1. Krótki zarys teorii grup[1]

1.1. Grupy

Co prawda w dalszej części wykładu będziemy zajmować się tylko grupami operacji symetrii, ale najpierw wprowadzimy ścisłe, matematyczne pojęcie grupy niezależne od wyobrażeń geometrycznych, które później będą nam towarzyszyć.

Wyobraźmy sobie zbiór G kilku, powiedzmy n, abstrakcyjnych obiektów i pewne działanie (oznaczmy je kropką: •), które każdym dwóm obiektom przyporządkowuje trzeci. Nazwiemy je odpowiednio *elementami grupy* i *działaniem grupowym*; często umownie mówi się tu o mnożeniu, chociaż z reguły nie ma ono nic wspólnego z mnożeniem liczb. Zbiór elementów i działanie (jak piszą matematycy: struktura $(G,\bullet)$) tworzą razem grupę, jeśli spełnione są następujące warunki:

1. W zbiorze G istnieje element neutralny (oznaczamy go tradycyjnie przez e), taki, że dla każdego elementu a zachodzą równości $e\bullet a = a\bullet e = a$.

2. Każdy element a zbioru ma w tym zbiorze swój element odwrotny, oznaczany jako a^{-1}, taki że $a^{-1}\bullet a = a\bullet a^{-1} = e$.

Zauważmy, że element może być odwrotny sam do siebie; tak jest np. zawsze dla elementu neutralnego: $e^{-1} = e$.

3. W przypadku mnożenia kilku elementów zbioru wynik tego mnożenia nie zależy od kolejności wykonywania działań, np. $a\bullet(b\bullet c) = (a\bullet b)\bullet c$. Z oczywistych względów nazywa się tę własność łącznością mnożenia grupowego.

W związku z ostatnią własnością zwróćmy natomiast uwagę, że wynik mnożenia z reguły zależy od kolejności elementów: zwykle $a\bullet b \neq b\bullet a$. Jeśli jednak dla każdej pary elementów grupy $a\bullet b = b\bullet a$, taką grupę nazywamy *przemienną* lub *abelową*[2].

Można udowodnić, że w grupie istnieje dokładnie jeden element neutralny, a każdy element ma dokładnie jeden element odwrotny. Można też pokazać, że odwrotność iloczynu dwóch lub więcej elementów grupy równa się iloczynowi odwrotności tych elementów wziętemu w przeciwnej kolejności, np. $(a\bullet b\bullet c)^{-1} = c^{-1}\bullet b^{-1}\bullet a^{-1}$. Ta zmiana kolejności ma znaczenie w przypadku grup nieprzemiennych.

Grupą cykliczną nazywa się taką grupę, którą można utworzyć z potęg pewnego elementu a: $G=\{a, a^2, a^3, \dots , a^n \equiv e\}$. Element a nazywa się w tym przypadku *generatorem grupy*. Oczywiście grupa cykliczna musi być przemienna.

---

[1] Czytelnika zainteresowanego bardziej sformalizowanym wprowadzeniem teorii odsyłamy do szeregu podręczników, np. [Ham68], [Lub61], czy [Cot73].

[2] Od nazwiska norweskiego matematyka Nielsa Henrika Abela (1802-1829).

Liczba elementów grupy nosi nazwę *rzędu grupy*. Ponieważ grupy mogą także zawierać nieskończenie wiele elementów, dzielimy je na skończone i nieskończone.

Może się zdarzyć, iż w danej grupie istnieje taki podzbiór elementów, że ich wzajemne mnożenie nie wyprowadzi nas nigdy poza ten podzbiór - tworzą one tzw. *podgrupę*, mniejszą grupę zawartą w grupie głównej. Ważne twierdzenie mówi, że w przypadku grup skończonych rząd podgrupy musi być dzielnikiem rzędu grupy. Tak więc na przykład dla grupy 6-elementowej podgrupy mogą składać się tylko z 2 lub 3 elementów; formalnie istnieje też podgrupa 1-elementowa (sam element neutralny) i 6-elementowa (cała grupa jako podgrupa samej siebie), ale te są z oczywistych powodów mało ciekawe. Zauważmy przy tym, że różne podgrupy tej samej grupy nie mogą być rozłączne - muszą mieć zawsze wspólny element neutralny.

Ilustrację własności niedużych grup ułatwiają *tabele mnożenia grupowego* (patrz tab.1.1). W takiej tabeli każda kolumna i każdy wiersz odpowiadają jednemu elementowi grupy. Na przecięciu danej kolumny i wiersza znajduje się element, który jest iloczynem elementów odpowiadających tej kolumnie i wierszowi. Ponieważ mnożenie grupowe jest często nieprzemienne, ważna jest konwencja kolejności mnożonych elementów. Przyjmiemy ją w postaci (*kolumna*)•(*wiersz*); zgodnie więc z tabelą 1.1 $c \bullet a = d$, zaś $a \bullet c = f$.

Tabela 1.1

	e	*a*	*b*	*c*	*d*	*f*
e	*e*	*a*	*b*	*c*	*d*	*f*
a	*a*	*b*	*e*	*d*	*f*	*c*
b	*b*	*e*	*a*	*f*	*c*	*d*
c	*c*	*f*	*d*	*e*	*b*	*a*
d	*d*	*c*	*f*	*a*	*e*	*b*
f	*f*	*d*	*c*	*b*	*a*	*e*

Konstrukcję tabeli mnożenia grupowego ułatwia następująca własność: w danym wierszu (bądź kolumnie) każdy element grupy występuje dokładnie jeden raz.

Kolejnym ważnym pojęciem w teorii grup jest *przekształcenie przez podobieństwo*. Niech x i z będą dowolnymi dwoma elementami grupy. Iloczyn $z^{-1} \bullet x \bullet z$ jest oczywiście również elementem grupy; nazwijmy go y. Mówi się, że element y powstał w wyniku przekształcenia elementu x przez podobieństwo elementem z. O elementach x i y mówi się też, że są ze sobą *sprzężone* (za pomocą elementu z). W ostatnim przykładzie (tab.1.1) elementy c i d są ze sobą sprzężone za pomocą elementu b: $b^{-1}\bullet c\bullet b = a\bullet c\bullet b = f\bullet b = d$; ale są też sprzężone za pomocą elementu f: $f^{-1}\bullet c\bullet f = f\bullet c\bullet f = a\bullet f = d$! Łatwo wykazać podstawowe własności elementów sprzężonych:

1. Każdy element jest sprzężony sam ze sobą. Istotnie, przekształcając dowolny element x przez podobieństwo elementem neutralnym e, otrzymamy $e^{-1}\bullet x\bullet e = x$.

