ компоненту. Выделив далее эквивалентные и неэквивалентные ориентации, мы можем указать степень вырожденности кластеров и количество неэквивалентных типов кластеров.

Рассмотрим теперь, как найти симметрию уровней, входящих в данный кластер. Эта задача легко решается с помощью построения индуцированного представления. Проиллюстрируем метод опять на конкретном примере тензорного оператора $T^{(4)}_{A_1}$, полносимметричного относительно кубической группы O. Как уже отмечалось, шестикратно вырожденные кластеры в спектре данного оператора описываются шестью функциями $|M_1\rangle$, $|M_2\rangle$, ..., $|M_6\rangle$, имеющими одну и ту же проекцию момента количества движения M, но на разным образом ориентированные оси C_4 /три эквивалентные оси C_4 и по две ориентации для каждой из осей/. Введенные функции не имеют определенной симметрии относительно группы O, но реализуют приводимое представление этой группы. Нахождение типов симметрии уровней, входящих в кластер, эквивалентно задаче разложения на неприводимые представления указанного приводимого представления группы O. В свою очередь представление, реализуемое на функциях $|M_i\rangle$ есть не что иное, как представление группы O, индуцированное представлением ее подгруппы C_4, а именно тем представлением, по которому преобразуется каждая из функций $|M_i\rangle$ в группе C_4.

Сформулируем без доказательства теорему взаимности Фробениуса, позволяющую разложить на неприводимые представления представление, индуцированное неприводимым представлением подгруппы. Пусть G – группа, а $H \subset G$ ее подгруппа, Γ_G, Γ_H – неприводимые представления группы G и подгруппы H соответственно. Обозначим $\Gamma_G \downarrow H$ – редукцию неприводимого представления группы G по неприводимым представлениям подгруппы H. $\Gamma_H \uparrow G$ будет обозначать представление группы G, индуцированное неприводимым представлением подгруппы H.

Теорему Фробениуса можно теперь выразить равенством

$$f^{(\Gamma_H)}(\Gamma_G \downarrow H) = f^{(\Gamma_G)}(\Gamma_H \uparrow G),$$

где $f^{(R)}(R')$ обозначает число раз, которое представление R входит в разложение представления R' на неприводимые. Редукция неприводимых представлений группы O по неприводимым представлениям ее подгруппы C_4 задается таблицей редукции.

O \ C_4	0_4	1_4	2_4	3_4
A_1	1			
A_2			1	
E	1		1	
F_1	1	1		1
F_2		1	1	1

Таблица редукции $O \downarrow C_4$.

	E	C_4	C_4^2	C_4^3
0_4	1	1	1	1
1_4	1	$-i$	-1	i
2_4	1	-1	1	-1
3_4	1	i	-1	$-i$

Таблица характеров для C_4.

Неприводимые представления группы C_4 обозначены символами m_4 (m = 0, 1, 2, 3), введение которых обусловлено тем, что характеры поворота на 90° представляются в виде

$\exp(-2\pi i m/4)$.

Таблица редукции $O \downarrow C_4$ в соответствие с теоремой Фробениуса можно пользоваться и для построения индуцированных представлений. Для этого ее достаточно читать не по строкам, а по столбцам. Мы получим $0_4 \uparrow O = A_1 + E + F_1$, $1_4 \uparrow O = F_1 + F_2$, $2_4 \uparrow O = A_2 + E + F_2$, $3_4 \uparrow O = F_1 + F_2$.

Теперь для того, чтобы решить поставленную задачу, найти какого типа функции мы затем построим из шести функций нам надо определить по какому неприводимому представлению группы C_4 преобразуются функции, имеющие определенную проекцию момента количества движения на ось вращения. Для этого достаточно вспомнить, что функция $|J,M\rangle$ преобразуется под действием поворота на угол φ вокруг оси z как

$$R_\varphi |J,M\rangle = \exp(-2\pi i \varphi M) |J,M\rangle$$

Таким образом, если M кратно четырем, то функция преобразуется по неприводимому представлению 0_4 группы C_4, если M равно $4k+1$, $4k+2$, $4k+3$, то функция $|J,M\rangle$ преобразуется соответственно по представлениям 1_4, 2_4, 3_4. Иными словами функция $|J,M\rangle$ преобразуется по неприводимому представлению группы C_4 вида $(m_4) = M \bmod 4$.

Применяя указанный способ нахождения типов симметрии [illegible] [illegible], например, что шестикратно вырожденные кластеры в спектре оператора $T^{(4)}_{A_1}$, соответствующие проекциям $M = 4n$, [illegible] [illegible]:

[illegible]

[illegible] $A_1 + E + F_1$

[illegible] $F_1 + F_2$

[illegible] $A_2 + E + F_2$

[illegible] $F_1 + F_2$

[illegible] $A_1 + E + F_1$

[illegible] уров[illegible] [illegible] кластер [illegible]

- 62 -

оператора $T^{(4)}_{A_1}$, инвариантного относительно октаэдрической группы. Для этого воспользуемся таблицей редукции для группы $O \downarrow C_3$, поскольку восьмикратно вырожденные кластеры соответствуют восьми функциям $|M_i\rangle$ $(i = 1, \dots, 8)$, имеющим проекции момента количества движения $(\pm M)$ на четыре оси третьего порядка группы O. Кластеры, отвечающие $M = 0 \bmod 3$ состоят из уровней симметрии $A_1 + A_2 + F_1 + F_2$, кластеры, отвечающие $M = 1 \bmod 3$ и $M = 2 \bmod 3$, состоят из уровней $E + F_1 + F_2$.

