

ALGORITMUL DE OBTINERE A DEPLASĂRILOR SIMETRIZATE ÎN SISTEMELE SIMETRICE COMPLEXE PRIN REDUCEREA LA PROBLEMA VECTORILOR PROPRII

Igor BOGUȘ, Victor CIOBU, Florentin PALADI

Universitatea de Stat din Moldova

În articol este propus un algoritm modificat de obținere a oscilațiilor simetrizate în sistemele simetrice complexe. În teoria grupurilor anterior au fost dezvoltate metode de determinare a unor astfel de oscilații. Însă, aceste metode sunt dificil de algoritmat pentru sistemele simetrice complexe care dețin multe grade de libertate. Algoritmul modificat propus este elaborat pentru a fi capabil să găsească deplasările simetrizate în astfel de sisteme și, prin urmare, de a obține și clasifica oscilațiile normale și frecvențele acestora. Metoda respectivă reduce această problemă la problema determinării vectorilor proprii, pentru care deja există metode numerice răspândite pe larg.

Cuvinte-cheie: teoria grupurilor, algoritme, calcul numeric, simetrie, oscilații simetrizate.

ALGORITHM OF SYMMETRIZED SHIFTS DETERMINATION IN COMPLEX SYMMETRIC SYSTEMS VIA REDUCING TO THE EIGENVECTORS PROBLEM

A modified algorithm of symmetrised oscillations determination of complex symmetric systems is developed in the article. Methods of determination of such oscillations in the group theory were developed earlier. These methods are difficult to be algorithmised for complex symmetric systems with a big amount of degrees of freedom. The modified algorithm was developed to be able to find symmetrised shifts of such systems and, consequently, to obtain and classify normal oscillations and their frequencies. This method reduces the problem to the problem of eigenvectors determination, to which it is applicable common numerical methods.

Keywords: group theory, algorithm, numerical calculation, symmetry, symmetrised oscillations.

Introducere

În procesul de cercetare a oscilațiilor și spectrelor moleculelor rolul principal îl au așa caracteristici ca frecvența oscilațiilor și degenerarea acestei frecvențe. Fiecărei frecvențe îi corespunde oscilația sa normală în mecanica clasică sau funcția proprie a fononului în mecanica cuantică. În cazul în care este important de a cerceta nu doar caracteristicile fenomenologice, dar și însuși procesul de oscilare, este util a revizui corespunderea oscilației normale cu oscilațiile normale ale unei anumite reprezentări ireductibile a grupului punctiform de simetrie. Aceasta, la rândul său, permite a revizui simetria oscilației sau paritatea oscilației la acționarea cu operatorul de reflecție vis-à-vis de o anumită suprafață. Pentru sistemele cu un grad înalt de libertate această problemă devine anevoioasă. La abordarea clasică a problemei, descrise în [2,3], algoritmul se supune greu automatizării pentru realizarea la calculator, deoarece calculele intermediare nu lucrează cu un vector concret, ci cu spații sau cu un șir de subspații, adică cu combinații liniare ale vectorilor. Dacă matricele operatorilor în spațiul unei anumite reprezentări ireductibile nu sunt cunoscute, trebuie de soluționat problema privind determinarea bazei reprezentării ireductibile. Această problemă poate fi ocolită prin metoda propusă.

Algoritmul determinării coordonatelor normale cu ajutorul aparatului teoriei grupurilor a fost revizuit pe baza moleculei de fulleren, ca o moleculă cu un număr mare de grade de libertate și cu o simetrie înaltă, atipică pentru fizica corpului solid.

Modelul teoretic

Să cercetăm molecula din N atomi. Vom plasa centrul sistemului cartezian de coordonate în centrul de masă al moleculei. Poziția atomului i se descrie prin raza-vectoare:

$$\vec{r}_i^0(t) = \vec{r}_i^0 + \vec{s}_i(t) \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

unde \vec{r}_i^0 – poziția atomului i în molecula neexcitată, \vec{s}_i – vectorul deplasării atomului i de la poziția inițială.