2. Jeśli element x jest sprzężony z elementem y, to również y jest sprzężony z x.

3. Jeśli x jest sprzężone z y, a y z u, to także x jest sprzężone z u.

Pełny zbiór elementów grupy, które są ze sobą wzajemnie sprzężone (za pomocą dowolnych elementów) nazywa się *klasą*. Zatem, aby utworzyć klasę, bierzemy dowolny element grupy i przekształcamy go przez podobieństwo po kolei wszystkimi elementami grupy. Otrzymany w ten sposób zbiór wzajemnie sprzężonych elementów tworzy pierwszą klasę w grupie. Jeśli w grupie pozostały jeszcze jakieś elementy, bierzemy jeden z nich i tworzymy następną klasę elementów wzajemnie z nim sprzężonych, znów za pomocą wszystkich elementów grupy. Potem bierzemy kolejny element nie należący do obu otrzymanych już klas itd. Procedura ta pokazuje, że w przeciwieństwie do podgrup klasy są zbiorami rozłącznymi. Mimo to obowiązuje podobne twierdzenie dotyczące ich wielkości: liczba elementów należących do klasy musi być dzielnikiem rzędu grupy. Zauważmy jeszcze, że w grupie przemiennej każdy element jest sprzężony tylko ze sobą, tzn. każdy element tworzy odrębną klasę (rzeczywiście: wówczas $z^{-1}\bullet x\bullet z = x\bullet z^{-1}\bullet z = x$ dla dowolnego elementu x i wszystkich z). Do pojęcia klas powrócimy jeszcze w tym rozdziale, nadając mu bardziej zrozumiały sens geometryczny.

1.2. Operacje symetrii cząsteczek

Zajmiemy się teraz operacjami symetrii, odgrywającymi ważną rolę w fizyce molekularnej. Mogą one tworzyć grupy, a naszym celem będzie wykorzystanie własności tych grup do rozwiązania szeregu praktycznych problemów.

Operacją symetrii cząsteczki nazywa się takie jej przekształcenie, w wyniku którego cząsteczka przybiera nowe położenie, nieodróżnialne od położenia wyjściowego. Przykładem może być obrót cząsteczki wody o 180° wokół osi zaznaczonej na rys.1.1. Gdybyśmy umieli odróżnić od siebie dwa atomy wodoru zawarte w cząsteczce (i oznaczone na rysunku jako H′ i

H″), położenia początkowe i końcowe nie byłyby równoważne. Ponieważ jednak takie odróżnienie jest niemożliwe, obie konfiguracje trzeba uznać za tożsame.

Obiekt geometryczny, względem którego dokonuje się operacji symetrii (punkt, prosta lub płaszczyzna), to tzw. *element symetrii*. Cząsteczkę H_2O obracaliśmy przed chwilą wokół prostej przechodzącej przez atom tlenu i właśnie ta oś obrotu jest elementem symetrii odpowiadającym operacji obrotu. Zauważmy przy tej okazji oczywisty fakt, że punkty położone na osi przechodzą przy obrocie na siebie. Jest to przejaw ogólnej własności symetrii tworów skończonych, a więc także cząsteczek: wszystkie ich symetrie są punktowe, to znaczy zachowują nie zmienione położenie przynajmniej jednego punktu w przestrzeni. Wszystkie punkty stałe względem danej operacji symetrii tworzą właśnie odpowiedni element symetrii.

Wyróżniamy pięć rodzajów operacji symetrii:

1. Najprostszą operacją jest *tożsamość*, oznaczana zwykle symbolem E, która odgrywa wśród symetrii rolę elementu neutralnego.

2. *Inwersja względem ustalonego punktu* (środka inwersji) przemieszcza każdy atom cząsteczki w położenie tak samo odległe od jej środka, ale „po przeciwnej stronie”. Operację tę oznacza się symbolem i. Łatwo zauważyć, że przy n-krotnym wykonaniu operacji inwersji $i^n = E$ dla n parzystego, a $i^n = i$ dla n nieparzystego. Przykładem cząsteczki mającej symetrię inwersji jest liniowa cząsteczka dwutlenku węgla CO_2 (rys.1.2); środek inwersji pokrywa się oczywiście z atomem węgla.

3. Obrót względem prostej (osi obrotu), w teorii grup nazywany *obrotem właściwym*, oznacza się jako C_n. C symbolizuje ogólnie obrót właściwy, natomiast indeks n podaje, o jaką część kąta 2π należy go wykonać (tzn. kąt obrotu $\phi = 2\pi/n$). Zatem obrót o 180°, taki jak w cząsteczce wody, zapisujemy jako C_2, obrót o 120° to C_3, a obrót o 90° - C_4. Dwa kolejne obroty C_4 to operacja C_2 ($C_4 \bullet C_4 = C_4^2 = C_2$), cztery takie obroty dają tożsamość ($C_4^4 = E$). Operacją odwrotną do C_4 jest C_4^3, bo $C_4^3 \bullet C_4 = E$. W ogólności $(C_n^k)^{-1} = C_n^{n-k}$. Innymi słowy k kolejnych obrotów C_n w jednym kierunku, C_n^k, jest równoznaczne z obrotem C_n^{n-k} w przeciwnym kierunku.

4. *Odbicie zwierciadlane* względem ustalonej płaszczyzny zapisuje się jako σ. Każda płaska cząsteczka (np. H_2O) ma taką symetrię względem płaszczyzny, w której się zawiera. Ale cząsteczka H_2O jest także symetryczna względem drugiej, prostopadłej płaszczyzny, przechodzącej przez atom O. Złożenie dwóch kolejnych odbić względem tej samej płaszczyzny jest oczywiście tożsamością, $\sigma^2 = E$, czyli σ jest swoją własną odwrotnością.

5. Ostatnią symetrię punktową stanowi *obrót niewłaściwy* (S_n), który jest złożeniem zwykłego obrotu i późniejszego odbicia względem płaszczyzny prostopadłej do osi obrotu. Można to zapisać jako $S_n = \sigma \bullet C_n$, przy czym przyjmujemy konwencję, że najpierw wykonywana jest operacja znajdująca się po prawej stronie; indeks n odnosi się, jak widać, do kąta obrotu właściwego ($\phi = 2\pi/n$). Umieszczenie na naszej liście operacji złożonej może wydać się w pierwszej chwili nielogiczne. Zauważmy jednak, że cząsteczka może mieć symetrię S_n nawet wtedy, gdy nie ma ani symetrii C_n, ani σ. Ilustruje to przykład cząsteczki *trans*-dichloroetylenu (rys.1.3), mającej symetrię S_2. Można sprawdzić, że w przypadku parzystego n zachodzi związek $(S_n^k)^{-1} = S_n^{k+n}$, natomiast dla n nieparzystego $(S_n^k)^{-1} = S_n^{2n-k}$.