$O \diagdown C_3$	0_3	1_3	2_3
A_1	1		
A_2	1		
E		1	1
F_1	1	1	1
F_2	1	1	1

Таблица редукции $O \downarrow C_3$.

Проведенные рассуждения справедливы разумеется и для описания кластеров в спектрах операторов, инвариантных относительно других точечных групп.

В заключение данного параграфа сделаем еще небольшое замечание об оценке относительного положения уровней внутри кластера. Так как расщепления уровней внутри кластера значительно меньше расстояний между кластерами, описывать относительные положения будем ограничившись только уровнями, входящими в один кластер. При этом надо прежде всего построить для данного кластера функции правильной симметрии. Пользуясь стандартным методом построения функций определенной симметрии из набора функций $|J,M_i\rangle$ $M_i = 0 \bmod 4$ мы можем построить следующие функции

$$|A_1(0_4)\rangle = (1/\sqrt{6})\left\{|M_1\rangle + |M_2\rangle + |M_3\rangle + |M_4\rangle + |M_5\rangle + |M_6\rangle\right\}$$

$$|F_{1x}(0_4)\rangle = (1/\sqrt{2})\left\{|M_1\rangle - |M_2\rangle\right\}$$

$$|F_1(0_4)\rangle = (1/2\sqrt{3})\left\{2|M_1\rangle + 2|M_2\rangle - |M_3\rangle - |M_4\rangle - |M_5\rangle - |M_6\rangle\right\}$$

Для оценки энергии нам достаточно построить только по одной функции для каждого из неприводимых представлений группы O. Далее для того, чтобы оценить относительные энергии полученных состояний надо сосчитать средние значения оператора

- 63 -

$T^{(4)}_{A_1}$ с данными функциями. Однако вместо строгого расчета мы можем применить простой параметрический метод, обозначив равные матричные элементы одинаковыми параметрами. Матрица оператора $T^{(4)}_{A_1}$ в этом случае примет вид

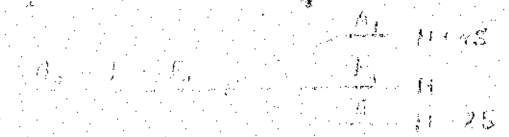
$$\begin{array}{c|c} & \begin{array}{cccccc} |M_1\rangle & |M_2\rangle & |M_3\rangle & |M_4\rangle & |M_5\rangle & |M_6\rangle \end{array} \\ \begin{array}{c} |M_1\rangle \\ |M_2\rangle \\ |M_3\rangle \\ |M_4\rangle \\ |M_5\rangle \\ |M_6\rangle \end{array} & \begin{pmatrix} H & T & S & S & S & S \\ T & H & S & S & S & S \\ S & S & H & T & S & S \\ S & S & T & H & S & S \\ S & S & S & S & H & T \\ S & S & S & S & T & H \end{pmatrix} \end{array}$$

Нумерация $|M_i\rangle$ выбрана таким образом, что функции, отвечающие квантованию на одну ось имеют номера 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6.

Непосредственный расчет диагональных матричных элементов для приведенных по симметрии функций эквивалентен диагонализации выписанной матрицы и приводит к следующим значениям

$$E(A_1, O_4) = H + 4S + T$$
$$E(F_1, O_4) = H - T$$
$$E(E, O_4) = H - 2S - T$$

Разумно предположить, что T должно быть значительно меньше S, и при этом относительные положения уровней A_1, E, F_1 внутри кластера O_4 имеют очень простой вид:



Строгие численные расчеты положений уровней в спектре оператора $T^{(4)}_{A_1}$ при высоких значениях J подтверждают данный вывод.

