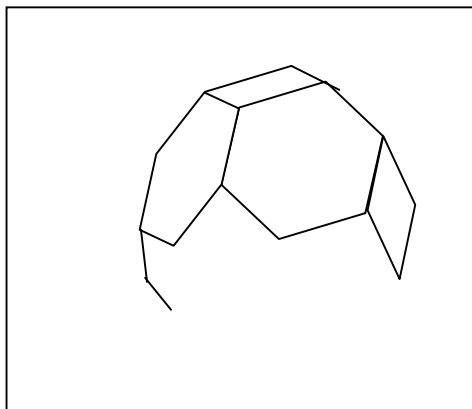


Е.Н. Иванов

Теория групп и ее применения в физике

Учебное пособие

$$P(g, N) = \sum_l \frac{2l+1}{8\pi^2} \text{Sp} \left[T^l(g_0^{-1}) A^N T^l(g) \right]$$



Москва 2006

Министерство общего и профессионального образования
Российской Федерации.
Московский государственный институт электронной техники
(технический университет)

Е.Н. Иванов

Теория групп и некоторые ее приложения в физике

Учебное пособие

Утверждено редакционно- издательским советом института
в качестве учебного пособия

Москва 2005

ББК 22.37
К43
УДК 537.311 (0.75)

Рецензенты: докт.тех.наук, проф. *Л.Н.Кравченко*,
докт.тех.наук, проф. *В.Н.Брюнин*.

Иванов Е.Н.

И20 Теория групп и ее применения в физике. Уч.пособие – М.: МИЭТ, 2006. –160 с.
ISBN 5-7256-0416-0

Учебное пособие содержит изложение абстрактной теории групп, теории представлений групп и ее приложений в физике. Рассмотрены методы определения симметризованных колебаний молекул, классификация собственных значений и собственных функций квантовых систем и теоретико-групповые соображения, используемые при расчете электронных энергетических зон кристаллов.

Пособие предназначено для студентов – магистров, изучающих специальные разделы математики, а также может быть использовано преподавателями в курсах по квантовой механике и физике твердого тела.

ISBN 5-7256-0416-0

©МИЭТ, 2006

Учебное пособие

Иванов Е.Н.

Теория групп и некоторые ее приложения в физике.

Технический редактор *Е.Н.Романова*. Верстка автора.

Подписано в печать с оригинал - макета. Формат 60х84 1/16. Печать офсетная. Бумага офсетная.

Гарнитура Times New Roman. Усл. печ. л. 9,51. Уч – изд. л. 8,2. Тираж 100 экз. Заказ

Отпечатано в типографии ИПК МИЭТ.

124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.5, МИЭТ

Введение

Теория групп является мощным инструментом для исследования физических систем, обладающих симметрией. К таким системам относятся, в частности, молекулы и кристаллы. Последовательное использование теоретико – групповых соображений как базиса единой трактовки разных сторон электронной структуры приводит к желательности ознакомления будущего специалиста по электронной технике с основами теории групп и с некоторыми ее применениями.

Понятие симметрии может быть присуще объектам различной природы, а потому и не имеет однозначного строгого определения (см., например, «Словарь иностранных слов»). С понятием симметрии связаны такие понятия как периодичность, инвариантность (т.е., неизменность), которые уже труднее воспринимать интуитивно. Вот примеры проявления симметрии: квадрат, шар, куб и т.д. (т.е., правильные геометрические фигуры) – симметрия очевидна; кристаллическая решетка бесконечно – протяженного кристалла; многоэлектронная система симметрична в том смысле, что не изменяется от перестановки электронов (электроны неразличимы); уравнения движения физических систем (классических или квантовых) инвариантны относительно некоторых определенных преобразований (уравнения движения инвариантны, например, относительно ортогональных преобразований декартовых координат в трехмерном пространстве), в последнем случае можно сказать, что симметрия проявляется в эквивалентности определенным образом ориентированных друг относительно друга систем отсчета.

Последний пример может рассматриваться как основополагающий принцип симметрии динамических систем: под симметрией динамической системы понимается инвариантность ее уравнений движения относительно некоторой совокупности преобразований. При этом должно иметь место важное свойство: если уравнение инвариантно относительно преобразований G_a и G_b , то оно инвариантно также относительно преобразования G_c , представляющего результат последовательного применения преобразований G_a и G_b . Преобразование G_c называют произведением преобразований G_a и G_b . Совокупность преобразований симметрии данной физической системы очевидно замкнута относительно определенной операции умножения. Такую совокупность преобразований называют группой преобразований симметрии данной физической системы.

Абстрактная теория групп интенсивно разрабатывалась с начала XIX – го века; наиболее важная для приложений теория представлений групп была развита в первой половине XX - го века, когда создавалась квантовая механика. Важное значение симметрии для квантовой механики было установлено в классических трудах Вейля (1928), Вигнера (1931) и Ван-дер-Вардена (1932).

Законы сохранения, теория углового момента, теория многоэлектронных атомов, правила отбора, физика твердого тела, физика элементарных частиц – вот некоторые из наиболее важных направлений, понятых с применением теории групп.

Содержание предлагаемого пособия включает элементы абстрактной теории групп, перечисление (описание) точечных групп, общую теорию представлений, теорию представлений точечных групп, классификацию по симметрии собственных значений и собственных функций в квантовой механике, задачу на определение симметризованных колебаний молекул, а также общие теоретико - групповые соображения, используемые при расчетах электронных энергетических зон кристаллов, применяемых в микроэлектронике. Теоретико-групповые методы могут быть эффективно использованы при решении самых разнообразных задач, в том числе и нетрадиционных (при условии, конечно, что имеется некая определяющая задачу группа симметрии).

Глава 1. Элементы абстрактной теории групп

§ 1. Определение группы

Группой G называется совокупность объектов (элементов) $G_1, G_2, G_3, \mathbf{K}$, обладающая следующими свойствами.

1. Для совокупности задан закон «умножения» элементов (или закон композиции), по которому любым двум элементам G_a и G_b , взятых в определенном порядке, сопоставляется некоторый элемент G_d , принадлежащий этой же совокупности. Результат умножения двух элементов называется произведением и обозначается $G_a G_b$, т.е.,

$$G_a G_b = G_d.$$

2. Умножение должно обладать свойством ассоциативности, т.е.,

$$(G_a G_b) G_c = G_a (G_b G_c).$$

3. Среди элементов совокупности должен существовать элемент E , называемый единичным и имеющий следующее свойство:

$$E G_a = G_a E = G_a$$

для любого $G_a \in G$.

4. Наряду с элементом G_a в совокупности G имеется элемент, называемый обратным к G_a (обозначается как G_a^{-1}), такой, что $G_a G_a^{-1} = G_a^{-1} G_a = E$.

Элемент, обратный к $G_a G_b$, имеет вид $(G_a G_b)^{-1} = G_b^{-1} G_a^{-1}$, что сразу же следует из равенства $(G_a G_b)^{-1} G_a G_b = E$, если его справа умножить сначала на G_b^{-1} , а потом на G_a^{-1} .

Заметим, что порядок сомножителей в произведении элементов группы изменять вообще нельзя. Группы, для которых $G_a G_b = G_b G_a$ (a и b любые), называются абелевыми; элементы абелевых групп называются коммутирующими.

Число элементов в группе не ограничивается; оно может быть бесконечным или конечным. В последнем случае оно называется порядком группы (обозначим его буквой g).

Таким образом, можно говорить о конечных и бесконечных группах. К бесконечным группам относятся, в частности, так называемые непрерывные группы, элементы которых определяются не дискретными символами a и b , а непрерывно изменяющимися параметрами.

§ 2. Подгруппы. Порядки элементов

Часть элементов группы G , которые сами по себе образуют группу с тем же законом умножения, называют подгруппой группы G . Оставшаяся часть группы G не может образовывать группу, так как она не содержит, например, единичного элемента.

Возьмем произвольный элемент G_i конечной группы G и образуем различные степени этого элемента $G_i, G_i^2, G_i^3, \mathbf{K}$. Так как мы рассматриваем конечную группу, то члены в этой последовательности должны повторяться. Пусть, например, $G_i^{k_1} = G_i^{k_2} = G_i$, $k_2 > k_1$. Тогда $G_i^{k_2} = G_i^{k_1} G_i^{k_2 - k_1} = G_i G_i^{k_2 - k_1} = G_i$, и, следовательно, $G_i^{k_2 - k_1} = E$. Наименьший показатель степени h , для которого имеет место равенство

$$G_i^h = E,$$

называется порядком элемента G_i . Совокупность элементов $G_i, G_i^2, G_i^3, \dots, G_i^h = E$ называется периодом или циклом элемента G_i . Очевидно, период элемента образует подгруппу группы G . Все элементы этой подгруппы коммутируют друг с другом, и, следовательно эта подгруппа будет абелевой.

Если h – порядок элемента G_i , то $G_i^{h-1} = G_i^{-1}$. Поэтому для конечных групп существование обратных элементов является следствием трех других групповых свойств.

§ 3. Примеры групп

Первые два примера – простейшие группы, закон композиции в них – обычное умножение чисел.