1.3. Punktowe grupy symetrii

Zbiór wszystkich operacji symetrii danej cząsteczki oraz działanie polegające na składaniu (tzn. kolejnym wykonywaniu) tych operacji tworzą grupę. Tego typu grupy nazywa się *punktowymi grupami symetrii*, podkreślając raz jeszcze fakt, że każda z operacji zachowuje przynajmniej jeden punkt stały. Co więcej, można zauważyć, że wszystkie elementy symetrii przecinają się w (co najmniej) jednym punkcie i ten punkt nie zmienia swego położenia pod wpływem żadnej z dozwolonych operacji symetrii. Okazuje się, że z cząsteczkami realnie występującymi w przyrodzie związana jest skończona liczba grup punktowych. Ich pełny spis można znaleźć w literaturze (np. [Lan79], [Cot73]), tu przedstawimy tylko kilka przykładów.

1. Cząsteczka H_2O (rys.1.1) dopuszcza cztery operacje symetrii: tożsamość E oraz dyskutowane już: obrót o 180° (C_2), odbicie względem płaszczyzny zawierającej cząsteczkę (oznaczmy je przez $\sigma_\|$) i odbicie względem płaszczyzny do niej prostopadłej, przechodzącej przez atom tlenu ($\sigma_\perp$). Składanie tych operacji prowadzi do następującej tabeli mnożenia grupowego:

Tabela 1.2

	E	C_2	$\sigma_\|$	$\sigma_\perp$
E	E	C_2	$\sigma_\|$	$\sigma_\perp$
C_2	C_2	E	$\sigma_\perp$	$\sigma_\|$
$\sigma_\|$	$\sigma_\|$	$\sigma_\perp$	E	C_2
$\sigma_\perp$	$\sigma_\perp$	$\sigma_\|$	C_2	E

Tę punktową grupę symetrii oznacza się tradycyjnie symbolem C_{2v}, zgodnie z nomenklaturą wprowadzoną przez Schoenfliesa[3]. Z tabeli 1.2 można odczytać, że grupa C_{2v} jest przemienna, wobec tego każdy z jej elementów stanowi odrębną klasę. Mamy natomiast trzy podgrupy, złożone z elementów $\{E, C_2\}$, $\{E, \sigma_{\|}\}$ i $\{E, \sigma_{\perp}\}$.

2. Nieco bardziej skomplikowana jest grupa symetrii cząsteczki amoniaku NH_3, która ma kształt ostrosłupa prawidłowego o podstawie trójkąta (rys.1.4). Jej elementami są: tożsamość E, obrót o 120° wokół osi pokrywającej się z wysokością ostrosłupa (C_3), obrót o 240° wokół tej samej osi (C_3^2) i trzy odbicia względem płaszczyzn, z których każda zawiera atom N, jeden z atomów H oraz wysokość ostrosłupa (σ_1 , σ_2 i σ_3). Ułożenie tabeli 1.3 mnożenia grupowego nie jest już tak trywialne, jak dla H_2O:

Tabela 1.3

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

Tę grupę oznacza się symbolem C_{3v}. Porównując tabele 1.3 i 1.1 widzimy, że jest ona tożsama z grupą rozważaną na początku tego rozdziału. Grupa C_{3v} zawiera 4 podgrupy: $\{E, C_3 , C_3^2\}$ (podgrupa cykliczna), $\{E, \sigma_1\}$, $\{E, \sigma_2\}$ i $\{E, \sigma_3\}$. Natomiast element neutralny $\{E\}$, obroty $\{C_3 , C_3^2\}$ oraz odbicia zwierciadlane $\{\sigma_1 , \sigma_2 , \sigma_3\}$ stanowią klasy. Wynik ten sugeruje geometryczny sens podziału grupy na klasy; jak widać, do tej samej klasy należą operacje symetrii „tego samego rodzaju". Stwierdzenie to można uściślić: dwie operacje należą do wspólnej klasy, jeśli jedna z nich działa tak samo jak druga w nowym układzie współrzędnych, otrzymanym w wyniku przekształcenia wyjściowego układu operacją symetrii także należącą do grupy. Najprostszy, kartezjański układ współrzędnych, jaki możemy związać z cząsteczką NH_3, ma oś z skierowaną wzdłuż wysokości ostrosłupa, osie x i y zaś w

[3] Artur Moritz Schoenflies (1853-1928), matematyk niemiecki.

płaszczyźnie wyznaczonej przez atomy wodoru; niech jeden z nich leży na osi x (rys.1.5). Po obrocie układu współrzędnych o 120° wokół osi z (obrót C_3 jest elementem grupy C_{3v}!) rolę odbicia σ_1 przejmuje odbicie σ_2 i dlatego obie operacje należą do tej samej klasy.

3. Amoniak jest przykładem czteroatomowej cząsteczki typu XY_3. Nie każda cząsteczka tego typu ma strukturę przestrzenną. Możliwe jest też ułożenie wszystkich atomów w płaszczyźnie, jak na przykład w cząsteczce trójtlenku siarki SO_3 (rys.1.6). Należy ona oczywiście do innej grupy punktowej niż NH_3, co łatwo rozpoznać po dopuszczalnych operacjach symetrii: E, C_3 i C_3^2 (obroty wokół osi prostopadłej do płaszczyzny cząsteczki, przechodzącej przez atom siarki), S_3 i S_3^2 (obroty niewłaściwe wokół tej samej osi z odbiciem w płaszczyźnie cząsteczki), C_2, C_2' i C_2'' (obroty wokół trzech osi S–O), σ_h (odbicie względem płaszczyzny cząsteczki) oraz σ_v, σ_v' i σ_v'' (odbicia względem trzech płaszczyzn prostopadłych do cząsteczki, zawierających atom siarki i po jednym atomie tlenu). Zastosowane tu symbole σ_h i σ_v znajdują częste zastosowanie w teorii grup: indeks h (ang. *horizontal* - poziomy) oznacza płaszczyznę prostopadłą do osi obrotu o najwyższej krotności[4], tj. takiej, wokół której można tych obrotów wykonać najwięcej (tu oś obrotów C_3 i C_3^2); indeks v (ang. *vertical* - pionowy) odnosi się do płaszczyzn zawierających tę oś. Punktowa grupa symetrii cząsteczki SO_3 oznaczana jest symbolem D_{3h}. Skonstruowanie tabeli mnożenia grupowego pozostawiamy w tym przypadku Czytelnikowi. Można sprawdzić, że w grupie D_{3h} klasy tworzą elementy $\{E\}$, $\{C_3, C_3^2\}$, $\{S_3, S_3^2\}$, $\{C_2, C_2', C_2''\}$, $\{\sigma_h\}$ i $\{\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$.