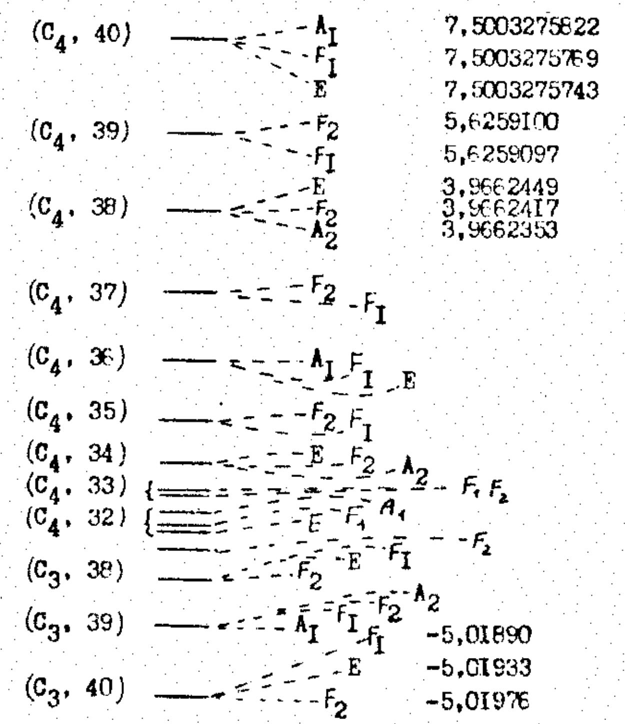


Рис. 2. Собственные значения оператора $T^{(4)}_{A_1}$ для $J = 40$.

Упражнения.

1. Кластеры какого типа могут присутствовать в спектре оператора $T^{(2)}_2 + T^{(2)}_{-2}$, симметричного относительно $\mathcal{D}_2$?

2. Какова симметрия уровней, входящих в двенадцатикратно вырожденные кластеры, присутствующие в спектре оператора $T^{(6)}_{A_1}$, симметричного относительно группы O ?

3. Схематически указать положения уровней и их симметрию для оператора $T^{(4)}_{A_1}$ при $J = 43$.

Литературные указания.

Основные идеи использования кластерного описания спектров тензорных операторов содержатся в работах [26 - 28].

§12. ПОСТРОЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ.

При изучении тензорных операторов мы использовали два различных подхода. С одной стороны, с помощью общей теоремы Вигнера Эккарта

$$\langle \gamma', J', \rho' | T^{(\kappa)}_q | \gamma, J, \rho \rangle = (-1)^J F^{\kappa J J'}_{q \rho \rho'} (\gamma', J' \| T^{(\kappa)} \| \gamma, J)$$

мы сводили расчет произвольного матричного элемента к расчету приведенного матричного элемента. При этом могут быть отличны от нуля как диагональные, так и недиагональные по J приведенные матричные элементы, а их конкретное значение определяется природой и явным выражением оператора $T^{(K)}_q$. С другой стороны для части тензорных операторов, например тех которые строились явным образом из вращательных операторов $J_{\pm}$, J_z, заведомо отличны от нуля только диагональные по J приведенные матричные элементы. Легко видеть, что для произвольного тензорного оператора $T^{(K)}_q$ мы можем указать такой оператор $T^{(K)}_q(J)$, построенный из $J_{\pm}$, J_z, что диагональная по J часть матричных элементов $T^{(K)}_q$ и $T^{(K)}_q(J)$ тождественно совпадут, в то время как недиагональные по J матричные элементы оператора $T^{(K)}_q(J)$ обратятся в ноль. Такой оператор носит название диагонального эквивалентного тензорного оператора. Для построения диагональных эквивалентных тензорных операторов можно указать общую рекуррентную формулу. Наиболее простой вид имеет диагональный эквивалентный тензорный оператор, отвечающий максимально возможной проекции

$$T^{(K)}_K(J) = (-1)^K \left[(2K)!/ K!\, K!\right]^{1/2} J_+^K .$$

Все остальные компоненты определяются рекуррентным образом:

$$T^{(\kappa)}_{\mu}(J) = \left[\frac{(\kappa+\mu)!}{(2\kappa)!\,(\kappa-\mu)!}\right]^{1/2} \left[J_-, T^{(\kappa)}_{\kappa}\right]_{(\kappa-\mu)},$$

где $[\ ,\ ]_{(\alpha)}$ обозначает α-кратный коммутатор, например $[A, B]_0 = B$; $[A, B]_1 = [A, B]$; $[A, B]_2 = [A, [A, B]]$; и т.д.

Разные подходы могут приводить к разным численным множителям в эквивалентных тензорных операторах. Поэтому эквивалентные тензорные операторы, используемые разными авторами часто различаются численным множителем. В §5 части II даны эквивалентные диагональные тензорные операторы, построенные в базисе Морэ-Бейи для сферически симметричных молекул.

Наряду с диагональными эквивалентными тензорными операторами можно построить и недиагональные эквивалентные тензорные операторы, т.е. такие, которые имеют отличные от нуля матричные элементы только при заданном ΔJ. Для того, чтобы понять принципы построения таких операторов, нам понадобится ввести представление вращательных операторов в терминах бозонных операторов /так называемый метод Швингера/.

Произвольный оператор момента количества движения можно рассматривать образованным из элементарных операторов углового момента с $J = 1/2$ – "спинов", если совокупность спинов в свою очередь считать системой бозонов.

Введем операторы рождения и уничтожения, аналогичные операторам рождения и уничтожения для двумерного изотропного гармонического осциллятора.

Двухкомпонентный оператор рождения $a_3^+ = (a_+^+, a_-)$.

Двухкомпонентный оператор уничтожения $a_3 = (a_+, a_-)$.