1. Числа 1 и -1 образуют группу. Число 1 – единичный элемент; каждый элемент обратен самому себе.

2. Числа 1, -1 , i и $-i$ – тоже группа. Составим для нее таблицу умножения (таблицу Кэли):

$G_a \backslash G_b$	1	-1	i	$-i$
1	1	-1	i	$-i$
-1	-1	1	$-i$	i
i	i	$-i$	-1	1
$-i$	$-i$	i	1	-1

Такого рода таблицы используются следующим образом. Допустим, что надо $G_b = i$ умножить на $G_a = -i$ (т.е., составить произведение $G_a G_b$);

$-i$ берем из крайнего левого столбца, i берем из верхней строки; записываем: $(-i) \cdot i$; результат – единица, он указан на пересечении пятой строки и четвертого столбца.

Обе группы, очевидно, абелевы и циклические (во второй группе все элементы можно записать как степени числа $i: i^0 = 1, i^1 = i, i^2 = -1, i^3 = -i$). Отметим, что вообще все циклические группы – абелевы.

3. Пусть I – инверсия, т.е., операция, изменяющая направление всякого вектора в трехмерном пространстве на обратное. Очевидно, $I^2 = E$ (тождественная операция), так что E, I образуют группу; она называется группой S_2 .

4. Пусть E – тождественная операция (поворот на нулевой угол, а R – поворот на π вокруг оси z). Тогда набор E, R образует группу, обозначаемую обычно как C_2 .

Если R_1 и R_2 – повороты вокруг оси z на углы $2\pi/3$ и $4\pi/3$, то набор E, R_1, R_2 тоже будет группой, называемой группой C_3 . Для обеих групп легко составить таблицы умножения.

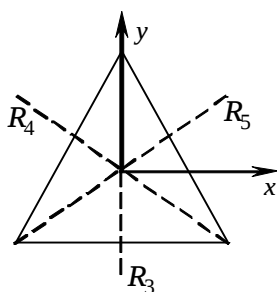


Рис.1.1.

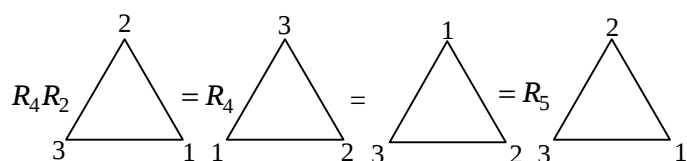
5. Вращения равностороннего треугольника, приводящие его в положение, неотличимое от исходного, образуют группу, обозначаемую как D_3 . Элементами группы являются (рис.1.1.): E – тождественная операция; R_1, R_2 – повороты на углы $2\pi/3$ и $4\pi/3$ вокруг оси z , перпендикулярной плоскости рисунка; повороты R_3, R_4, R_5 на угол π вокруг трех осей, лежащих в плоскости xy .

Таблица умножения группы имеет вид:

$G_b \backslash G_a$	E	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
E	E	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
R_1	R_1	R_2	E	R_4	R_5	R_3
R_2	R_2	E	R_1	R_5	R_3	R_4
R_3	R_3	R_5	R_4	E	R_2	R_1
R_4	R_4	R_3	R_5	R_1	E	R_2
R_5	R_5	R_4	R_3	R_2	R_1	E

Так, например, $R_4 R_2 = R_5$, $R_5 R_1 = R_4$. Проверим одно равенство (первое). Занумеруем мысленно вершины треугольника.

Имеем:



Группа, очевидна, неабелева (например, $R_4 R_1 \neq R_1 R_4$).

6. Вращения трехмерного пространства, или соответствующие им ортогональные матрицы с определителем, равным единице – группа $\mathfrak{R}_3$ (иногда обозначается как $O^+(3)$). Это непрерывная трехпараметрическая группа. В качестве независимых параметров вращения могут быть выбраны, например, углы $\{\varphi, \theta, \psi\}$; полярные углы φ, θ определяют положение оси вращения, проходящей через начало координат, угол ψ определяет поворот вокруг этой оси. Данная группа состоит из совокупности собственных операций совмещения сферы. Совокупность всех вращений относительно заданной оси образует, очевидно, подгруппу группы $\mathfrak{R}_3$ и обозначается как $\mathfrak{R}_2$.

7. Группа сдвигов (трансляций) в трехмерном пространстве; ее элементами являются преобразования переноса начала координат на произвольный вектор $\vec{a}$: $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{a}$. Это, очевидно, непрерывная трехпараметрическая группа.

8. Группы симметрии молекул, или точечные группы, состоят из некоторых ортогональных преобразований трехмерного пространства. Например, группа симметрии молекулы, имеющей конфигурацию октаэдра, состоит из 48 элементов: вращений и вращений, сопровождаемых инверсией, переводящих вершины куба друг в друга.

9. Группы симметрии кристаллов, или пространственные группы, состоят из конечного числа ортогональных преобразований, из дискретных сдвигов (трансляций) и произведений этих преобразований. Строго говоря, такой симметрией обладает лишь бесконечный кристалл или модель кристалла с так называемыми циклическими граничными условиями.

10. Совокупность всех перестановок P из n объектов образует группу, называемую обычно симметрической группой. Занумеруем объекты: $1, 2, 3, \dots, n$, после чего перестановку можно обозначать символом $P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & n \\ p_1 & p_2 & p_3 & \dots & p_n \end{pmatrix}$, указывающим, что элемент i заменяется элементом p_i ; числа $p_1, p_2, \dots, p_n$ это просто переставленные числа $1, 2, 3, \dots, n$. Таким образом, существует $n!$ элементов группы. Записывать числа верхнего ряда в P в порядке возрастания вовсе необязательно. Так, например, два

символа: $\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 3 & 1 & 2 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}$ обозначают одну и ту же перестановку. Элемент, обратный

P , очевидно, записывается в виде $P^{-1} = \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p_3 & \mathbf{K} & p_n \\ 1 & 2 & 3 & \mathbf{K} & n \end{pmatrix}$.

Рассмотрим как составляется таблица умножения (примем для конкретности $n=3$). Обозначим:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}, P_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}, P_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix},$$

$$P_3 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}, P_4 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}, P_5 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}.$$

Имеем, например,

$P_1 P_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 3 & 2 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} = P_4$; здесь, как видно, для удобства верхняя строка в P_1 переставлена таким образом, чтобы она совпала с нижней строкой P_2 . И в общем случае

$$\begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p_3 & \mathbf{K} & p_n \\ q_1 & q_2 & q_3 & \mathbf{K} & q_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \mathbf{K} & n \\ p_1 & p_2 & p_3 & \mathbf{K} & p_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \mathbf{K} & n \\ q_1 & q_2 & q_3 & \mathbf{K} & q_n \end{pmatrix}.$$

Последнее соотношение можно принять за определение произведения двух перестановок. Таблица умножения будет выглядеть следующим образом:

$G_b \backslash G_a$	E	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5
E	E	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5
P_1	P_1	E	P_4	P_5	P_2	P_3
P_2	P_2	P_5	E	P_4	P_3	P_1
P_3	P_3	P_4	P_5	E	P_1	P_2
P_4	P_4	P_3	P_1	P_2	P_5	E
P_5	P_5	P_2	P_3	P_1	E	P_4

§ 4. Сдвиг по группе. Сопряженные совокупности

Существует одно простое свойство групп, называемое теоремой о перечислении, которое часто используется. Теорема утверждает, что если G_a – некоторый фиксированный элемент группы G , а элемент G_b пробегает всю группу, то произведение $G_c = G_b G_a$ также пробегает всю группу, причем каждый из элементов группы появляется один и только один раз. Действительно, при любом заданном G_c из условия $G_b = G_c G_a^{-1}$ следует равенство $G_c = G_b G_a$. Два различных элемента G_b и $G_{b'}$ не могут, однако, порождать один элемент G_c , так как отсюда следовало бы равенство $G_c = G_b G_a = G_{b'} G_a$; умножив последнее на G_a^{-1} , мы получим $G_b = G_{b'}$, что и доказывает теорему.

Пусть H – подгруппа группы G с элементами $H_1, H_2, \mathbf{K}, H_h$; h – порядок группы H . Составим следующую последовательность совокупностей элементов группы G . Сначала возьмем элементы подгруппы H , умноженные на единичный элемент $G_1 = E$, затем выберем из группы G какой-нибудь элемент G_2 , не содержащийся в H (им, очевидно не может быть единичный элемент $E = G_1$), и составим совокупность элементов

$G_2H_1, G_2H_2, \mathbf{K}, G_2H_h$, которую будем обозначать как G_2H . Выберем, далее, из группы G элемент G_3 , который не содержится ни в H , ни в G_2H , и составим еще одну совокупность G_3H . Продолжая построение таких совокупностей, мы исчерпаем всю группу G . В результате получится следующая последовательность:

$H, G_2H, G_3H, \dots, G_{k-1}H$.

Совокупности элементов G_iH называются сопряженными совокупностями слева по подгруппе H .