4. Istotnie różne od dotychczas omawianych są grupy symetrii cząsteczek liniowych (np. CO_2, rys.2), ponieważ są to grupy nieskończone. Każda cząsteczka liniowa ma oś symetrii przechodzącą przez wszystkie atomy i operacjami symetrii są obroty wokół tej osi o dowolny kąt - mamy więc już nieskończenie wiele operacji. Także odbicie zwierciadlane względem dowolnej płaszczyzny zawierającej oś cząsteczki jest operacją symetrii. Takich płaszczyzn, więc i operacji, jest też nieskończenie wiele[5]. Dalej istnieją dwie możliwości. (a) Cząsteczka składa się z dwóch różnych części, jak np. cząsteczka tlenku azotu NO. Wówczas podane już przekształcenia wyczerpują zbiór operacji symetrii. Odpowiednia grupa oznaczana jest symbolem $C_{\infty v}$. (b) Cząsteczka składa się z dwóch równoważnych połówek, tak jak CO_2. Dodatkowymi symetriami są wówczas: inwersja względem środka cząsteczki, obrót

[4] Nazywa się ją także główną osią symetrii.
[5] Zauważmy przy tym, że wszystkie te odbicia należą do jednej klasy. Natomiast w przypadku obrotów odrębne klasy tworzą pary obrotów o kąty $+\phi$ i $-\phi$; takich klas jest nieskończenie wiele.

inwersyjny o dowolny kąt wokół osi cząsteczki oraz obroty C_2 wokół nieskończenie wielu osi do niej prostopadłych[6]. Grupę zawierającą wszystkie te operacje oznacza się symbolem $D_{\infty h}$.

1.4. Przedstawienie operacji symetrii za pomocą macierzy

Każdą z omawianych operacji symetrii można przedstawić za pomocą macierzy, która określa, jak przy danej operacji zmieniają się współrzędne dowolnego punktu w przestrzeni. Niech taki punkt ma współrzędne (x, y, z). Najprościej znaleźć macierz $M(E)$, opisującą operację tożsamości. Po przekształceniu tożsamościowym współrzędne punktu są nadal równe (x, y, z), co możemy zapisać jako

$$M(E)\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}, \tag{1.1}$$

czyli tożsamości odpowiada macierz jednostkowa, oznaczana często przez I.

Z kolei inwersja i względem środka układu, zgodnie z definicją, zmienia wszystkie trzy współrzędne punktu na przeciwne. Zatem

$$M(i)\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\-y\\-z\end{pmatrix}. \tag{1.2}$$

Równie łatwo podać macierze $M(\sigma)$ dla odbić zwierciadlanych, jeśli płaszczyznami odbicia są płaszczyzny xy, xz lub yz układu kartezjańskiego. Na przykład odbicie względem płaszczyzny xy zmienia współrzędną z punktu na $-z$, nie zmieniając współrzędnych x i y. Stąd

$$M(\sigma_{xy})\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\y\\-z\end{pmatrix}. \tag{1.3}$$

Podobnie dla dwóch pozostałych odbić mamy

$$M(\sigma_{xz})\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\-y\\z\end{pmatrix}, \tag{1.4}$$

$$M(\sigma_{yz})\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\y\\z\end{pmatrix}. \tag{1.5}$$

[6] I znów pary obrotów inwersyjnych o kąty $+\phi$ i $-\phi$ tworzą nieskończenie wiele dwuelementowych klas. Obroty C_2 należą do wspólnej klasy, inwersja zaś jest odrębną klasą złożoną z jednego elementu.

Rozpatrując obrót o dowolny kąt ϕ, przyjmiemy, że osią obrotu jest oś z. Wówczas współrzędna z punktu nie ulegnie zmianie, natomiast zmianę współrzędnych x i y odczytamy łatwo z rysunku 1.7 (przyjęliśmy na nim, że kierunek obrotu jest przeciwny do kierunku ruchu wskazówek zegara). Zgodnie z rysunkiem

$$x = l\cos\alpha, \qquad y = l\sin\alpha \tag{1.6}$$

(l jest odległością punktu od środka układu współrzędnych, która oczywiście nie ulega zmianie przy obrocie). Po dokonaniu obrotu

$$x' = l\cos(\alpha+\phi), \qquad y' = l\sin(\alpha+\phi). \tag{1.7}$$

Korzystając z elementarnych tożsamości trygonometrycznych, otrzymujemy

$$x' = l\cos\alpha\cos\phi - l\sin\alpha\sin\phi = x\cos\phi - y\sin\phi, \tag{1.8}$$

$$y' = l\sin\alpha\cos\phi + l\cos\alpha\sin\phi = y\cos\phi + x\sin\phi, \tag{1.9}$$

co można zapisać jako[7]

$$M(C_{z,\phi})\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}. \tag{1.10}$$

W tym miejscu warto zauważyć, że z geometrycznego sensu operacji symetrii wynika, że nie zmieniają one ani odległości punktów w przestrzeni, ani kątów. Macierze opisujące takie operacje nazywa się *macierzami ortogonalnymi*[8]. Można udowodnić (patrz np. [Smi66]), że macierz odwrotna do macierzy ortogonalnej jest identyczna z macierzą transponowaną, $M^{-1} = M^{T}$, odwracając więc macierz wystarczy zamienić w niej wiersze na kolumny. Łatwo sprawdzić tę własność w przypadku operacji obrotu. Z jednej strony macierz odwrotna do $M(C_{z,\phi})$ powinna odpowiadać obrotowi wokół osi z o kąt $(-\phi)$. Ponieważ $\cos(-\phi) = \cos\phi$, $\sin(-\phi) = -\sin\phi$, na podstawie wzoru (1.10) otrzymujemy

$$M(C_{z,\phi})^{-1} = \begin{bmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \tag{1.11}$$

Dokładnie ten sam wynik uzyskamy zastępując w macierzy $M(C_{z,\phi})$ wiersze kolumnami.

Pozostało nam znalezienie macierzy opisującej obrót niewłaściwy; niech będzie to znów obrót wokół osi z. Przypomnijmy, że polega on na obrocie właściwym wokół tej osi

[7] Niezależnie od wprowadzonej powyżej i powszechnie przyjętej konwencji oznaczymy tu przez $C_{z,\phi}$ obrót wokół osi z o dowolny kąt ϕ. Analogicznie $S_{z,\phi}$ będzie oznaczać podobny obrót niewłaściwy.