Atunci energia sistemului este egală cu:

$$H(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \dots, \vec{s}_N, \dot{\vec{s}}_1, \dot{\vec{s}}_2, \dots, \dot{\vec{s}}_N) = T(\dot{\vec{s}}_1, \dot{\vec{s}}_2, \dots, \dot{\vec{s}}_N) + U(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \dots, \vec{s}_N) \quad (2)$$

Energia cinetică depinde de pătratul vitezelor, iar funcția energiei potențiale este formă pătratică de la \vec{s}_t , deoarece oscilațiile normale ale moleculei sunt armonice. Fiecare atom va fi dotat cu o bază locală ortonormată $\{\vec{e}_1^{(j)}, \vec{e}_2^{(j)}, \vec{e}_3^{(j)}\}$, în care va fi descompus vectorul deplasării:

$$\vec{s}_i(t) = \sum_{\alpha=1}^3 x_{\alpha}^{(j)}(t) \vec{e}_{\alpha}^{(j)} \quad (3)$$

Amplitudinea oscilațiilor o vom nota astfel:

$$\vec{s}_i = \sum_{\alpha=1}^3 X_{\alpha}^{(j)} \vec{e}_{\alpha}^{(j)} \quad (4)$$

Starea sistemului se descrie totalmente prin $3N$ coordonate $x_{\alpha}^{(j)}$ în spațiul euclidian $L = \mathbb{R}^{3N}$. Vectorul în acest spațiu este egal cu următoarea expresie:

$$\vec{x} = (x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, x_3^{(1)}, x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, x_3^{(2)}, \dots, x_1^{(N)}, x_2^{(N)}, x_3^{(N)}). \quad (5)$$

Această reprezentare se numește *reprezentare mecanică*.

În total există $s = 3N - s'$ oscilații normale, unde $s' = 5$ pentru moleculele liniare și $s' = 6$ pentru restul moleculelor. Dacă este excitată doar o oscilație normală j , atunci mulțimea de funcții $x_{\alpha}^{(j)}(t)$ poate fi reprezentată sub forma:

$$x_{\alpha}^{(j)}(t) = X_{\alpha}^{(j)} \cdot \exp(i\omega_j t) \quad (6)$$

$$\vec{s}_i(t) = \sum_{\alpha=1}^3 X_{\alpha}^{(j)} \vec{e}_{\alpha}^{(j)} \cdot \exp(i\omega_j t) \quad (7)$$

$$\vec{x} = (X_1^{(1)}, X_2^{(1)}, X_3^{(1)}, X_1^{(2)}, X_2^{(2)}, X_3^{(2)}, \dots, X_1^{(N)}, X_2^{(N)}, X_3^{(N)}) \cdot \exp(i\omega_j t) = \vec{X} \cdot \exp(i\omega_j t), \quad (8)$$

unde ω_j – frecvența ciclică a oscilației normale $j = 1, 2, \dots, s$, iar totalitatea amplitudinilor $X_{\alpha}^{(j)}$ este determinată cu precizia până la un coeficient pentru oscilația normală j . Modulul coeficientului determină amplitudinea oscilației moleculei, iar partea complexă determină deplasarea de fază a oscilației în raport cu timpul momentului de referință. Acești vectori \vec{X} , care corespund oscilațiilor normale, vor fi notați prin \vec{Q}_j . Mulțimea tuturor vectorilor formează o bază în subspațiul $M \subset L$, $M = \mathbb{R}^s$. Dacă frecvențele $\omega_i \neq \omega_j, i \neq j$, atunci vectorii sunt ortogonali: $\vec{Q}_i \perp \vec{Q}_j$. Dacă frecvențele coincid pentru diferiți i și j , este imposibil a determina vectorii din baza concretă, deoarece coordonatele normale cu aceleași frecvențe sunt determinate cu exactitatea combinației liniare. De aceea, întotdeauna putem cere îndeplinirea condiției de ortonormare a vectorilor \vec{Q}_j . Totalitatea vectorilor \vec{Q}_j formează baza de reprezentare oscilatorie a sistemului.