Сопряженные совокупности не имеют общих элементов. Пусть, например, в совокупностях G_2H и G_3H имеется один общий элемент: $G_2H_1 = G_3H_2$. Тогда $G_3 = G_2H_1H_2^{-1}$ принадлежит G_2H ($H_1H_2^{-1} \in H$), что противоречит построению совокупностей. Таким образом, каждый элемент группы G входит только в одну из сопряженных совокупностей. Отсюда следует утверждение, называемое теоремой Лагранжа: порядок подгрупп является делителем порядка группы. Действительно, группа G содержит g , а каждая из сопряженных совокупностей h элементов, поэтому $g = kh$; число k называют индексом подгруппы H для группы G .

Аналогичным образом можно осуществить разложение группы G на сопряженные совокупности справа: $H, HG_2, HG_3, \mathbf{K}, HG_k$.

При построении сопряженных совокупностей имеется произвол в выборе элементов G_i . Однако, при любом допустимом выборе элементов G_i получается один и тот же набор сопряженных совокупностей. Этот результат непосредственно следует из очевидного утверждения: две сопряженные совокупности G_iH и G_kH либо совпадают, либо не имеют ни одного общего элемента. Таким образом, группа G может быть разложена на сопряженные совокупности (слева или справа) по подгруппе H .

§ 5. Сопряженные элементы и классы

Пусть G_b – некоторый элемент группы G . Составим элемент $G_a = G_n G_b G_n^{-1}$, где $G_n \in G$. Элементы G_b и G_a называются сопряженными. Если элементы G_b и G_c являются сопряженными к элементу G_a , то G_b и G_c являются сопряженными друг другу. Действительно, если $G_a = G_n G_b G_n^{-1}$, $G_a = G_m G_c G_m^{-1}$, то

$$G_b = G_n^{-1} G_a G_n = G_n^{-1} G_m G_c G_m^{-1} G_n = (G_n^{-1} G_m) G_c (G_n^{-1} G_m)^{-1}.$$

Пусть G_n пробегает всю группу; тогда мы получим g элементов G_a , среди которых могут оказаться одинаковые. Возьмем разные элементы; они, по определению, образуют класс. Все элементы класса сопряжены элементу G_b и являются, таким образом, взаимно сопряженными. Число элементов в классе называется порядком класса. Всякая конечная группа может быть разбита на несколько классов сопряженных элементов. Единичный элемент группы сам по себе образует класс. Легко убедиться в том, что все элементы одного и того же класса имеют одинаковый порядок.

Покажем, что совокупность произведений элементов двух классов состоит из целых классов. Условно это может быть записано в виде

$$C_i C_j = \sum_{\substack{G_a \in C_i \\ G_b \in C_j}} G_a G_b = \sum_k h_{ijk} C_k \quad (1.1)$$

В самом деле, представим произведение в виде

$$C_i C_j = n_b G_b + n_c G_c + \mathbf{K}, \quad (1.2)$$

где G_b и G_c – два элемента из одного класса сопряженных элементов C_l . Для любого элемента G_a имеем

$$G_a C_l G_a^{-1} = C_l,$$

так как для любого элемента G из класса сопряженных элементов C_l элемент $G_a G G_a^{-1}$ тоже лежит в классе C_l , и в случае разных G эти элементы различны. Следовательно,

$$C_i C_j = G_a C_i G_a^{-1} G_a C_j G_a^{-1} = G_a C_i C_j G_a^{-1} = n_b G_a G_b G_a^{-1} + n_c G_a G_c G_a^{-1} + \mathbf{K}. \quad (1.3)$$

Выбирая теперь такой элемент G_a , для которого $G_a G_b G_a^{-1} = G_c$, и сравнивая выражения (1.1) и (1.2), видим, что $n_b = n_c$. Тем самым соотношение (1.1) доказано.

§ 6. Инвариантная подгруппа (нормальный делитель). Фактор–группа

Пусть H – подгруппа группы G и $G_i \in G$. Составим совокупность элементов $G_i H G_i^{-1}$ (элемент G_i фиксирован). Эта совокупность тоже является группой, так как для нее выполнены все групповые аксиомы. Такую подгруппу называют подобной подгруппе H . Если $G_i \in H$, то подобная подгруппа будет, очевидно совпадать с H . Однако, если $G_i \notin H$, то в общем мы получим некоторую подгруппу группы H группы G , отличную от H . В тех случаях, когда подгруппа H совпадает со всеми своими подобными подгруппами, она называется инвариантной подгруппой или нормальным делителем. Из определения следует, что если инвариантная подгруппа содержит некоторый элемент G_a группы G , то вместе с ним она содержит и весь класс, к которому принадлежит G_a . Поэтому говорят, что инвариантная подгруппа состоит из целых классов группы.

Для инвариантной подгруппы H сопряженные совокупности слева и справа совпадают. Действительно, $G_i H = G_i H G_i^{-1} G_i = H G_i$.

Всякая группа имеет две тривиальные инвариантные подгруппы: первая совпадает с самой группой, а вторая состоит из единичного элемента. Группы, не имеющие инвариантных подгрупп, отличных от тривиальных, называются простыми.

Разложим группу G на сопряженные совокупности по инвариантной подгруппе H :

$$H, G_2 H, G_3 H, \dots, G_k H.$$

Образуем теперь совокупность $G_a H G_b H$, которая состоит из различных элементов $G_a H_\alpha G_b H_\beta$, когда H_α и H_β независимо пробегают всю подгруппу H . Легко видеть, что

$$G_a H G_b H = G_a G_b G_b^{-1} H G_b H = G_c H.$$

Если совокупность $G_a H G_b H$ называть произведением совокупностей $G_a H$ и $G_b H$, то можно сказать, что произведения двух сопряженных с H совокупностей дают опять некоторую сопряженную с H совокупность. Умножение (в указанном смысле) сопряженной с H совокупности на H слева или справа не изменяет этой сопряженной совокупности: $H G_a H = G_a G_a^{-1} H G_a H = G_a H H = G_a H$.

Таким образом, сопряженные совокупности инвариантной группы можно рассматривать как элементы некоторой новой группы, в которой H играет роль единичного элемента. Эту группу называют фактор – группой по инвариантной подгруппе H . Ее порядок равен индексу инвариантной подгруппы.

§ 7. Изоморфизм и гомоморфизм групп

Две группы G и H называются изоморфными, если между элементами G_a группы G и элементами H_a группы H можно установить взаимно однозначное соответствие $G_a \leftrightarrow H_a$, такое, что из равенства $G_a G_b = G_d$ следует равенство $H_a H_b = H_d$. Две изоморфные группы должны иметь, таким образом, одну и ту же таблицу умножения; возможно лишь иное расположение групповых элементов. Установление изоморфизма групп позволяет свести исследование рассматриваемой группы к изучению другой группы, изоморфной с нею.

Случаи изоморфизма можно уже найти в приведенных ранее примерах групп. Так, взаимно однозначное соответствие $1 \leftrightarrow E$ и $-1 \leftrightarrow R$ является изоморфизмом групп, приведенных в примерах 1 и 3. Группы в примерах 5 и 10 тоже, очевидно, изоморфны:

$$R_1 \leftrightarrow P_5, R_2 \leftrightarrow P_4, R_3 \leftrightarrow P_3, R_4 \leftrightarrow P_1, R_5 \leftrightarrow P_2.$$

Другим важным понятием в теории групп является понятие гомоморфизма. Если каждому элементу группы G соответствует только один определенный элемент группы $\tilde{G}$, а каждому элементу группы $\tilde{G}$, соответствует несколько элементов группы G , причем это соответствие сохраняется при групповом умножении, то говорят, что группа $\tilde{G}$ гомоморфна группе G . Группа $\tilde{G}$ очевидно, беднее группы G . Основные свойства гомоморфных групп отражены в следующих четырех теоремах.

I. Если группа $\tilde{G}$ гомоморфна группе G , то единичному элементу группы G соответствует единичный элемент группы $\tilde{G}$. Действительно, пусть E – единичный элемент группы G , тогда для любого $G \in G$ $EG = GE = G$; пусть $\tilde{E}$ и $\tilde{G}$ – элементы из группы $\tilde{G}$, соответствующие E и G , тогда, в силу гомоморфизма групп, $\tilde{E}\tilde{G} = \tilde{G}\tilde{E} = \tilde{G}$, откуда следует, что $\tilde{E}$ – единичный элемент группы $\tilde{G}$.

II. Если группа $\tilde{G}$ гомоморфна группе G , то взаимно обратным элементам группы G соответствуют взаимно обратные элементы группы $\tilde{G}$. Действительно, пусть $G_i G_k = E$ (т.е., G_k – элемент, обратный G_i), тогда, в силу соответствия, $\tilde{G}_i \tilde{G}_k = \tilde{E}$ (т.е., $\tilde{G}_k$ – элемент, обратный $\tilde{G}_i$).