[8] Nazwa bierze się stąd, że kolumny takiej macierzy, traktowane jako odrębne wektory, są wzajemnie prostopadłe. Warto też zauważyć, że każdy z tych wektorów ma długość jednostkową.

(zachodzi więc zmiana współrzędnych *x* i *y* jak przy obrocie), po którym następuje odbicie względem płaszczyzny *xy* (*z* zmienia się na -*z*). Stąd odpowiednia macierz ma postać

$$M(S_{z,\phi}) = \begin{bmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \qquad (1.12)$$

Można ją także otrzymać mnożąc przez siebie macierze obrotu i odbicia. Jest to przejaw ogólnej własności: macierz opisującą złożenie dwóch kolejnych operacji symetrii znajdujemy mnożąc macierze odpowiadające tym operacjom.

Jako przykład rozważmy ponownie cząsteczkę wody (rys.1.8). Przy orientacji osi układu współrzędnych takiej, jak na rysunku, czterem operacjom symetrii grupy C_{2v} odpowiadają następujące macierze:

$$M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad M(\sigma_{\parallel}) \equiv M(\sigma_{xz}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$M(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad M(\sigma_{\perp}) \equiv M(\sigma_{yz}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \qquad (1.13)$$

Łatwo spostrzec, że te macierze (wraz z operacją ich mnożenia) tworzą grupę, dla której tabela mnożenia grupowego jest identyczna z tabelą 1.2 mnożenia grupy C_{2v} . Można to sprawdzić bezpośrednim rachunkiem, np. zgodnie z tabelą 1.2 $C_2 \bullet \sigma_{\perp} = \sigma_{\parallel}$, mnożąc zaś macierze, otrzymujemy

$$M(C_2)\cdot M(\sigma_{\perp}) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = M(\sigma_{\parallel}). \qquad (1.14)$$

Na koniec warto zwrócić uwagę, że obok stosowanej przez nas konwencji „aktywnego” rozumienia operacji symetrii (operacje symetrii zmieniają położenia punktów w przestrzeni) istnieje też konwencja „pasywna” (operacje symetrii działają na osie współrzędnych). Przyjęcie konwencji pasywnej wpływa na postać macierzy obrotu i obrotu niewłaściwego - kąt ϕ należy w nich zastąpić kątem $-\phi$. Konsekwentne stosowanie każdej z tych konwencji prowadzi oczywiście do równoważnych wyników.

1.5. Reprezentacje grupy

Reprezentacją grupy nazywa się zbiór macierzy przyporządkowanych poszczególnym elementom grupy tak, aby to przyporządkowanie zachowywało działanie w grupie: fakt, że $a \bullet b = c$ musi pociągać za sobą równość $M(a) \cdot M(b) = M(c)$. Te macierze także tworzą grupę i to, jak już zauważyliśmy, z identyczną tabelą mnożenia grupowego. Wymiar reprezentacji to rząd macierzy, które ją tworzą.

Każda punktowa grupa symetrii ma nieskończenie wiele reprezentacji. Powyżej podaliśmy sposób na znalezienie jednej z nich - tworzy ją zbiór macierzy opisujących zmiany współrzędnych kartezjańskich punktów w przestrzeni pod wpływem operacji symetrii. Równie dobrą reprezentacją jest też zbiór wyznaczników tychże macierzy (wyznacznik macierzy jest liczbą, którą można traktować jako macierz o wymiarze 1×1), co wynika ze znanej własności

$$\det(M_1 \cdot M_2) = \det(M_1) \cdot \det(M_2) \ . \qquad (1.15)$$

Także przyporządkowanie każdemu elementowi grupy tej samej macierzy jednostkowej jest reprezentacją, bo w oczywisty sposób zachowuje mnożenie grupowe - liczba pomysłów na tworzenie reprezentacji jest niezliczona. Okazuje się jednak, że dla każdej grupy istnieje skończona liczba pewnych szczególnych reprezentacji, nazywanych *reprezentacjami nieprzywiedlnymi*[9]. Zanim wyjaśnimy, czym się te reprezentacje wyróżniają, krótka dygresja na temat własności macierzy.

Mnożenie macierzy przez macierz jest żmudną operacją, wymagającą cierpliwości i uwagi. Każdy element macierzy wynikowej, C, dany jest przez iloczyn elementów mnożonych macierzy A i B:

$$c_{ik} = \sum_j a_{ij} b_{jk} \ . \qquad (1.16)$$

W przypadku macierzy kwadratowych rzędu n wymaga to obliczenia n^3 iloczynów. Sytuacja znacznie się upraszcza, kiedy macierze mają postać blokową, to znaczy składają się z kwadratowych macierzy niższego rzędu ustawionych na przekątnej, a poza tym z samych zer[10]. Obliczając iloczyn takich dwóch macierzy na podstawie ogólnego wzoru (1.16), na przykład

[9] Ściślej, tylko grupa skończona ma skończoną liczbę reprezentacji nieprzywiedlnych.
[10] W matematyce macierz M, składająca się z bloków $M_1, \ldots , M_k$ ustawionych na przekątnej i zer poza tym, nosi nazwę sumy prostej macierzy $M_1, \ldots , M_k$.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 5 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 4 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 2 & 6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5 & 11 & 10 & 0 & 0 & 0 \\ -3 & 8 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 8 & 8 & 13 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}, \qquad (1.17)$$

można zauważyć, że dostajemy w wyniku macierz o podobnej strukturze blokowej, przy czym każdy z bloków iloczynu powstał przez wymnożenie odpowiednich bloków obu czynników

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 5 & 3 \\ 2 & 4 & 1 \\ 3 & 2 & 6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5 & 11 & 10 \\ -3 & 8 & 0 \\ 8 & 8 & 13 \end{bmatrix},$$

$$[2] \cdot [3] = [6] \ , \qquad (1.18)$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} .$$

Weźmy teraz dowolną reprezentację danej grupy symetrii. Należące do niej macierze I, A, B, C, ... też tworzą grupę, możemy więc poddać je przekształceniu przez podobieństwo wybranym elementem grupy, powiedzmy macierzą X [11]. Otrzymane w ten sposób macierze $I' = X^{-1} \cdot I \cdot X = I$, $A' = X^{-1} \cdot A \cdot X$, $B' = X^{-1} \cdot B \cdot X$ itd. też tworzą reprezentację grupy, bo nadal odpowiadają tej samej tabeli mnożenia grupowego: gdy $A \cdot B = C$, to

$A' \cdot B' = (X^{-1} \cdot A \cdot X) \cdot (X^{-1} \cdot B \cdot X) = X^{-1} \cdot A \cdot (X \cdot X^{-1}) \cdot B \cdot X = X^{-1} \cdot A \cdot I \cdot B \cdot X = X^{-1} \cdot A \cdot B \cdot X = X^{-1} \cdot C \cdot X = C'$.