În acest articol este studiată problema stabilirii și clasificării după simetrie a vectorilor \vec{Q}_j cu ajutorul aparatului teoriei grupurilor. Fie este dat grupul punctiform de simetrie a moleculei G , $g \in G$, $|G| = m$. Prin Γ_g vom nota reprezentarea oscilatorie a grupului, prin Γ_x – reprezentarea mecanică a grupului, care este descompusă în reprezentări ireductibile, după cum urmează:

$$\Gamma_x = \sum_i \alpha_i \Gamma_i' \quad (9)$$

Așadar, reprezentarea ireductibilă Γ_i' se conține de α_i ori în cea mecanică. Pentru molecule neliniare în spațiu tridimensional, reprezentarea ireductibilă, a cărei bază este translarea după axe, este reprezentarea tridimensională asimetrică T_u , iar reprezentarea ireductibilă cu bază de rotație este reprezentarea tridimensională simetrică T_g . Vom introduce conceptele de bază pentru elementul grupului g în reprezentarea ireductibilă i : $\hat{T}(g)$ – operatorul elementului în reprezentarea mecanică; $D_{\alpha\beta}^{(i)}(g)$ – matricea elementului în reprezentarea ireductibilă; $Tr D_{\alpha\beta}^{(i)}(g) = \sum_{\alpha} D_{\alpha\alpha}^{(i)}(g) \equiv \chi_i(g)$ – caracterul elementului; L_i – ordinea de reprezentare.

Proiectorii de prezentare sunt determinați după următoarea formulă:

$$P_{\alpha\beta}^{(i)} = \sqrt{\frac{L_i}{m}} \sum_g D_{\alpha\beta}^{(i)}(g) \hat{T}(g), \quad (10)$$

unde $D_{\alpha\beta}^{(i)*}(g)$ – element complex conjugat elementului $D_{\alpha\beta}^{(i)}(g)$.

Algoritm clasic

Vom cerceta algoritmul clasic de determinare a coordonatelor normale descris în [2].

1. Se efectuează reprezentarea mecanică ireductibilă.
2. Se compun deplasările simetrice și asimetrice.
3. Acționând cu operatorii reprezentării mecanice asupra vectorilor deplasărilor se obține lanțul vectorilor.
4. Se alcătuesc operatorii proiectoarelor reprezentărilor ireductibile cu ajutorul elementelor matricei operatorilor în această reprezentare.
5. Acționând cu proiectorii asupra unuia dintre vectorii fiecărui lanț, se obține setul de vectori de bază.
6. Se găsește combinația liniară de vectori de bază, obținuți pentru proiectori de o anumită reprezentare ireductibilă, care va fi vectorul oscilației normale.

Cunoașterea numărului de intrări ale reprezentării ireductibile în cea mecanică permite excluderea din calcule a acelor acțiuni ale operatorilor pe diferite deplasări care nu aduc informație nouă despre subspațiul invariant. Fiecare vector alcătuit al deplasării simetrice și asimetrice este un vector, în raport cu care se abat concomitent doi atomi opoziți în raport cu centrul moleculei, în direcții opuse (simetrice) sau în aceeași direcție (asimetrice). Compunerea deplasărilor simetrice și asimetrice la fel nu este necesară, dar permite ca în locul întregului grup de simetrie să fie vizat doar grupul de rotații fără inversii (imagea în oglindă). Lanțurile de vectori de deplasare reprezintă următoarea totalitate de vectori A , care este bază a subspațiului \mathcal{L} , adică \mathcal{L} este învelișul liniar al vectorilor din A . Vom lua orice vector $\bar{a} \in A$ din lanț, orice operator $g \in G$ trece vectorul \bar{a} în vectorul $\hat{T}(g)\bar{a} = \bar{b} \in \mathcal{L}$, iar acționând cu toate elementele grupului asupra unuia dintre vectori putem construi întreaga bază a subspațiului \mathcal{L} , care nu neapărat să coincidă cu A . Deoarece operatorul oricărui proiector \hat{P} e format din suma operatorilor tuturor elementelor grupului, acțiunea proiectorelui asupra oricărui vector din lanț furnizează unul și același rezultat: $\exists \bar{b} \in \mathcal{L}, \forall \bar{a} \in A, \hat{P}\bar{a} = \bar{b}$ [2]. De aceea, stabilirea lanțurilor nu este obligatorie, dar permite să nu fie efectuate calcule în plus. În continuare se stabilesc proiectorii în baza formulei (10) și se acționează asupra oricărui vector al fiecărui lanț. Aflarea tuturor proiectoarelor nu este necesară, deoarece numărul total de vectori independenți este egal cu produsul dintre dimensiunea reprezentării ireductibile și numărul de apariții ale lor în reprezentarea mecanică. Acționând cu setul de operatori pentru tipul concret de reprezentare ireductibilă se obține baza invariantă a spațiului ansamblului tuturor reprezentărilor ireductibile ale acestui tip. În continuare se găsește o altă bază a acestui subspațiu, în așa fel încât fiecare vector din această bază să corespundă oscilației normale a sistemului de atomi. Acest pas este efectuat fie intuitiv pentru cazuri triviale de dimensiuni mici, fie aducând energia potențială la suma pătratelor coordonatelor spațiului. Metoda prin care sunt excluși unii din pașii indicați este descrisă în [3].