III. Если группа $\tilde{G}$ гомоморфна группе G , то все элементы группы G , которые соответствуют единичному элементу группы $\tilde{G}$, образуют инвариантную подгруппу H группы G . Действительно, пусть единичному элементу $\tilde{E}$ группы $\tilde{G}$ соответствуют элементы $G_1^{(1)}, G_1^{(2)}, \mathbf{K}, G_1^{(s)}$ группы G . Тогда произведению $G_1^{(i)} G_1^{(k)} = G_1^{(l)}$ соответствует $\tilde{E}\tilde{E} = \tilde{E}$ т.е., элемент $G_1^{(i)}, G_1^{(k)} = G_1^{(l)}$ принадлежит совокупности $G_1^{(1)}, G_1^{(2)}, \mathbf{K}, G_1^{(s)}$, а значит, эта совокупность замкнута относительно группового умножения. Согласно теореме I в ней должен содержаться единичный элемент. Если элемент $G_1^{(i)}$ входит в совокупность, то в нее входит и обратный к $G_1^{(i)}$ элемент $G_1^{(k)} (G_1^{(i)} G_1^{(k)} = E)$, так как согласно теореме II элементу $G_1^{(k)}$ соответствует элемент $\tilde{E}^{-1}$, т.е., тоже элемент $\tilde{E} (\tilde{E}^{-1} = \tilde{E})$. Также, если $G_1^{(i)}$ входит в совокупность, то в нее входит и $G G_1^{(i)} G^{-1}$, где G – произвольный элемент группы G . Действительно, элементу $G G_1^{(i)} G^{-1}$ соответствует в $\tilde{G}$ элемент $\tilde{G} \tilde{G}_1^{(i)} \tilde{G}^{-1} = \tilde{E}$. Таким образом, совокупность $G_1^{(1)}, G_1^{(2)}, \mathbf{K}, G_1^{(s)}$ образует инвариантную подгруппу группы G .

IV. Если группа $\mathcal{G}$ гомоморфна группе G , то элементы группы $\mathcal{G}$, соответствующие элементу $\mathcal{G}_i$, образуют сопряженную совокупность $HG_i^{(\alpha)}$, где $G_i^{(\alpha)}$ – любой из элементов группы G , соответствующих элементу $\mathcal{G}_i$, а H – инвариантная подгруппа, соответствующая единичному элементу группы $\mathcal{G}$. Для доказательства этого утверждения разложим группу G на сопряженные совокупности:

$$H; G_2^{(\alpha)}H; G_3^{(\beta)}H; \dots; G_k^{(\gamma)}H,$$

где $G_2^{(\alpha)}$ – какой-нибудь произвольный элемент группы G , соответствующий элементу $\mathcal{G}_2$ группы $\mathcal{G}$ (аналогично определяются $G_3^{(\beta)}, \dots$). Очевидно, любому элементу совокупности $G_i^{(\alpha)}H$ соответствует один и тот же элемент $\mathcal{G}_i$ группы $\mathcal{G}$.

Любая совокупность $G_i^{(\alpha)}H$ состоит из различных элементов, причем эта совокупность исчерпывает все элементы, соответствующие $\mathcal{G}_i$. Рассмотрим, например, $G_2^{(1)}H$; если $G_2^{(1)}H$ и $G_2^{(\alpha)}H$ совпадают, то это может быть только при $H_i = H_j$. Пусть, далее, элемент $G_2^{(\alpha)}$, отличный от $G_2^{(1)}$, соответствует $\mathcal{G}_2$; его можно найти среди элементов совокупности $G_2^{(1)}H$. Действительно, можно найти такой элемент H_i , при котором $G_2^{(1)}H_i = G_2^{(\alpha)}$, т.е. $H_i = (G_2^{(1)})^{-1}G_2^{(\alpha)}$ ($G_2^{(\alpha)}$ и $G_2^{(1)}$ соответствуют $\mathcal{G}_2$, а значит, $(G_2^{(1)})^{-1}G_2^{(\alpha)}$ соответствует $\mathcal{E}$).

Таким образом, число элементов в любой совокупности равно порядку инвариантной подгруппы H .

Легко убедиться, далее, что в разные сопряженные совокупности входят разные элементы. Пусть, например, $G_2^{(\alpha)}H_m = G_3^{(\beta)}H_n$; тогда $G_3^{(\beta)} = G_2^{(\alpha)}H_mH_n^{-1} = G_2^{(\alpha)}H_l$, т.е., оказывается, что $G_3^{(\beta)} \in G_2^{(\alpha)}H$, но этого не может быть по построению сопряженных совокупностей. Между сопряженными совокупностями $G_i^{(\alpha)}H$ и элементами $\mathcal{G}_i$ группы $\mathcal{G}$ имеется, таким образом, взаимно однозначное соответствие, т.е., группа $\mathcal{G}$ изоморфна фактор – группе по инвариантной подгруппе H . Порядок фактор – группы (индекс подгруппы H), очевидно, равен порядку группы $\mathcal{G}$.

§ 8. Прямое и полупрямое произведение групп

Пусть группа G содержит две подгруппы H и K с порядками h и k , соответственно, элементы которых коммутируют, т.е. для любого H_a и любого K_b ($H_a \in H$, $K_b \in K$) имеет место соотношение $H_aK_b = K_bH_a$. Если, далее, любой элемент группы G единственным образом может быть представлен в виде произведения H_aK_b , то группу G порядка hk называют прямым произведением групп H и K и обозначают как $H \times K$. Единственным общим элементом групп H и K является единичный элемент.

Представление группы G в виде прямого произведения удобно тем, что свойства G можно получить из свойств перемножаемых групп. Так, таблицу умножения для группы G легко составить, зная таблицы умножения для H и K , поскольку

$$(H_aK_b)(H_cK_d) = (H_aH_c)(K_bK_d).$$

Классы группы $G = H \times K$ можно установить по известным классам групп H и K . В самом деле, если элементы $H_a K_b$ и $H_c K_d$ из G принадлежат одному классу, то в G должен существовать некоторый элемент $H_e K_f$ такой, что $(H_e K_f)(H_a K_b)(H_e K_f)^{-1} = H_c K_d$, или, поскольку элементы групп H и K коммутируют, то $(H_e H_a H_e^{-1})(K_f K_b K_f^{-1}) = H_c K_d$. Так как элементы G представимы в виде произведения элементов групп H и K единственным образом, из последнего соотношения следует $H_e H_a H_e^{-1} = H_c$, $K_f K_b K_f^{-1} = K_d$. Таким образом, H_a и H_c принадлежат одному и тому же классу группы H , а K_b и K_d – одному и тому же классу группы K , т.е., класс группы G содержит все произведения $H_a K_b$, где H_a пробегает весь некоторый класс группы H , а K_b – некоторый класс группы K . Каждой паре классов, один которых принадлежит H , а другой – K , соответствует один класс группы $H \times K$. Число классов группы G будет равно, таким образом, произведению чисел классов в группах H и K .

В основу определения прямого произведения брались две коммутирующие группы, каждая из которых являлась, очевидно, инвариантной подгруппой в группе $G = H \times K$. Пусть теперь имеются две некоммутирующие группы H и K , причем, однако, выполняется соотношение $H_a K_b = H_b K_c$, иначе говоря,

$$K_b^{-1} H_a K_b = H_c \quad (H_a, H_c \in H).$$

Таким образом, одна из групп, а именно H , является инвариантной по отношению к другой, но не наоборот. Составим произведения вида $H_i K_j$. Совокупность таких произведений образует группу G , называемую полупрямым произведением групп H и K и обозначаемую как $G = H \ltimes K$. Набор совокупностей $H, H K_2, H K_3, \dots, H K_k$ является фактор – группой по инвариантной подгруппе H . Примеры полупрямых произведений групп и их свойства будут приведены позднее при рассмотрении точечных групп.

Глава 2. Точечные группы

§ 1. Преобразования симметрии. Группы преобразований

Симметрия тела определяется совокупностью тех перемещений, которые совмещают тело с самим собой; об этих перемещениях говорят как о преобразованиях симметрии. Каждое из возможных преобразований симметрии можно представить в виде комбинации одного или нескольких из основных типов преобразований. Этими основными типами являются: тождественное преобразование, собственный поворот на некоторый угол вокруг определенной оси, зеркальное отражение в некоторой плоскости, несобственный поворот на некоторый угол и параллельный перенос тела на некоторое расстояние. Из них последним типом может обладать, очевидно, только неограниченная среда (кристаллическая решетка). Тело же конечных размеров (в частности, молекула) может быть симметричным только по отношению к поворотам и отражениям.

Если тело совмещается с самим собой при повороте вокруг некоторой оси на угол $2\pi/n$, то такая ось называется осью симметрии n -го порядка. Число n может иметь любое целое значение: $n = 2, 3, \dots$; значение $n = 1$ соответствует повороту на угол 2π , или, что то же самое, на угол 0, соответствует тождественному преобразованию. Операцию поворота на угол $2\pi/n$ обозначают как C_n . Повторяя эту операцию дважды, трижды, ..., мы получаем повороты $C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$. Очевидно, что если n кратно p , то $C_n^p = C_{n/p}$. В частности, произведя поворот n раз, мы вернемся в исходное положение, т.е., произведем тождественное преобразование: $C_n^n = E$.

Если тело совмещается с самим собой при зеркальном отражении в некоторой плоскости, то такая плоскость называется плоскостью симметрии. Операцию отражения, в плоскости обозначают символом σ . Очевидно, что двукратное отражение в одной плоскости есть тождественное преобразование: $\sigma^2 = E$.