Нижние индексы + и – нумеруют компоненты. Ранее для E представления компоненты обозначались как a_1 и a_2. Использование индексов + и – связано с возможной интерпретацией операторов как операторов рождения спиновых состояний $\alpha(+)$ и $\beta(-)$. Операторы удовлетворяют следующим соотношениям коммутации

$$[a_3, a_{3'}] = 0 ; \qquad [a_3^+, a_{3'}^+] = 0 ;$$

$$[a_3, a_{3'}^+] = \delta_{33'} .$$

Для построения из операторов a_3, a_3^+ операторов момента количества движения можно либо перейти к таким их комбинациям, которые удовлетворяли бы требуемым для операторов момента коммутационным соотношениям, либо воспользоваться матричным представлением для операторов момента через матрицы Паули

$$\vec{\mathbb{J}} = \sum_{\mathfrak{z}\mathfrak{z}'} a_\mathfrak{z}^+ \langle \mathfrak{z} | \tfrac{1}{2}\vec{\sigma} | \mathfrak{z}' \rangle a_{\mathfrak{z}'} .$$

Явный вид матриц $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Поэтому для компонент $\mathbb{J}_\pm$, $\mathbb{J}_3$ получаем:

$$\mathbb{J}_+ = \mathbb{J}_1 + i\,\mathbb{J}_2 = a_+^+ a_- ,$$

$$\mathbb{J}_- = \mathbb{J}_1 - i\,\mathbb{J}_2 = a_-^+ a_+ ,$$

$$\mathbb{J}_3 = \tfrac{1}{2}(a_+^+ a_+ - a_-^+ a_-) = \tfrac{1}{2}(n_+ - n_-) .$$

где $n_+ = a_+^+ a_+$ и $n_- = a_-^+ a_-$ есть операторы числа спинов + и спинов −.

Легко проверить, что введенные операторы $\mathbb{J}_\pm$, $\mathbb{J}_3$ удовлетворяют требуемым соотношениям коммутации.

Пример.

Построить оператор $\mathbb{J}^2$ в терминах $a_\mathfrak{z}^+$, $a_\mathfrak{z}$.

$$\mathbb{J}^2 = \tfrac{1}{2}(\mathbb{J}_+\mathbb{J}_- + \mathbb{J}_-\mathbb{J}_+) + \mathbb{J}_3^2 =$$

$$= \tfrac{1}{2}\left[(a_+^+ a_-^+)(a_+ a_-)\cdot 2 + a_+^+ a_+ + a_-^+ a_-\right] + \tfrac{1}{4}(n_+ - n_-)^2$$

$$= \tfrac{1}{4}(n_+ + n_-)^2 + \tfrac{1}{2}(n_+ + n_-) = \tfrac{1}{2} n\left(\tfrac{1}{2} n + 1\right),$$

таким образом

$$\mathbb{J}^2 = \tfrac{1}{2} n\left(\tfrac{1}{2} n + 1\right),$$

где n - целое число, имеющее смысл полного числа спинов. Сравнивая полученное выражение с обычным выражением из теории момента $\mathbb{J}^2 = J(J+1)$, получаем, что квантовое число может принимать как целые, так и полуцелые значения. Связь между квантовыми числами J, m и n_+, n_- выглядит следующим образом:

$$n_+ + n_- = 2J ; \qquad n_+ - n_- = 2m .$$

Через операторы $a_\mathfrak{z}^+$, $a_\mathfrak{z}$ легко выразить собственные функции для $\mathbb{J}^2$, $\mathbb{J}_3$

$$\Psi(n_+, n_-) = \frac{(a_+^+)^{n_+} (a_-^+)^{n_-}}{[n_+! \cdot n_-!]^{1/2}} \Psi_0 ,$$

где Ψ_0 - вакуумное состояние. Все функции, характеризуемые одним значением J, получаются из вакуумного состояния под действием одного и того же общего числа операторов рождения

$$\Psi(J, m) = \frac{(a_+^+)^{J+m} (a_-^+)^{J-m}}{[(J+m)!\,(J-m)!]^{1/2}} \Psi_0$$

При этом квантовое число m определяется разностью степеней операторов a_+^+ и a_-^+.

Из проведенного рассмотрения следует, что недиагональные по вращательным квантовым числам тензорные операторы могут быть построены с помощью введенных операторов $a_\mathfrak{z}^+$, $a_\mathfrak{z}$. Недиагональность оператора будет обусловлена тем фактом, что степени операторов рождения и уничтожения, входящих в недиагональный оператор должны быть различны.

Упражнения.

1. Получить выражение для оператора $T^{2(2,E)}$ в терминах операторов $a_\mathfrak{z}^+$, $a_\mathfrak{z}$.

2. Получить выражение для коммутатора двух эквивалентных диагональных тензорных операторов, заданных в нестандартном базисе.

Литературные указания.

Метод эквивалентных операторов получил широкое развитие в связи с описанием примесных ионов в твердых телах [29]. Обширные таблицы эквивалентных операторов даны в работах [30, 31]. Бозонные операторы для описания момента количества движения были введены Швингером в 1940 году. Его работа опубликована в сборнике [32]. Явные не рекуррентные формулы для эквивалентных операторов приведены в работах [33].