Această metodă a fost elaborată pentru reducerea numărului de calcule anevoioase pentru om. Odată cu dezvoltarea tehnicii de calcul a devenit nerentabilă crearea vectorilor simetrici și asimetrici de deplasare cu scopul de a micșora numărul de elemente din grup, utilizate în calcule, la jumătate. Pentru crearea proiectorului se utilizează caractere în loc de matrice în reprezentări ireductibile, ceea ce permite utilizarea metodei în cazul lipsei matricelor de reprezentări.

Metoda modificată

Algoritmul metodei modificate arată în felul următor:

1. Se construiește câte un proiector pentru fiecare tip de reprezentare ireductibilă după formula (11).
2. Se găsesc vectorii proprii cu valori proprii nenule, care vor fi bază a subspațiului invariant al proiectorului.
3. Se găsește combinația liniară a vectorilor din bază obținuți pentru proiectorul unei reprezentări ireductibile concrete, care va fi vectorul oscilației normale.

Să construim proiectorul sumând proiectorii $P_{\alpha\alpha}^{(\lambda)}$ [1, p.79]:

$$P^{(\lambda)} = \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha}^{(\lambda)} = \sum_{\alpha} \sqrt{\frac{l_{\alpha}}{m}} \sum_g D_{\alpha\alpha}^{(\lambda)}(g) T(g) = \sqrt{\frac{l_{\alpha}}{m}} \sum_g T(g) \sum_{\alpha} D_{\alpha\alpha}^{(\lambda)}(g) = \sqrt{\frac{l_{\alpha}}{m}} \sum_g \bar{x}_{\alpha}(g) T(g) \quad (11)$$

Alegem baza spațiului L astfel încât o parte din vectorii din bază să fie vectori de bază ai subspațiului proiectorului $P^{(\lambda)}$. Atunci orice vector al spațiului poate fi descompus ca sumă vectorială:

$$\bar{x} = \sum_j x_j \bar{e}_j^{(\lambda)} + \sum_j y_j \bar{e}_j^{(\lambda')}, \quad (12)$$

unde $\bar{e}_j^{(\lambda)}$ este vectorul din bază a subspațiului, iar $\bar{e}_j^{(\lambda')}$ – vector de bază a complementării ortogonale. Vom acționa asupra vectorului cu proiectorul, luând în considerare că imaginea trebuie să aparțină subspațiului invariant:

$$P^{(\lambda)} \bar{x} = \sum_j x_j P^{(\lambda)} \bar{e}_j^{(\lambda)} + \sum_j y_j P^{(\lambda)} \bar{e}_j^{(\lambda')} = \sum_j x_j P^{(\lambda)} \bar{e}_j^{(\lambda)} = \sum_j y_j' \bar{e}_j^{(\lambda')} \quad (13)$$

Vom înlocui \bar{x} cu orice vector propriu al proiectorului cu valorile proprii λ_j și-l vom compara cu (13):

$$P^{(\lambda)} \bar{x} = \lambda_j \bar{x} = \sum_j y_j' \bar{e}_j^{(\lambda')} \quad (14)$$