Тело обладает зеркально-поворотной осью n -го порядка, S_n , если оно совмещается с самим собой при повороте вокруг этой оси на угол $2\pi/n$ и последующим отражением σ_h в «горизонтальной» плоскости, перпендикулярной оси (такой поворот называют несобственным). Таким образом, по определению $S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h C_n$ (порядок, в котором производятся операции C_n и σ_h , очевидно, не влияет на результат). Операция S_n представляет, однако, новый вид симметрии только в том случае, когда n - четное число. Действительно, если n - нечетное число, то $S_n^n = \sigma_h$, а $S_n S_n^n = C_n \sigma_h \sigma_h = C_n$, т.е., зеркально-поворотная ось сводится к одновременному наличию независимых оси симметрии n -го порядка и перпендикулярной к ней плоскости симметрии.

Важным частным случаем является зеркально-поворотная ось второго порядка. Поворот на угол π с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной к оси вращения, представляет собой преобразование инверсии, при котором точка P тела переводится в другую точку P , лежащую на продолжении прямой, соединяющей P с точкой O пересечения оси с плоскостью, так что расстояния OP и OP одинаковы. О теле, симметричном относительно этого преобразования, говорят, что оно обладает центром симметрии. Операцию инверсии обозначают символом I : $I \equiv S_2 = C_2 \sigma_h$. Очевидно, что $I \sigma_h = C_2$, $I C_2 = \sigma_h$, т.е., ось второго порядка, перпендикулярная ей плоскость симметрии и центр симметрии в точке их пересечения взаимно зависимы: наличие любых двух из этих элементов приводит к наличию третьего.

Существует ряд геометрических свойств, присущих поворотам и отражениям, которые полезно иметь в виду при изучении симметрии тел. Рассмотрим их.

Произведение двух поворотов вокруг осей, пересекающихся в некоторой точке, есть, очевидно, поворот вокруг некоторой третьей оси, проходящей через ту же точку.

Произведение двух отражений в пересекающихся друг с другом плоскостях эквивалентно повороту; ось этого поворота, очевидно, совпадает с линией пересечения плоскостей, а угол поворота равен удвоенному углу между обеими плоскостями. Если обозначить поворот вокруг оси на угол φ через $C(\varphi)$, а отражения в двух плоскостях, проходящих через ось, как σ_v и σ'_v , то высказанное утверждение можно записать в виде:

$$\sigma_v \sigma'_v = C(2\varphi),$$

причем поворот $C(2\varphi)$ происходит от плоскости σ'_v к σ_v . Умножая последнее равенство слева на σ_v , получим $\sigma'_v = \sigma_v C(2\varphi)$, т.е., произведение поворота и отражения в плоскости, проходящей через ось, эквивалентно отражению в другой плоскости, пересекающейся с первой под углом, равным половине угла поворота. В частности, отсюда следует, что ось симметрии второго порядка и две проходящие через нее взаимно перпендикулярные плоскости взаимно зависимы: наличие двух из них требует также наличие третьей.

Произведение поворотов на угол π вокруг двух пересекающихся под углом φ осей

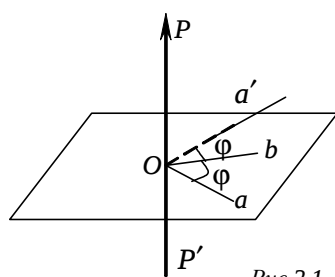


Рис.2.1.

(Oa и Ob , рис.2.1.) есть поворот на угол 2φ вокруг оси, перпендикулярной первым двум (PP'). Действительно, заранее ясно, что результирующее преобразование есть тоже поворот; после первого поворота (вокруг Oa) точка P переходит в P' , а после второго (вокруг Ob) она возвращается в исходное положение.

Это значит, что линия PP' остается неподвижной и, следовательно, является осью поворота. При первом повороте ось Oa остается на месте, а после второго переходит в положение Oa' , образующее с Oa угол 2φ . При

перемене порядка обоих преобразований получится поворот в противоположном направлении.

Результат двух последовательных преобразований зависит, вообще, от порядка, в котором они производятся. Однако, в некоторых случаях порядок не существен, преобразования коммутативны. Это имеет место для следующих преобразований:

- 1) два поворота вокруг одной и той же оси;
- 2) два отражения во взаимно перпендикулярных плоскостях;
- 1) два поворота на угол π вокруг взаимно перпендикулярных осей;
- 2) поворот и отражение в плоскости, перпендикулярной к оси поворота;
- 3) любой поворот (или отражение) и инверсия в точке, лежащей на оси вращения.

Совокупность всех преобразований симметрии данного тела называют его группой преобразований симметрии, или просто группой симметрии. Выше говорилось об этих преобразованиях как о геометрических перемещениях тела. В квантовой механике удобнее, однако, рассматривать преобразования симметрии как преобразования координат, оставляющие инвариантным гамильтониан системы. В самом деле, если система совмещается сама с собой при некоторых поворотах или отражениях, то соответствующие преобразования координат не изменят ее уравнения Шредингера. Таким образом возникает понятие о группе преобразований, по отношению к которым данное уравнение Шредингера инвариантно. Такая точка зрения позволяет обобщить понятие группы симметрии, включив в элементы группы не только повороты и отражения, но и другие типы преобразований, оставляющие неизменным уравнение Шредингера. К ним, например, относятся перестановки координат тождественных частиц, входящих в состав данной системы (атома, молекулы, кристалла); о совокупности всех возможных в данной системе перестановок тождественных частиц говорят как об ее группе перестановок.

§ 2. Определение точечных групп. Правила разложения элементов точечных групп на классы

Преобразования, входящие в состав группы симметрии тела конечных размеров (в частности, молекулы) должны быть такими, чтобы по крайней мере одна точка тела оставалась неподвижной при применении любого из этих преобразований. Другими словами, все оси и плоскости симметрии молекулы должны иметь по крайней мере одну общую точку пересечения. Действительно, последовательный поворот тела вокруг двух непересекающихся осей или отражение в непересекающихся плоскостях приводит к поступательному перемещению тела, которое, очевидно, не может совместить его с самим собой. Группы симметрии, обладающие указанным свойством, называются точечными группами; в их состав входят некоторые вращения трехмерного пространства (собственные вращения) и вращения, включающие инверсию или зеркальные повороты (несобственные вращения).

Получим теперь правила разложения элементов группы G на классы. Пусть $C_k^r(a)$ собственный поворот на угол a вокруг оси, направления которой характеризуется единичным вектором $\hat{k}$, причем направление $\hat{k}$ и направление поворота (против или по часовой стрелке) связаны правилом правого винта. Класс, в который входит $C_k^r(a)$ состоит из элементов $GC_k^r(a)G^{-1}$, где $G \in G$. Пусть, для начала, G – собственный поворот, причем под действием G ось $\hat{k}$ переходит в ось $\hat{k}'$, поворот вокруг которой на угол a , $C_k^r(a)$, входит в число элементов группы. Поворот $C_k^r(a)$ можно представить как последовательность трех поворотов: поворота G^{-1} (перевод $\hat{k}'$ в $\hat{k}$), поворота $C_k^r(a)$ и поворота G (возвращение вектора $\hat{k}'$ в исходное положение), т.е., $C_k^r(a)$ и есть $GC_k^r(a)G^{-1}$. Учитывая, что $\hat{k}' = G\hat{k}$, имеем

$$GC_k^r(-a)G^{-1} = C_{G\hat{k}}^r(a).$$

Если же G – несобственный поворот, по аналогии получим

$$GC_k^r(a)G^{-1} = C_{-G\hat{k}}^r(a).$$

Для зеркального поворота получаются подобные формулы (читателю полезно убедиться в этом):

$$GS_k^r(a)G^{-1} = S_{G\hat{k}}^r(a),$$

где G – собственный поворот; и

$$GS_k^r(a)G^{-1} = S_{-G\hat{k}}^r(a),$$

где G – несобственный поворот.

Таким образом, в каждый класс входят повороты и зеркальные повороты на один и тот же угол вокруг осей $\hat{k}$ и $G\hat{k}$, если G – собственный поворот, или вокруг осей $\hat{k}$ и $-G\hat{k}$, если G – зеркальный поворот.

Оси с направлениями $\hat{k}$ и $G\hat{k}$ называются эквивалентными. Так, если наряду с поворотами вокруг оси $\hat{k}$ в группе имеется отражение σ_h в плоскости, перпендикулярной $\hat{k}$, то оси $\hat{k}$ и $-\hat{k}$ эквивалентны. Но повороты на один и тот же угол вокруг $\hat{k}$ и $-\hat{k}$, как следует из сказанного, не будут входить в один и тот же класс.

С другой стороны, если в группе имеется отражение σ_v в плоскости, проходящей через ось $\hat{k}$, повороты на один и тот же угол вокруг осей $\hat{k}$ и $-\hat{k}$ будут взаимно сопряжены. Отсюда следует, что поворот $C_k^r(-a)$ и обратный ему поворот $C_k^r(a) = C_k^{r1}(a)$ войдут в один класс, поскольку $C_k^{r1}(a)$ и $C_{-\hat{k}}^r(a)$ представляют один и тот же поворот. Ось,

повороты вокруг которой на одинаковый угол в противоположных направлениях сопряжены, называется двусторонней.