§13. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ.

Цель данного параграфа заключается в построении эффективного оператора, описывающего структуру вращательных уровней, отвечающих одному колебательному состоянию. Отправным пунктом при этом является полный молекулярный гамильтониан /колебательно-вращательный/. Построение же эффективного оператора будем проводить с помощью теории возмущений.

Прежде всего напомним формулы общей теории возмущений. Пусть гамильтониан представлен в виде

$$H = H_0 + \mathcal{U},$$

а решение невозмущенной задачи

$$H_0 |i\rangle = E_i^0 |i\rangle$$

предполагается известным. Тогда для энергии невырожденного состояния хорошо известны формулы

$$E_i = E_i^0 + \langle i|\mathcal{U}|i\rangle + \sum_j{}' \frac{\langle i|\mathcal{U}|j\rangle\langle j|\mathcal{U}|i\rangle}{E_i - E_j} + \dots,$$

получаемые в рамках обычной теории возмущений Релея-Шредингера. Нас будет интересовать несколько более общая ситуация, а именно случай, когда оператор возмущения зависит от новых по сравнению с невозмущенным оператором переменных. В таком случае вместо энергии мы будем строить выражения для эффективных операторов. Формулы первых двух порядков теории возмущений при этом не изменятся. Следует только помнить, что рассчитываемые теперь матричные элементы не являются числами, а сами есть вращательные операторы. Проиллюстрируем схему построения эффективного вращательного оператора на примере колебательно-вращательного гамильтониана для сферически симметричной молекулы. Гамильтониан исходной колебательно-вращательной задачи имеет вид:

$$H = H_0 + V^{A_1} + V_1^{A_1} R^{2(0,A_1)} + (V^{F_2} R^{1(1,F_1)})^{A_1} + (V^{E} R^{2(2,E)})^{A_1} + \dots + (V^{F_2} R^{2(2,F_2)})^{A_1} \qquad (13\text{-}1)$$

В (13-1) мы конкретизировали вращательные операторы, но не задали явного вида колебательных операторов, которые вообще говоря представляются в виде разложения по неприводимым тензорам возрастающей степени. H_0 – оператор системы гармонических осцилляторов. На его собственных функциях мы и будем строить теорию возмущений.

В поправку первого порядка будут давать вклады только те колебательно-вращательные операторы, которые являются полносимметричными и по колебательным и по вращательным операторам. В исходном операторе (13-1) это члены V^{A_1} и $R^{2(0,A_1)} \cdot V_1^{A_1}$. Поэтому с точностью до аддитивной постоянной, эффективный вращательный оператор в первом порядке теории возмущений имеет простой вид:

$$\langle i|V_1^{A_1}|i\rangle R^{2(0,A_1)}.$$

Аддитивная постоянная есть не что иное как матричный элемент оператора V^{A_1}, $\langle i|V^{A_1}|i\rangle$. Все остальные операторы возмущения дадут в первом порядке нулевой вклад.

Во втором порядке теории возмущений появляются произведения матричных элементов полного оператора возмущения

$$\mathcal{U} = V^{A_1} + V_1^{A_1} \cdot R^{2(0,A_1)} + \dots + (V^{F_2} \cdot R^{2(2,F_2)})^{A_1}.$$

Сводя выражение к сумме отдельных членов получаем:

$$\sum_{v}{}' \frac{\langle v,A_1|V^{A_1}|0,A_1\rangle\langle 0,A_1|V^{A_1}|v,A_1\rangle}{E_0 - E_{v,A_1}}$$

$$+ \sum_{v}{}' \frac{\langle v,A_1|[V_1^{A_1} \cdot R^{2(0,A_1)}]^{A_1}|0,A_1\rangle\langle 0,A_1|V^{A_1}|v,A_1\rangle}{E_0 - E_{v,A_1}}$$

$$+ \sum_{v}{}' \frac{\langle v,A_1|[V_1^{A_1} \cdot R^{2(0,A_1)}]^{A_1}|0,A_1\rangle\langle 0,A_1|[V_1^{A_1} \cdot R^{2(0,A_1)}]^{A_1}|v,A_1\rangle}{E_0 - E_{v,A_1}}$$

$$+ \sum_{v}{}' \frac{\langle v,A_1|V^{A_1}|0,A_1\rangle\langle 0,A_1|[V_1^{A_1} \cdot R^{2(0,A_1)}]^{A_1}|v,A_1\rangle}{E_0 - E_{v,A_1}}$$

$$+\sum_{v'}\frac{\langle v,F_1\|[V^{F_1}\times R^{1(1,F_1)}]^{A_1}|0,A_1\rangle\langle 0,A_1|[V^{F_1}\times R^{1(1,F_1)}]^{A_1}|v,F_1\rangle}{E_0-E_{v,F_1}}$$

$$+\sum_{v'}\frac{\langle v,E\|[V^{E}\times R^{2(2,E)}]^{A_1}|0,A_1\rangle\langle 0,A_1|[V^{E}\times R^{2(2,E)}]^{A_1}|v,E\rangle}{E_0-E_{v,E}}$$

$$+\sum_{v'}\frac{\langle v,F_2\|[V^{F_2}\times R^{2(2,F_2)}]^{A_1}|0,A_1\rangle\langle 0,A_1|[V^{F_2}\times R^{2(2,F_2)}]^{A_1}|v,F_2\rangle}{E_0-E_{v,F_2}}$$