Jeśli udało się nam znaleźć taką macierz X, która przekształciła wszystkie macierze reprezentacji do identycznej postaci blokowej

$$M' = \begin{bmatrix} M'_1 & & & \\ & M'_2 & & \\ & & \ldots & \\ & & & M'_n \end{bmatrix}, \qquad (1.19)$$

to, skoro poszczególne bloki można mnożyć niezależnie, zbiory macierzy $\{I_1', A_1', B_1', \ldots\}$, $\{I_2', A_2', B_2', \ldots\}$, itd. są też reprezentacjami grupy. Gdy wszystkie macierze odpowiadające danej reprezentacji dają się rozbić na bloki za pomocą tej samej macierzy X, reprezentacja nosi nazwę *przywiedlnej* i można ją rozłożyć na reprezentacje o mniejszych wymiarach. Jeśli

[11] Jeśli reprezentacja grupy symetrii składa się z macierzy opisujących transformacje współrzędnych punktów w przestrzeni, przekształcenie przez podobieństwo ma prosty sens geometryczny: odpowiada zmianie układu współrzędnych, przy której osie układu zostają przekształcone za pomocą operacji symetrii opisywanej przez macierz X.

przekształcenie przez podobieństwo żadną macierzą należącą do grupy nie sprowadza jednocześnie wszystkich macierzy do postaci blokowej, reprezentacja jest nieprzywiedlna[12].

Wspomnieliśmy już, że liczba reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy jest skończona. Co więcej, istnieje też ograniczenie ich wymiarów. Mówią o tym dwie reguły:

1. Reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy jest tyle, ile klas w grupie.

2. Jeśli grupa ma n elementów (jest rzędu n), k_i zaś oznacza wymiar macierzy tworzących i-tą reprezentację nieprzywiedlną, to

$$\sum_i k_i^2 = n \ . \tag{1.20}$$

Na przykład czteroelementowa grupa symetrii cząsteczki wody, C_{2v} , zawiera 4 klasy, a więc ma 4 reprezentacje nieprzywiedlne. Wszystkie te reprezentacje są jednowymiarowe, gdyż równość (1.20) może być spełniona tylko przez $1^2+1^2+1^2+1^2 = 4$. Jak je znaleźć? Zauważmy, że cztery macierze (1.13), które przypisaliśmy operacjom symetrii grupy C_{2v} i stanowiące oczywiście jej reprezentację, mają już postać blokową. Ściśle mówiąc, są to macierze diagonalne, tzn. znajdujące się w nich bloki są jednowymiarowe. Mamy w ten sposób trzy jednowymiarowe reprezentacje nieprzywiedlne grupy C_{2v} . Aby znaleźć czwartą z nich, także jednowymiarową, przypomnijmy, że reprezentację tworzą też wyznaczniki macierzy (1.13). Okazuje się, że jest ona różna od trzech poprzednich, więc jest ostatnią, brakującą reprezentacją nieprzywiedlną:

Tabela 1.4

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_\parallel$	$\sigma_\perp$
Γ_1	1	-1	1	-1
Γ_2	1	-1	-1	1
Γ_3	1	1	1	1
Γ_4	1	1	-1	-1

W tabeli 1.4 oznaczyliśmy poszczególne reprezentacje nieprzywiedlne po prostu symbolami Γ_i . Istnieje jednak pewna konwencja nadawania im nazw specjalnych. I tak jednowymiarowe reprezentacje symetryczne pod działaniem obrotu o najwyższej krotności oznacza się

[12] Ponieważ przekształcenie przez podobieństwo macierzy X daje w wyniku tę samą macierz ($X' = X^{-1}\cdot X\cdot X = X$), możemy spodziewać się rozbicia wszystkich macierzy reprezentacji na bloki tylko wtedy, gdy sama macierz X ma postać blokową. Zmniejsza to liczbę kandydatek do prób!

symbolem A (ta symetria dla reprezentacji jednowymiarowej oznacza po prostu, że takiemu obrotowi odpowiada liczba 1); reprezentacje antysymetryczne względem tego obrotu oznacza się przez B. W przypadku wystąpienia reprezentacji dwu- lub trójwymiarowych nadaje się im oznaczenia E lub T. Kolejną własnością wartą zanotowania w tabeli reprezentacji nieprzywiedlnych jest fakt, że zgodnie z reprezentacją $\Gamma_1 \equiv B_2$ transformują się współrzędne *x* punktów w przestrzeni[13], zgodnie z reprezentacją $\Gamma_2 \equiv B_1$ - współrzędne *y*, a z reprezentacją $\Gamma_3 \equiv A_1$ - współrzędne *z*. Wreszcie ze względu na późniejsze zastosowania musimy zastanowić się, jak transformują się obroty wokół trzech osi układu kartezjańskiego. Nie zagłębiając się w ścisłe rozważania będziemy reprezentować obrót za pomocą strzałki owiniętej wokół osi (strzałka wskazuje więc nie tylko oś, ale i kierunek obrotu). Rysunek 1.9 pokazuje, że np. obrót wokół osi *x*, oznaczany jako R_x , transformuje się zgodnie z reprezentacją $\Gamma_2 \equiv B_1$. W podobny sposób można znaleźć, że obrót R_y transformuje się zgodnie z $\Gamma_1 \equiv B_2$, a R_z z $\Gamma_4 \equiv A_2$. Ostatecznie więc możemy zapisać tabelę reprezentacji nieprzywiedlnych grupy C_{2v} w taki sposób:

Tabela 1.5

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_\parallel$	$\sigma_\perp$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	-1	1	y, R_x
B_2	1	-1	1	-1	x, R_y

Natomiast w grupie symetrii cząsteczki amoniaku, C_{3v} , liczącej 6 elementów, znaleźliśmy 3 klasy, mamy więc 3 reprezentacje nieprzywiedlne. Daje to jedyną możliwość spełnienia warunku (1.20) w postaci $2^2+1^2+1^2 = 6$, czyli dwie reprezentacje nieprzywiedlne są jednowymiarowe, jedna zaś - dwuwymiarowa. Znów najłatwiej zacząć od wypisania reprezentacji (przywiedlnej!) opisującej transformacje punktów. Kilka macierzy znajdziemy natychmiast. Oczywiście