§ 3. Перечисление точечных групп

I. Группы C_n ($n=1, 2, \mathbf{K}$).

Группа C_n – простейшая группа симметрии, содержит одну лишь ось симметрии n -го порядка для собственных вращений. Эти группы абелевы, поскольку вращения вокруг одной оси коммутируют друг с другом. Они являются также циклическими, так как образованы одним элементом C_n и его степенями: $C_n^2, C_n^3, \mathbf{K}, C_n^n = E$. Группа C_1 содержит только тождественное преобразование, что соответствует отсутствию симметрии. Группа C_n состоит из n классов (каждый элемент образует сам по себе класс).

II. Группы S_{2n} .

Группа S_{2n} есть группа поворотов вокруг зеркально-поворотной оси четного порядка $2n$. Эта группа, очевидно, циклическая, каждый ее элемент образует класс. Группа S_2 , в частности, содержит всего два элемента: E и I ; ее обозначают также как C_i . При нечетном n эти группы можно записать в виде прямого произведения групп, так как они содержат инверсию: в этом случае $S_{4m+2} = C_{2m+1} \times S_2$ (проверьте это в качестве упражнения).

III. Группы C_{nh} .

Эти группы получаются присоединением к оси симметрии n -го порядка перпендикулярной («горизонтальной») к ней плоскости симметрии. Группа C_{nh} содержит $2n$ элементов: n поворотов C_n и n зеркально-поворотных преобразований $C_n^k \sigma_h, k=1, 2, \mathbf{K}, n$ (в том числе отражение $C_n^n \sigma_h = \sigma_h$). Все элементы группы коммутативны, т.е. группа абелева; число классов равно числу элементов. Если n – четно ($n=2p$), то группа содержит инверсию ($C_{2p}^p \sigma_h = C_2 \sigma_h = I$). Простейшая группа C_{1h} содержит всего два элемента: E и σ_h ; ее обозначают также как C_s .

IV. Группы C_{nv} .

Если присоединить к оси симметрии n -го порядка проходящую через нее плоскость симметрии, то это автоматически приведет к появлению еще $(n-1)$ плоскостей, пересекающихся друг с другом вдоль ост под углами π/n . Получающаяся при этом группа C_{nv} содержит, следовательно, $2n$ элементов: n поворотов вокруг оси n -го порядка и n отражений σ_v в вертикальных плоскостях. В качестве примера на рис.2.2 изображены системы осей и плоскостей симметрии групп C_{3v} и C_{4v} . Благодаря наличию проходящих через ось симметрии плоскостей симметрии эта ось двусторонняя. Распределение элементов по классам будет различным при четных и нечетных n .

Если n нечетно ($n = 2p + 1$), то последовательные повороты C_{2p+1} совмещают каждую

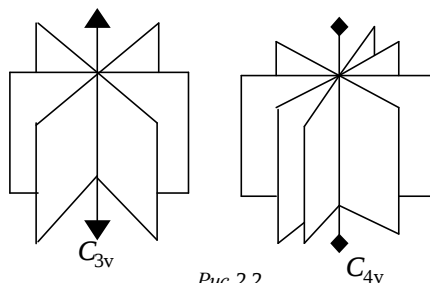


Рис.2.2.

из плоскостей последовательно со всеми остальными $2p$ плоскостями, так что все

плоскости симметрии эквивалентны и отражения в них входят в один класс. Среди поворотов вокруг оси имеется $2p$ операций, отличных от тождественной, которые попарно сопряжены друг с другом, образуя p классов по два элемента (C_{2p+1}^k и C_{2p+1}^{-k} , $k=1,2,\dots,p$); кроме того, E составляет еще один класс. Таким образом, имеется всего $p+2$ классов.

Если же n четно ($n=2p$), то последовательными поворотами C_{2p} можно совместить лишь чередующиеся через одну плоскость; две соседние плоскости не могут быть совмещены друг с другом. Таким образом, имеются два набора по p эквивалентных плоскостей и соответственно два класса по p элементов (отражений) в каждом. Что касается поворотов вокруг оси, то $C_{2p}^{2p}=E$ и $C_{2p}^p=C_2$ составляют каждый сам по себе класс, а остальные $2p-2$ попарно сопряжены и дают еще $p-1$ классов по два элемента. Всего группа $C_{2p,v}$ имеет, следовательно, $p+3$ классов.

V. Группы D_n .

Если к оси симметрии n -го порядка присоединить перпендикулярную ей ось второго порядка, то это приведет к появлению еще $(n-1)$ таких же осей, так что будет всего n горизонтальных осей второго порядка, пересекающихся под углами π/n . Получающаяся группа D_n содержит $2n$ элементов: n поворотов вокруг оси n -го порядка и n поворотов на угол π вокруг горизонтальных осей (условимся последние обозначать через V_2 , оставив обозначение C_2 для поворота на угол π вокруг вертикальной оси). Группа D_1 не является новой, так как это просто группа C_2 , у которой оси симметрии горизонтальна.

Ось симметрии n -го порядка является двусторонней, а горизонтальные оси второго порядка все эквивалентны, если n четно. Следовательно, группа D_{2p} имеет следующие $p+3$ классов: E , 2 класса по p поворотов V_2 в каждом, поворот C_2 и $(p-1)$ классов по два поворота вокруг вертикальной оси.

Важным частным случаем является группа D_2 . Ее система осей складывается из трех взаимно перпендикулярных осей второго порядка. Эту группу обозначают также посредством V .

VI. Группы D_{nh} .

Если добавить к системе осей группы D_n горизонтальную плоскость симметрии, проходящую через n осей второго порядка, то при этом автоматически появится n вертикальных плоскостей, каждая из которых проходит через вертикальную ось и одну из горизонтальных осей. Получающаяся при этом группа D_{nh} содержит $4n$ элементов; кроме $2n$ элементов группы D_n , в нее входят еще n отражений σ_v и n зеркально-поворотных преобразований $C_n^k \sigma_h$. В качестве примера на рис.2.3. изображена система осей и плоскостей симметрии группы D_{3h} .

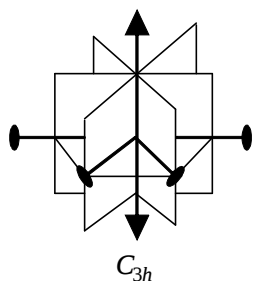


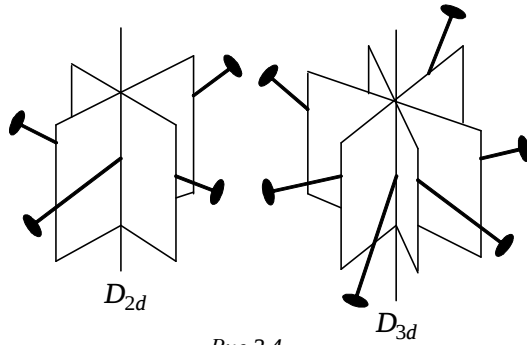
Рис.2.3.

Отражение σ_h коммутирует со всеми остальными элементами группы; поэтому можно написать D_{nh} в виде прямого произведения $D_{nh} = D_n \times C_s$, где C_s есть группа из двух элементов E и σ_h . При четном n в числе элементов группы имеется инверсия, и можно написать также $D_{2p,h} = D_{2p} \times C_i$.

Отсюда следует, что число классов в группе D_{nh} равно удвоенному числу классов в группе D_n . Половина из них совпадает с классами группы D_n (повороты вокруг осей), а остальные получаются из них умножением на σ_h . Отражения σ_v в вертикальных плоскостях относятся все к одному классу (если n нечетно) или образуют два класса (при четном n). Зеркально-поворотные преобразования $\sigma_h C_n^k$ и $\sigma_h C_n^{-k}$ попарно сопряжены друг с другом.

VII. Группы D_{nd} .

Присоединить плоскости симметрии к системе осей группы D_n можно еще одним способом. Именно, можно провести их вертикально через ось n -го порядка посередине между каждыми двумя соседними горизонтальными осями второго порядка; присоединение одной такой плоскости влечет за собой появление еще $(n-1)$ плоскостей. Получающаяся система осей и плоскостей симметрии определяет группу D_{nd} (на рис.2.4. изображены оси и плоскости симметрии групп D_{2d} и D_{3d}).



Группа D_{nd} содержит $4n$ элементов. К $2n$ элементам группы D_n присоединяются n отражений в вертикальных плоскостях (обозначаемых посредством σ_d) и n преобразований вида $G = U_2 \sigma_d$. Для того, чтобы выяснить характер последних, замечаем, что поворот U_2 можно записать в виде $U_2 = \sigma_h \sigma_v$, где σ_v отражение в вертикальной плоскости, проходящей через данную ось второго порядка; тогда $G = \sigma_h \sigma_v \sigma_d$ (преобразований σ_v, σ_h самих по себе в числе элементов группы, разумеется, нет). Поскольку плоскости отражений σ_v и σ_d пересекаются друг с другом вдоль оси n -го порядка; образуя угол $(\pi/2n)(2k+1)$, где $k=0,1,2,\dots, n-1$ (поскольку угол между соседними плоскостями равен $\pi/2n$), то $\sigma_v \sigma_d = C_{2n}^{2k+1}$.