В написанной выше формуле $|0,A_1\rangle$ – колебательно невырожденное состояние, для которого строится эффективный вращательный оператор. Дальнейшая задача состоит в том, чтобы представить написанное выражение в виде суммы произведений неприводимых вращательных операторов $R^{\Omega(K,\Gamma)}$ на матричные элементы колебательных операторов, рассчитанных между колебательными функциями. Для членов, содержащих $R^{2(0,A_1)}$ такое преобразование выполняется непосредственно, поскольку в этих членах тензорное произведение сводится к обычному произведению операторов. Все остальные члены однотипны. Для их преобразования введем явным образом еще и суммирование по строкам представлений. Общий вид рассматриваемых членов:

$$\sum_{v,\sigma}\frac{\langle v,\Gamma,\sigma|[V^{\Gamma}\times R^{\Omega(K,\Gamma)}]^{A_1}|0,A_1\rangle\langle 0,A_1|[V^{\Gamma}\times R^{\Omega(K,\Gamma)}]^{A_1}|v,\Gamma,\sigma\rangle}{E_0-E_{v,\Gamma}}$$

Энергия $E_{v,\Gamma}$ не зависит от строки неприводимого представления σ, поэтому мы можем отдельно преобразовать числитель. При переходе от выражения (13-2) к формуле (а) мы учтем, что матричные элементы отличны от нуля только при $\alpha=\sigma$ и $\alpha'=\sigma'$. Формулу (б) мы получим, применив теорему Вигнера-Эккарта к колебательным матричным элементам и введя явное выражение для символов $F^{\Gamma\Gamma A_1}_{\sigma\sigma 0}=1/\sqrt{[\Gamma]}$. Далее используя определение тензорного произведения, мы проведем суммирование по σ и перейдем к формуле (в). Наконец, выразив тензорное произведение, заданное относительно группы T_d, через тензорные произведения относительно группы $O(3)$, мы получим формулу (г).

$$\sum_{\sigma}\langle v,\Gamma,\sigma|[V^{\Gamma}\times R^{\Omega(K,\Gamma)}]^{A_1}|0,A_1\rangle\langle 0,A_1|[V^{\Gamma}\times R^{\Omega(K,\Gamma)}]^{A_1}|v,\Gamma,\sigma\rangle \qquad (13\text{-}2)$$

$$=\sum_{\sigma}\sum_{\alpha\alpha'}\frac{1}{[\Gamma]}\langle v,\Gamma,\sigma|V^{\Gamma}_{\alpha}|0,A_1\rangle\langle 0,A_1|V^{\Gamma}_{\alpha'}|v,\Gamma,\sigma\rangle R^{\Omega(K,\Gamma)}_{\alpha}R^{\Omega(K,\Gamma)}_{\alpha'}$$

$$=\frac{1}{[\Gamma]}\sum_{\sigma}|\langle v,\Gamma,\sigma|V^{\Gamma}_{\sigma}|0,A_1\rangle|^2 R^{\Omega(K,\Gamma)}_{\sigma}R^{\Omega(K,\Gamma)}_{\sigma} \qquad (а)$$

$$=\frac{1}{[\Gamma]^2}|(v,\Gamma\|V^{\Gamma}\|0,A_1)|^2\sum_{\sigma}R^{\Omega(K,\Gamma)}_{\sigma}R^{\Omega(K,\Gamma)}_{\sigma} \qquad (б)$$

$$=\frac{1}{[\Gamma]^{3/2}}|(v,\Gamma\|V^{\Gamma}\|0,A_1)|^2\left[R^{\Omega(K,\Gamma)}\times R^{\Omega(K,\Gamma)}\right]^{A_1} \qquad (в)$$

$$=\frac{|(v,\Gamma\|V^{\Gamma}\|0,A_1)|^2}{[\Gamma]^{3/2}}\sum_{J_3}(-1)^{J_3}\sqrt{2J_3+1}\,K^{K\,K\,J_3}_{\Gamma\,\Gamma\,A_1}\left(R^{\Omega(K)}\times R^{\Omega(K)}\right)^{J_3A_1} \qquad (г)$$

В последней формуле опущены индексы внутренней мультиплетности, поскольку J_3 не превышает четырех. Более того, J_3 может принимать значения равные только нулю и четырем, поэтому и $(-1)^{J_3}$ следует опустить. Окончательно для (13-2) получаем выражение

$$\frac{|(v,\Gamma\|V^{\Gamma}\|0,A_1)|^2}{[\Gamma]^{3/2}}\sum_{J_3}\sqrt{2J_3+1}\,K^{K\,K\,J_3}_{\Gamma\,\Gamma\,A_1}\left(R^{\Omega(K)}\times R^{\Omega(K)}\right)^{J_3A_1}. \qquad (13\text{-}3)$$

Перейдем теперь к необходимым частным реализациям формулы (13-3).