Dacă vectorul propriu se află în afara subspațiului, este imposibilă prezentarea lui sub formă de combinație liniară a vectorilor din baza subspațiului, de aceea valoarea sa proprie este egală cu zero. Deoarece vectorii proprii trebuie să formeze o bază a spațiului, numărul de vectori proprii aflați în subspațiu trebuie să coincidă cu dimensiunea subspațiului. Din proprietățile proiectorului $P^{(\lambda)} \bar{x} = \bar{x}$ pentru orice \bar{x} din subspațiu rezultă că valorile proprii ale vectorilor proprii, ce se află în subspațiu, trebuie să fie egale cu 1. De aceea, pentru a obține o bază cu reprezentare invariantă a tipului dat, este suficient a găsi vectorii proprii ai proiectorului, corespunzător tipului de reprezentare. Aducând energia potențială la suma pătratelor coordonatelor vectorului subspațiului invariant, vom obține oscilațiile normale ale sistemului ce aparține reprezentării date invariante. Oscilațiile cu o singură frecvență aparțin nu doar unui tip de reprezentare invariantă, dar și aceleiași reprezentări.

Rezultate

Molecula de fulleren C_{60} posedă simetria icosaedrului, iar însuși fullerenul reprezintă un icosaedru cu vârfurile trunchiate (Fig.1). Există 60 de operatori diferiți de rotație, a căror acțiune transformă icosaedrul în sine. Fiecărui operator de rotație i se poate pune în corespondență operator de reflexie, care păstrează simetria icosaedrului. Așadar, grupa de simetrie conține în total 120 de elemente.

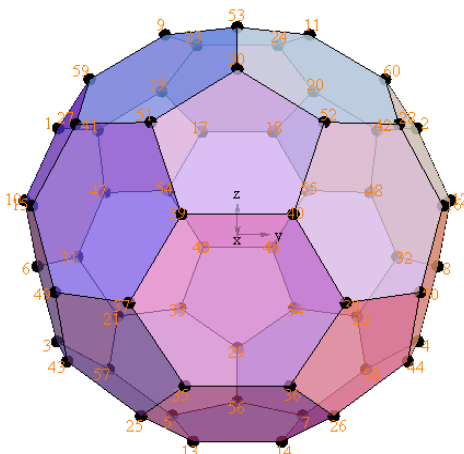


Fig.1. Molecula de fulleren are forma unui icosaedru trunchiat.

Cu ajutorul coordonatelor vârfurilor poate fi construită reprezentarea tridimensională a grupului de rotație, baza căruia coincide cu baza sistemului cartezian de coordonate (x, y, z) . Pentru stabilirea reprezentării mecanice a grupului, fiecărui atom de fulleren (adică vârful icosaedrului teșit) trebuie de oferit o bază locală, pe vectorii căreia va fi descompus vectorul de deplasare. Se poate alege orice bază ortonormată (de exemplu, care ar coincide cu axele x, y, z).

Pentru a obține reprezentarea mecanică a grupului, operatorul elementului g_i este reprezentat ca o matrice $A^{(g)}$ din $60 \times 60 = 3600$ de blocuri $B_{lm}^{(g)}$, unde fiecare bloc este o matrice 3×3 . Adică, dimensiunea matricei coincide cu numărul de grade de libertate ale moleculei de fulleren – 180 și conține 32400 de elemente. Dacă operatorul l transformă atomul m în l , atunci matricea $B_{lm}^{(g)}$ este matrice unitară care transformă baza atomului m în baza atomului l . Reprezentarea mecanică a moleculei de fulleren poate fi descompusă după reprezentări ireductibile:

$$\Gamma_{180} = 2A_g + 4T_{1g} + 4T_{2g} + 6G_g + 8H_g + 1A_u + 5T_{1u} + 5T_{2u} + 6G_u + 7H_u \quad (15)$$

Cunoscând reprezentarea mecanică, nu este complicat a crea proiectorii după formula (11) și a găsi vectorii lor proprii, care reprezintă o bază a subspațiului său invariant. Formând funcția energiei potențiale de la coordonate în această bază a subspațiului, nu este greu de stabilit asemenea combinații liniare ale acestor vectori, care ar fi coordonate normale. Dacă energia potențială are forma $U = \sum_{i,j} a_{ij} x_i x_j$, atunci, diagonalizând matricea $|a_{ij}|$, vom obține vectorii proprii care coincid cu vectorii oscilațiilor normale, fapt ce reiese din sensul procedurii de diagonalizare a matricei, deoarece matricea obținută va avea valori nenule doar pe diagonală, care corespund $a_{ii} x_i^2$. Substituind vectorii obținuți ai oscilațiilor normale în funcția energiei potențiale și în ecuația Lagrange, în formă adimensională vom avea:

$$\ddot{x}_i + \omega_i^2 x_i = 0, \quad (16)$$

unde ω_i^2 – pătratul frecvenței circulare a oscilațiilor normale. Fiecare frecvență nenulă este degenerată de m ori, unde m – dimensiunea reprezentării.