Таким образом, находим, что $G = \sigma_h C_{2n}^{2k+1} = S_{2n}^{2k+1}$, т.е., эти элементы представляют собой зеркально-поворотные преобразования вокруг оси, оказывающейся, следовательно, не простой осью симметрии n -го порядка, а зеркально-поворотной осью $2n$ -го порядка.

Диагональные плоскости отражают две соседние горизонтальные оси второго порядка друг в друга; поэтому в рассматриваемых группах все оси второго порядка эквивалентны (как при четных, так и при нечетных n). Аналогично, эквивалентны все диагональные плоскости. Зеркально-поворотные преобразования попарно сопряжены друг с другом. Действительно,

$$\begin{aligned} \sigma_d S_{2n}^{2k+1} \sigma_d &= \sigma_d \sigma_h C_{2n}^{2k+1} \sigma_d = \sigma_h \sigma_d C_{2n}^{2k+1} \sigma_d = \\ &= \sigma_h C_{2n}^{-2k-1} = S_{2n}^{-2k-1}. \end{aligned}$$

Применяя эти соображения к группе $D_{2p,d}$, находим, что она содержит следующие $2p+3$ классов: E , поворот C_2 вокруг оси n -го порядка, $(p-1)$ классов по два сопряженных поворота вокруг той же оси, класс $2p$ поворотов U_2 , класс $2p$ отражений σ_d и p классов по два зеркально-поворотных преобразования.

При нечетном n ($n=2p+1$) в числе элементов группы имеется инверсия (это видно из того, что одна из горизонтальных осей в этом случае перпендикулярна к вертикальной плоскости). Поэтому можно написать $D_{2p+1,d} = D_{2p+1} \times C_i$, так что группа содержит $2p+4$ классов, получающихся из $p+2$ классов группы D_{2p+1} .

VIII. Группа T (группа тетраэдра).

Элементы этой группы представляют совокупность собственных поворотов вокруг осей симметрии тетраэдра. Система этих осей может быть получена добавлением к системе осей группы V четырех наклонных осей третьего порядка, повороты вокруг которых переводят три оси второго порядка друг в друга. Эту систему осей удобно представить, изображая три оси второго порядка как проходящие через центры противоположных граней куба, а оси третьего порядка – как пространственные диагонали этого куба. На рис.2.5 изображены расположения этих осей в тетраэдре и в кубе (по одной оси каждого типа).

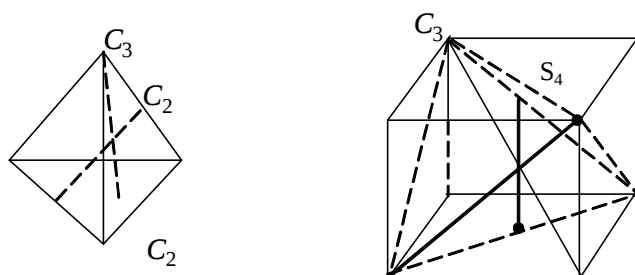


Рис.2.5.

IX. Группа T_d .

Эта группа содержит все преобразования тетраэдра. Систему ее осей и плоскостей можно получить, добавляя к осям группы T плоскости симметрии, каждая из которых проходит через одну ось второго и две оси третьего порядков. При этом оси второго порядка становятся зеркально-поворотными осями четвертого порядка. Эту систему удобно представить, рисуя три зеркально-поворотных оси проходящими через центры противоположных граней куба, четыре оси третьего порядка как его пространственные диагонали, шесть плоскостей симметрии проходящими через каждую пару противоположных ребер (рис.2.6, на котором изображено по одному из каждого рода n плоскостей).

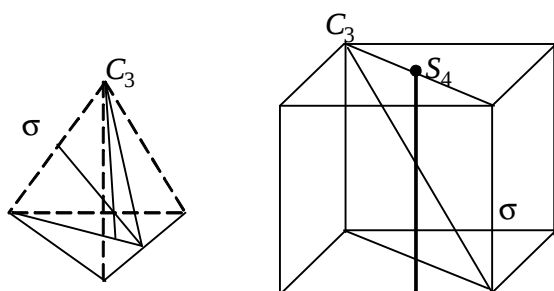
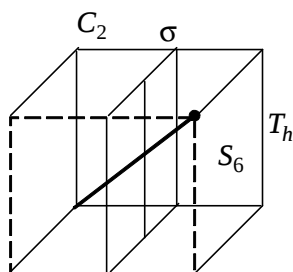


Рис.2.6.

Поскольку плоскости симметрии вертикальны по отношению к осям третьего порядка, то последние являются двусторонними осями. Все оси и плоскости каждого рода эквивалентны. Поэтому 24 элемента группы распределяются по следующим 5 классам: E , восемь поворотов C_3 и C_3^2 , шесть отражений в

плоскостях, шесть зеркально-поворотных преобразований S_4 и S_4^3 , три поворота $C_2 = S_4^2$.

X. Группа T_h .



Эта группа получается из T добавлением центра симметрии: $T_h = T \times C_i$. В результате появляются три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии, проходящие через каждые две оси второго порядка, оси третьего порядка становятся зеркально-поворотными осями шестого порядка. На

рис.2.7 изображено по одной из этих осей и плоскостей. Группа содержит 24 элемента, распределенных по 8 классам, непосредственно получающимся из классов группы T .

XI. Группа O (группа октаэдра).

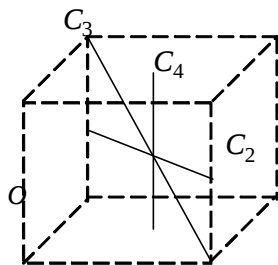


Рис.2.8.

Системой осей этой группы является система осей симметрии куба: три оси четвертого порядка проходят через центры противоположных граней, четыре оси третьего порядка – через противоположные вершины и шесть осей второго порядка – через середины противоположных ребер (рис.2.8).

Легко видеть, что оси одинакового порядка эквивалентны и каждая из них – двусторонняя. Поэтому 24 элемента распределяются по следующим 5 классам: E , восемь поворотов C_3 и C_3^2 , шесть поворотов C_4 и C_4^3 , три поворота C_4^2 и шесть поворотов C_2 .

Группа O_h .

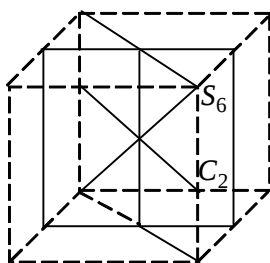


Рис.2.9.

Это есть группа всех преобразований симметрии куба. Она получается добавлением к группе O центра симметрии: $O_h = O \times C_i$. Оси третьего порядка превращаются при этом в зеркально-поворотные оси шестого порядка (пространственные диагонали куба); кроме того, появляются еще шесть плоскостей симметрии, проходящих через каждую пару противоположных ребер, и три плоскости, параллельные граням куба (рис.2.9).

Группа содержит 48 элементов, распределенных по 10 классам, которые могут быть непосредственно получены из классов группы O : 5 совпадают с классами группы O , а остальными являются I , восемь зеркально-поворотных преобразований S_6 и S_6^5 , шесть зеркально-поворотных преобразований $C_4\sigma_h$ и $C_4^3\sigma_h$ вокруг осей четвертого порядка, три отражения σ_h в плоскостях, горизонтальных по отношению к осям четвертого порядка, и шесть отражений σ_v в плоскостях, вертикальных по отношению к этим осям.

Группы T, T_d, T_h, O, O_h часто называют кубическими.

X. Группа Y, Y_h (группы икосаэдра).

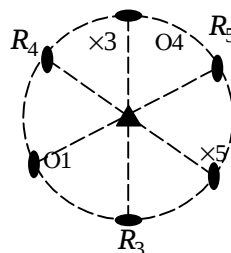
Эти группы не имеют физического интереса, так как не осуществляются в природе в качестве групп симметрии молекул, а поэтому здесь не рассматриваются.