Случай $\Gamma=F_1$, $K=\Omega=1$, J_3 обязательно 0. Тогда

$$\frac{|(v,F_1\|V^{F_1}\|0,A_1)|^2}{3\sqrt{3}}K^{1\,1\,0}_{F_1F_1A_1}\left(R^{1(1)}\times R^{1(1)}\right)^{0,A_1}$$

$$=\frac{|(v,F_1\|V^{F_1}\|0,A_1)|^2}{3\sqrt{3}}(-1)\,R^{2(0,A_1)}.$$

Мы учли, что $K^{110}_{F_1F_1A_1}=-1$ и $(R^{1(1)}\times R^{1(1)})^{0,A_1}=R^{2(0,A_1)}$.

Другой частный случай формулы (13-3):

$\Gamma = E, \quad K = \Omega = 2, \quad J_3$ либо 0 либо 4.

$$\frac{|(v,E\|V^{E}\|0,A_1)|^2}{2\sqrt{2}}\left\{K^{2\;2\;0}_{E\;E\;A_1}\left(R^{2(2)}\times R^{2(2)}\right)^{0,A_1} + \sqrt{9}\,K^{2\;2\;4}_{E\;E\;A_1}\left(R^{2(2)}\times R^{2(2)}\right)^{4,A_1}\right\}.$$

Представим тензорные произведения вращательных операторов в стандартном виде /см. §6 части II /

$$\left(R^{2(2)}\times R^{2(2)}\right)^{0,A_1} = \frac{2}{\sqrt{5}}\,R^{4(0,A_1)} + \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{5}}\,R^{2(0,A_1)},$$

$$\left(R^{2(2)}\times R^{2(2)}\right)^{4,A_1} = R^{4(4,A_1)},$$

учтем явный вид K символов /§4 части II/ и в результате преобразуем рассчитываемый член к виду:

$$|(v,E\|V^{E}\|0,A_1)|^2\left\{\frac{\sqrt{3}}{5}\,R^{2(0,A_1)} + \frac{1}{5}\,R^{4(0,A_1)} + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}\,R^{4(4,A_1)}\right\}.$$

Последний частный случай формулы (13-3):

$\Gamma = F_2, \quad K = \Omega = 2, \quad J_3$ либо 0, либо 4.

$$\frac{|(v,F_2\|V^{F_2}\|0,A_1)|^2}{3\sqrt{3}}\left\{K^{2\;2\;0}_{F_2\;F_2\;A_1}\left(R^{2(2)}\times R^{2(2)}\right)^{0,A_1} + 3\,K^{2\;2\;4}_{F_2\;F_2\;A_1}\left(R^{2(2)}\times R^{2(2)}\right)^{4,A_1}\right\}.$$

Воспользовавшись теми же формулами приведения для вращательных операторов, что и в предыдущем случае, получаем для (13-3) при $\Gamma = F_2$

$$|(v,F_2\|V^{F_2}\|0,A_1)|^2\left\{\frac{2}{5\sqrt{3}}\,R^{2(0,A_1)} + \frac{2}{15}\,R^{4(0,A_1)} - \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{15}}\,R^{4(4,A_1)}\right\}.$$

Окончательно, суммируя все члены во втором порядке тео-

рии возмущений, для эффективного вращательного оператора для колебательно невырожденного состояния имеем выражение:

$$\sum_{v}\frac{|(v,A_1\|V^{A_1}\|0,A_1)|^2}{E_0 - E_{v,A_1}}$$

$$+ R^{2(0,A_1)}\left\{\sum_{v}\frac{(v,A_1\|V^{A_1}\|0,A_1)(0,A_1\|V_1^{A_1}\|v,A_1)}{E_0 - E_{v,A_1}} + \sum_{v}\frac{(v,A_1\|V_1^{A_1}\|0,A_1)(0,A_1\|V^{A_1}\|v,A_1)}{E_0 - E_{v,A_1}}\right.$$

$$- \frac{1}{3\sqrt{3}}\sum_{v}\frac{|(v,F_1\|V^{F_1}\|0,A_1)|^2}{E_0 - E_{v,F_1}} + \frac{\sqrt{3}}{5}\sum_{v}\frac{|(v,E\|V^{E}\|0,A_1)|^2}{E_0 - E_{v,E}}$$

$$\left. + \frac{2}{5\sqrt{3}}\sum_{v}\frac{|(v,F_2\|V^{F_2}\|0,A_1)|^2}{E_0 - E_{v,F_2}}\right\}$$

$$+ R^{4(0,A_1)}\left\{\sum_{v}\frac{|(v,A_1\|V_1^{A_1}\|0,A_1)|^2}{E_0 - E_{v,A_1}} + \frac{1}{5}\sum_{v}\frac{|(v,E\|V^{E}\|0,A_1)|^2}{E_0 - E_{v,E}} + \frac{2}{15}\sum_{v}\frac{|(v,F_2\|V^{F_2}\|0,A_1)|^2}{E_0 - E_{v,F_2}}\right\}$$

$$+ R^{4(4,A_1)}\left\{\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}\sum_{v}\frac{|(v,E\|V^{E}\|0,A_1)|^2}{E_0 - E_{v,E}} - \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{15}}\sum_{v}\frac{|(v,F_2\|V^{F_2}\|0,A_1)|^2}{E_0 - E_{v,F_2}}\right\}$$

Литературные указания.