[13] Często używa się tu raczej określenia „przesunięcia w kierunku *x*". Wektor takiego przesunięcia, o współrzędnych (*x*,0,0), transformuje się oczywiście tak samo jak współrzędna *x* punktu.

$$M(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \tag{1.21}$$

Zgodnie ze wzorem (1.13) zastosowanym dla kątów 120° lub 240°

$$M(C_3) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \tag{1.22}$$

$$M(C_3^2) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \tag{1.23}$$

Wreszcie przyjmując układ współrzędnych taki, jak na rysunku 5 (płaszczyzna symetrii σ_1 jest płaszczyzną *xz*)

$$M(\sigma_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \tag{1.24}$$

Macierze odpowiadające dwóm pozostałym odbiciom zwierciadlanym, σ_2 i σ_3, można uzyskać albo na podstawie prostych rozważań geometrycznych, albo posługując się tabelą 1.3 mnożenia grupowego:

$$M(\sigma_2) = M(C_3^2)\cdot M(\sigma_1) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \tag{1.25}$$

$$M(\sigma_3) = M(C_3)\cdot M(\sigma_1) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \tag{1.26}$$

Zauważmy tu raz jeszcze, że zgodnie z ogólną regułą kolumny każdej z tych macierzy, traktowane jako odrębne wektory, są wzajemnie prostopadłe. Powyższe macierze dzielą się już na bloki 2×2 (co odpowiada transformacji współrzędnych *x* i *y*) oraz 1×1 (transformacje współrzędnej *z*). Łatwo się domyślić, że skoro płaszczyzny symetrii σ_1, σ_2 i σ_3 nie są do siebie prostopadłe, nie znajdziemy takiego układu, w którym współrzędne *x* i *y* mogłyby transformować się oddzielnie, zawsze będą „mieszały się” ze sobą. A więc znalezione bloki 2×2 tworzą dwuwymiarową reprezentację nieprzywiedlną (spodziewaliśmy się takiej dla grupy C_{3v}!), liczby opisujące transformacje współrzędnej *z* są reprezentacją jednowymiarową.

Brakuje nam jeszcze jednej reprezentacji jednowymiarowej - i znów utworzą ją wyznaczniki macierzy (1.21)-(1.26). Reprezentacje nieprzywiedlne grupy C_{3v} mają więc ostatecznie postać:

Tabela 1.6

Czytelnik sam łatwo sprawdzi własności transformacyjne translacji i obrotów.

Na koniec warto podkreślić, że ważne w fizyce cząsteczkowej nieskończone grupy $C_{\infty v}$ i $D_{\infty h}$ zawierają nieskończenie wiele klas, mają więc też nieskończenie wiele reprezentacji nieprzywiedlnych.

1.6. Charaktery reprezentacji

Mając dowolną reprezentację grupy (przywiedlną bądź nieprzywiedlną), możemy zawsze utworzyć z niej nową reprezentację, przekształcając każdą z macierzy przez podobieństwo. Łatwo się jednak domyślić, że ta nowa reprezentacja nie wnosi nowych wiadomości o grupie (zauważyliśmy już, że przekształcenie przez podobieństwo oznacza tylko zmianę układu współrzędnych, w którym zapisane są macierze). Wygodnie więc byłoby znaleźć takie wielkości, które z jednej strony zawierają wszystkie istotne informacje ukryte w macierzach reprezentacji, z drugiej zaś pozwalają rozpoznać reprezentacje istotnie różniące się od siebie. Taką rolę pełnią ślady macierzy reprezentacji, tzn. sumy elementów występujących na głównej przekątnej:

$$\chi(M) = \sum_i M_{ii} \ . \tag{1.27}$$

W teorii grup ślad nazywa się z reguły *charakterem macierzy*[14]. W wielu przypadkach okazuje się, że znajomość jawnej postaci macierzy reprezentacji wcale nie jest konieczna, wystarczy znajomość ich charakterów.

Przede wszystkim sprawdźmy, że charaktery macierzy sprzężonych (tj. związanych transformacją podobieństwa) są rzeczywiście równe. Weźmy dwie sprzężone macierze M i $N = X^{-1}\cdot M\cdot X$. Charakter macierzy N, zgodnie ze wzorem (1.27), wynosi

$$\chi(N) = \sum_i N_{ii} = \sum_i (X^{-1}NX)_{ii} = \sum_{ijk} X^{-1}_{ij} M_{jk} X_{ki} = \sum_{ijk} X_{ki} X^{-1}_{ij} M_{jk} =$$

$$= \sum_{jk} (XX^{-1})_{kj} M_{jk} = \sum_{jk} \delta_{kj} M_{jk} = \sum_j M_{jj} = \chi(M) \ .$$

(1.28)

Skorzystaliśmy kolejno z reguł mnożenia macierzy, przemienności mnożenia elementów macierzy, które są przecież liczbami, oraz faktu, że $XX^{-1} = I$, elementy zaś macierzy

[14] W przypadku macierzy rzędu pierwszego, czyli po prostu liczby, charakter macierzy jest tą samą liczbą.

jednostkowej można wyrazić za pomocą symbolu Kroneckera jako $I_{ij} = \delta_{ij}$. Z własności (1.28) wynika ważny wniosek: ponieważ elementy grupy należące do tej samej klasy są ze sobą sprzężone, więc w każdej reprezentacji charaktery odpowiadających im macierzy muszą być równe.

Po znalezieniu charakterów wszystkich macierzy *I*, *A*, *B*, ... danej reprezentacji Γ wygodnie jest traktować je jako składowe pewnego wektora, który możemy nazwać wektorem charakterów reprezentacji Γ:

$$\overline{\chi}(\Gamma) = \begin{pmatrix} \chi(I) \\ \chi(A) \\ \chi(B) \\ \ldots \end{pmatrix}. \qquad (1.29)$$

Wektory takie mają szereg ważnych własności.

1. Dla każdej reprezentacji nieprzywiedlnej Γ kwadrat długości wektora charakterów tej reprezentacji jest równy rzędowi grupy, *n*,

$$\left|\overline{\chi}(\Gamma)\right|^2 = n\,. \qquad (1.30)$$

Ponieważ jest to warunek konieczny i dostateczny nieprzywiedlności reprezentacji Γ, związkiem (1.30) można się posługiwać jako kryterium nieprzywiedlności reprezentacji - dla reprezentacji przywiedlnej wektor charakterów ma zawsze większą długość[15].