În Figura 2 sunt prezentate deformări obținute ale moleculei de fulleren la oscilații normale: (a) – oscilații ale reprezentării unidimensionale asimetrice A_u . Se poate observa că această oscilație este rotația pentagoanelor, pentru care legăturile din pentagoane nu se modifică, iar mișcarea atomilor în hexagoane este perpendiculară legăturilor; (b) – exemplu de oscilație a reprezentării asimetrice cuadrimensionale.

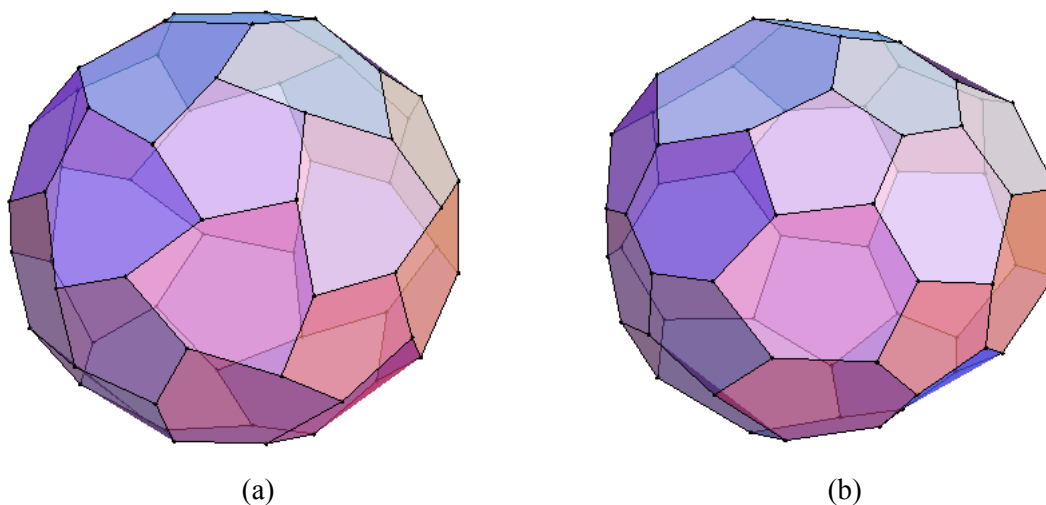


Fig.2. Exemple ale modurilor de oscilații pentru reprezentările: A_u (a), G_u (b)

Concluzii

1. Algoritmul dezvoltat permite reducerea problemei de obținere a deplasărilor simetrizate la problema găsirii vectorilor proprii ai subspațiilor invariante ale proiectoarelor. Problema calculării vectorilor proprii este bine studiată și există numeroase metode de rezolvare a ei. Această abordare permite construirea unui proiector folosind tabele de caractere, fără a cunoaște toată matricea de elemente.
2. Metoda modificată permite automatizarea procesului de împărțire a reprezentării mecanice a sistemului în reprezentări ireductibile, ceea ce permite cercetarea sistemelor simetrice cu ajutorul teoriei grupurilor.
3. Aplicarea metodei prezentate pentru sistem cu potențial cunoscut permite cercetarea sistemului dintr-un număr mare de particule (sau puncte materiale/corpuri).

Bibliografie:

1. БИР, Г.Л., ПИКУС, Г.Е. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*. Москва: Наука, 1972.
2. ПЕТРАШЕНЬ, М.И., ТРИФАНОВ, Е.Д. *Применение теории групп в квантовой механике*. Издание четвертое, стереотипное. Москва, 2002.
3. ПОКЛОНСКИЙ, Н.А. *Точечные группы симметрии*. Минск: Изд-во БГУ, 2003.

Prezentat la 12.11.2015