Для формального знакомства с теорией возмущений рекомендуется введение к книге [34]. Приложение общей теории возмущений к задачам молекулярной спектроскопии рассматривается в обзоре [35].

Построению эффективных операторов для колебательно-вращательной молекулярной задачи посвящены работы [36, 37].

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Хеммермеш. Теория групп. М., Мир, 1966.
2. А.П.Юцис. И.Б.Левинсон, В.В.Ванагас. Математический аппарат теории момента количества движения. Вильнюс, 1960.
3. Л.Т.Свиридов, Ю.Ф.Смирнов. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. Наука, М., 1977.
4. Д.А.Варшалович, А.Н.Москалев, В.К.Херсонский. Квантовая теория углового момента. Наука, Л., 1975.
5. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Наука, М., 1974.
6. H.A.Jahn, E.Teller. Proc.Roy.Soc. A161, 220 (1937).
7. Р.Нокс, А.Голд. Симметрия в твердом теле. Наука,М.,1970.
8. J.T.Hougen. in MTP International review of science, Physical Chemistry, Series 2, vol.3, p.75 (1976).
9. E.P.Wigner. in Quantum theory of angular momentum. Ed. by L.C.Biedenharn & H.van Dam, 1965, p.87.
10. P.H.Butler. Trans.Roy.Soc. A277, 545 (1975).
11. P.H.Butler, B.Wyborne. Int.J.Quant.Chem. X, 581 (1976)
12. J.P.Champion et al. Can.J.Phys. 55, 512 (1977).
13. Э.Эль-Баз, Б.Кастель. Графические методы алгебры спинов. Мир, М., 1974.
14. И.А.Шелепин. в сб. Теоретико-групповые методы в физике, Труды ФИАН СССР, 70, стр.3, 1973.
15. А.А.Абрикосов, Л.П.Горьков, И.Е.Дзялошинский. Методы квантовой теории поля в статистической физике. Физ-мат., М., 1962.
16. J.Moret-Bailly. Cah.Phys. 15, 237 (1961).
17. J.P.Champion. Can.J.Phys. 55, 1802 (1977).
18. F.Michelot. Thèse d'Etat, Dijon, 1980.
19. M.Kibler. J.Mol.Spectrosc. 26, 111 (1968).
20. M.Kibler. in Recent Advances in group theory and their applications in spectroscopy. Ed.by J.C.Donini, Plenum New York, 1979.

21. Б.Джадд, Б.Вайборн. Теория сложных атомных спектров. Мир, М., 1973.
22. W.G.Harter, C.W.Patterson. A unitary calculs for electronic orbitals. Lecture Notes in Phys. 49, 1976.
23. J.Paldus. in Theoretical Chemistry, Advances and Perspectives. vol.2, p.131, 1976.
24. F.Michelot. J.Mol.Spectrosc. 63, 227 (1976). 67, 62 (1977).
25. J.D.Louck. Am.J.Phys. 3b, 1 (1970).
26. W.G.Harter, C.W.Patterson. J.Chem.Phys. 66, 4872 (1977).
27. W.G.Harter, C.W.Patterson, F.J.daPaixao. Rev.Mod.Phys. 50, 37 (1978).
28. B.I.Zhilinskii. J.Mol.Spectrosc. 78, 203 (1979).
29. В.Лоу. Парамагнитный резонанс в твердых телах. М., 1962.
30. H.A.Buckmaster, R.Chatterjee, Y.H.Shing. Phys.Stat. Sol. 13a, 9 (1972).
31. M.Kibler, R.Chatterjee. Can.J.Phys. 56, 1218 (1978).
32. J.Schwinger. in Quantum theory of angular momentum. Ed. by L.C.Biedenharn & H.van Dam, 1965, p.229.
33. G.Grenet, M.Kibler. Phys.Lett. 68A, 147 (1978), 71A, 323 (1979).
34. В.В.Толмачев. Теория ферми газа. МГУ, 1973.
35. А.А.Киселев. в сб. Вопросы квантовой теории атомов и молекул. ЛГУ, 1973, стр. 108.
36. F.Jorgensen, T.Pedersen. Mol.Phys. 27, 33, 959 (1974).
37. В.Г.Тютерев. в сб. Внутримолекулярные взаимодействия и инфракрасные спектры атмосферных газов. Томск, 1976, стр. 3.