2. Wektory charakterów dwóch różnych reprezentacji nieprzywiedlnych są ortogonalne,

$$\overline{\chi}(\Gamma_1) \cdot \overline{\chi}(\Gamma_2) = 0\,. \qquad (1.31)$$

3. Omawiając różne reprezentacje grup symetrii, zauważyliśmy, że jedna z nich składa się z samych macierzy jednostkowych. Macierz jednostkowa dowolnego rzędu *k* ma już oczywiście postać blokową i można ją rozłożyć na *k* identycznych, jednowymiarowych reprezentacji nieprzywiedlnych złożonych z samych jedynek. Taka trywialna reprezentacja, nazywana *reprezentacją jednostkową*, znajduje się zawsze wśród reprezentacji nieprzywiedlnych dowolnej grupy; oczywiście wszystkie składowe jej wektora charakterów są równe jedności. Jeśli teraz w relacji ortogonalności (1.31) jedną z reprezentacji będzie reprezentacja jednostkowa, drugą zaś dowolna inna reprezentacja nieprzywiedlna, łatwo zauważymy, że suma charakterów dowolnej niejednostkowej reprezentacji nieprzywiedlnej musi być równa zeru.

4. Rozkład reprezentacji przywiedlnej Υ na reprezentacje nieprzywiedlne Γ_i można uprościć, jeśli tylko znamy wektor charakterów reprezentacji Υ i wektory charakterów wszystkich reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy. Zamiast sprowadzać macierze reprezentacji Υ do postaci blokowej, wystarczy rozłożyć charakter tej reprezentacji na kombinację liniową charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych:

$$\overline{\chi}(\Upsilon) = \sum_i \alpha_i \, \overline{\chi}(\Gamma_i) \quad . \tag{1.32}$$

Istnieje przy tym prosty wzór na współczynniki rozkładu:

$$\alpha_i = \frac{1}{n} \overline{\chi}(\Upsilon) \cdot \overline{\chi}(\Gamma_i), \tag{1.33}$$

gdzie n jest ponownie rzędem badanej grupy. Współczynnik α_i określa, ile razy w macierzach reprezentacji Υ sprowadzonych do postaci blokowej występuje blok macierzy reprezentacji nieprzywiedlnej Γ_i - chociaż nie musimy znać jawnej postaci żadnej z tych macierzy!

Po takiej dawce abstrakcyjnych rozważań warto zilustrować je przykładami. W przypadku grupy C_{2v} wszystkie reprezentacje nieprzywiedlne są jednowymiarowe, więc tabela reprezentacji 1.5 jest jednocześnie tabelą charakterów. Możemy sprawdzić ich podstawowe własności:

- kwadrat długości każdego wektora charakterów równa się 4 (tyle wynosi też rząd grupy);

- wektory charakterów są wzajemnie ortogonalne, np.

$$\overline{\chi}(\mathrm{A}_2)\cdot\overline{\chi}(\mathrm{B}_2) = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} = 1-1-1+1 = 0\,; \tag{1.34}$$

- dla wszystkich reprezentacji, poza reprezentacją jednostkową A_1, suma charakterów równa jest zeru, np. dla reprezentacji B_1 mamy 1-1-1+1=0.

Dla grupy C_{3v} charaktery reprezentacji nieprzywiedlnych moglibyśmy łatwo uzyskać obliczając ślady macierzy z tabeli (1.6). Warto jednak przekonać się, że do konstrukcji tabeli charakterów wcale nie jest konieczna znajomość macierzy reprezentacji nieprzywiedlnych. Możemy postępować w następujący sposób:

(i) W każdej grupie istnieje jednostkowa reprezentacja nieprzywiedlna - reprezentacja jednowymiarowa złożona z samych jedynek:

---

[15] Inny pożyteczny sprawdzian nieprzywiedlności danej reprezentacji opiera się na tzw. lemacie Schura: reprezentacja Γ jest nieprzywiedlna wtedy i tylko wtedy, gdy jedyne macierze przemienne ze wszystkimi

Tabela 1.7

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
Γ_1	1	1	1	1	1	1

(ii) Ponieważ w każdej reprezentacji (przywiedlnej bądź nieprzywiedlnej) operację tożsamości opisuje macierz jednostkowa, charakter odpowiadający E jest równy wymiarowi reprezentacji. W naszym przypadku jedna z brakujących reprezentacji nieprzywiedlnych jest jednowymiarowa, a druga dwuwymiarowa. Stąd

Tabela 1.8

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1					
Γ_3	2					

(iii) Zajmijmy się teraz reprezentacją Γ_2. Po pierwsze zauważmy, że macierze reprezentacji jednowymiarowej też muszą być macierzami ortogonalnymi, więc w szczególności ich „kolumny", traktowane jako „wektory", muszą mieć długość jednostkową (patrz przypis 3). Ale dla macierzy 1×1 oznacza to po prostu, że może być ona tylko liczbą +1 lub -1. Charaktery reprezentacji jednowymiarowej są identyczne z samymi macierzami, więc drugi wiersz tabeli możemy uzupełnić tylko plus lub minus jedynkami.

(iv) Charaktery odpowiadające operacjom z tej samej klasy są sobie równe; przypomnijmy, że w grupie C_{3v} klasy stanowią $\{E\}$, $\{C_3 , C_3^2\}$ oraz $\{\sigma_1 , \sigma_2 , \sigma_3\}$.

(v) Warunki (iii) i (iv) nie stwarzają wielu możliwości wyboru charakterów reprezentacji Γ_2, a tylko jedna z nich daje wektor charakterów ortogonalny do wektora charakterów reprezentacji Γ_1:

Tabela 1.9

macierzami reprezentacji Γ są postaci $\alpha\cdot I$ (gdzie α jest pewną liczbą).

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	2					

(vi) Zgodnie z punktem (iv) charaktery ostatniej brakującej reprezentacji Γ_3 muszą mieć postać

Tabela 1.10

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	2	a	a	b	b	b

Żądając prostopadłości $\overline{\chi}(\Gamma_3)$ do $\overline{\chi}(\Gamma_1)$ i do $\overline{\chi}(\Gamma_2)$, otrzymujemy układ równań

$$\begin{cases} 2+2a+3b=0 \\ 2+2a-3b=0 \end{cases}, \qquad (1.35)$$

skąd $a=-1$, $b=0$. Ostatecznie tabela charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych grupy C_{3v} przedstawia się następująco:

Tabela 1.11

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
$\Gamma_1 \equiv A_1$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 \equiv A_2$	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3 \equiv E$	2	-1	-1	0	0	0

co można było także obliczyć na podstawie odpowiednich macierzy reprezentacji (tab.1.6). Tabelę tę zapisuje się najczęściej skrótowo, podając tylko klasy elementów symetrii (i liczbę elementów w klasie):

Tabela 1.12

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	(x,y), (R_x,R_y)