§ 4. Стереогаммы

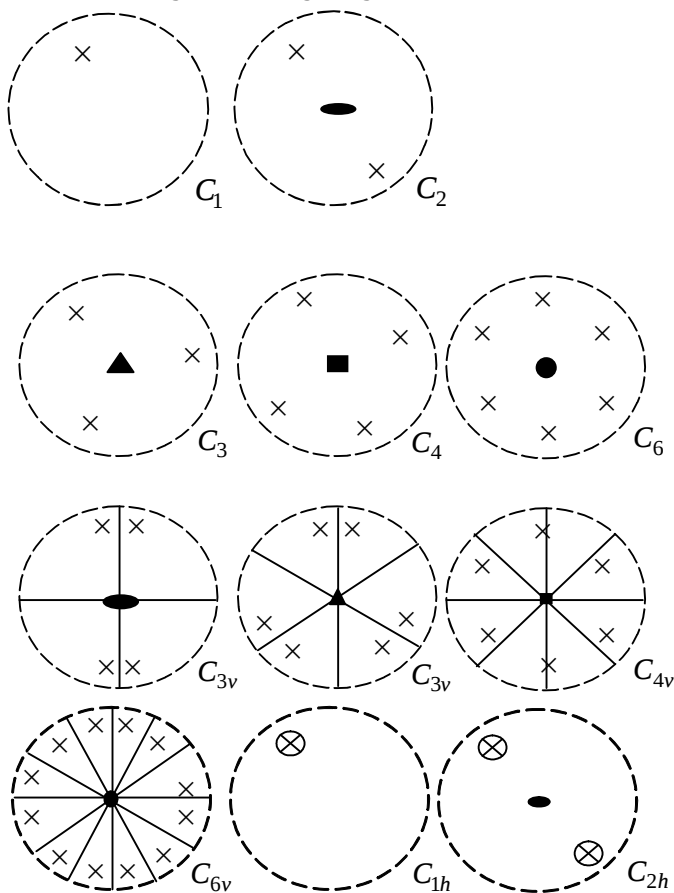
Для описания симметрии точечной группы удобно взять сферу в точке, остающейся неподвижной при операциях симметрии; на ее поверхности выбрать произвольную точку и затем отмечать все положения, которые она будет занимать в результате операций симметрии группы. Для представления результатов в двух измерениях отмеченные точки следует отобразить на плоскости следующим образом. Всякая точка «северной» полусферы проектируется на эквивалентную плоскость прямой линией, проходящей через

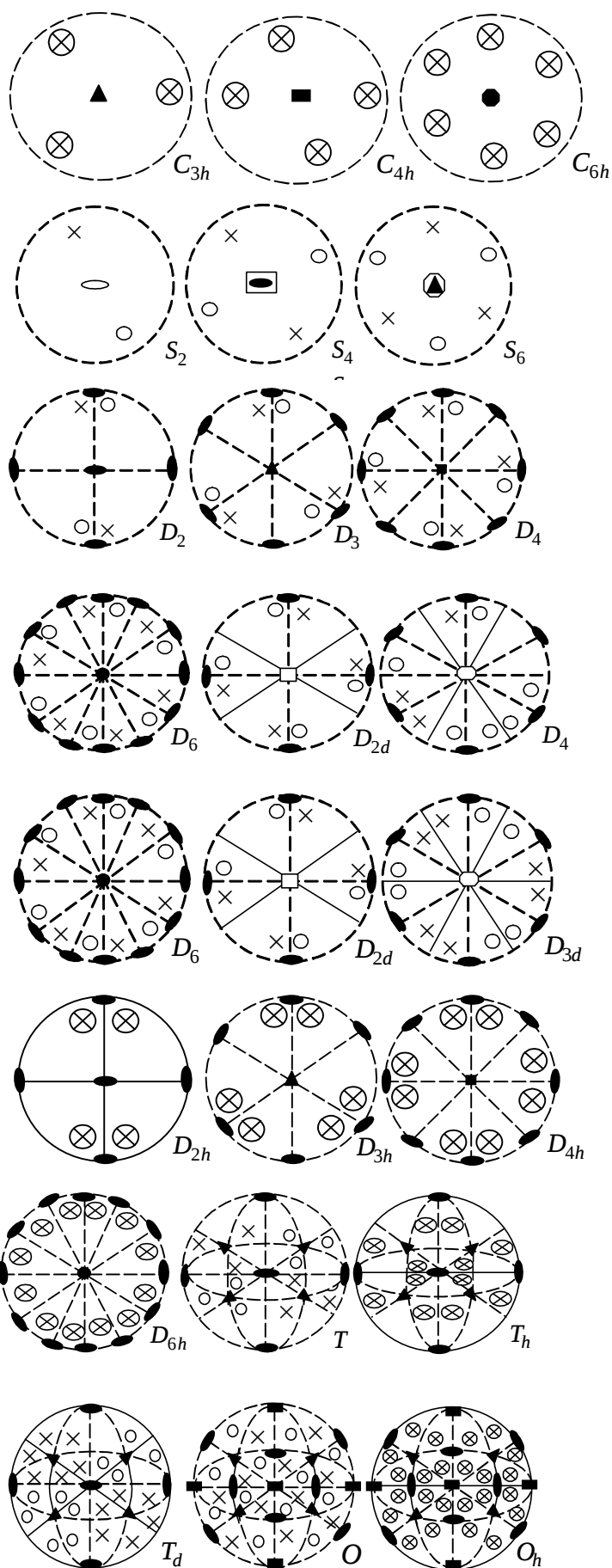
«южный» полюс; проекцией служит точка пересечения этой прямой линии с эквивалентной плоскостью; эта проекция отмечается крестиком ($\times$). Всякая точка «южной» полусферы проектируется на экваториальную плоскость прямой линией, проходящей через северный полюс; эта проекция отличается кружком ($\circ$). На этих стереопроекциях оси вращения отмечены значками, обладающими симметрией n -го порядка: темными эллипсами, треугольниками, квадратами и шестиугольниками обозначены оси C_2, C_3, C_4 и C_6 , а светлыми – оси S_2, S_3, S_4 и S_6 . Плоскости отражения обозначаются сплошными линиями, оси вращения и прочие линии построения – штриховыми. Число крестиков и кружков на стереограмме равно порядку группы.

С помощью стереограмм легко составляются таблицы умножения групп. Проиллюстрируем это на примере группы D_3 :



Выберем какой-нибудь крестик или кружок 1. При операции R_5 он превратится в крестик 2, при следующей операции R_2 – в крестик 3. Переход кружка 1 в крестик 3 можно осуществить, очевидно, одной операцией R_4 , т.е., $R_2R_5 = R_4$. Легко убедиться также, что переход кружка 4 под действием операции R_5 в крестик 5 и последующий переход крестика 5 под действием операции R_1 в крестик 3 может быть осуществлен одной операцией R_3 , т.е. $R_1R_5 = R_3$. Так может быть составлена вся таблица умножения.





На рисунках приводятся стереограммы точечных групп, имеющих отношение к физике молекул и кристаллов.

Глава 3. Представления групп

§ 1. Определение представления группы

Между понятиями группы и векторного пространства существует взаимосвязь, реализуемая через понятие представления группы. Пусть в векторном пространстве L существует набор линейных операторов $T(G_a)$, которые соответствуют элементам G_a группы G , при этом

$$T(G_a)T(G_b) = T(G_a G_b), T(E) = 1;$$

набор $T(G_a)$ называется в этом случае представлением группы G в пространстве L . Говорят также, что представление группы G есть «отображение» элементов G_a на операторы $T(G_a)$ в векторном пространстве L . Если размерность пространства L равна s , то представление называют s -мерным. Пространство L называют пространством представления T .

При изоморфном (т.е., взаимно-однозначном) соответствии между операторами $T(G_a)$ и элементами группы G_a , представление $T(G_a)$ называется точным. Возможно и гомоморфное соответствие, когда нескольким групповым элементам соответствует один и тот же оператор. Примером может служить крайний случай так называемого тождественного представления, когда все элементы группы представлены оператором идентичности 1.

Операторы $T(G_a)$ можно задавать матрицами, если в пространстве L выбран некоторый базис $e_1, e_2, \dots, e_s$. Матрицы $T_{ji}(G_a)$ определяются, как принято в линейной алгебре, соотношениями

$$T(G_a)e_i = \sum_j T_{ji}(G_a)e_j.$$

Операторы $T(G_a)$, рассматриваемые здесь как матрицы с элементами $T_{ji}(G_a)$, также удовлетворяют соотношению

$$T(G_a)T(G_b) = T(G_a G_b),$$

где произведение матриц $T(G_a)T(G_b)$ понимается в общепринятом смысле. В этом легко убедиться. Действительно,

$$T(G_a)T(G_b)e_i = \sum_j T(G_a)T_{ji}(G_b)e_j = \sum_j \sum_k T_{ji}(G_b)T_{kj}(G_a)e_{k_x}.$$

С другой стороны

$$T(G_a)T(G_b)e_i = T(G_a G_b)e_i = \sum_k T_{ki}(G_a G_b)e_k,$$

так что

$$T_{ki}(G_a G_b) = \sum_j T_{kj}(G_a)T_{ji}(G_b).$$

Если в качестве базиса $e_1, e_2, \dots, e_s$ выбран ортонормированный базис, то для матричных элементов будет иметь место, очевидно, соотношение $T_{ji}(G_a) = (e_j, T(G_a)e_i)$.

§ 2. Эквивалентные представления

Пусть $T(G_a)$ – представление группы G в пространстве L . Пусть, далее A есть линейное отображение пространства L в пространство L' той же размерности, имеющее

обратное отображение A^{-1} ; иными словами, если вектору $\vec{r}$ отображение A сопоставляет вектор $\vec{r}'$ из L' , то A^{-1} сопоставляет вектору $\vec{r}'$ из L' вектор $\vec{r}$ из L .

Набор операторов

$$T'(G_a) = AT(G_a)A^{-1},$$

действующих в пространстве L' , также образует представление группы G в пространстве L' . Действительно,

$$\begin{aligned} T'(G_a)T'(G_b) &= AT(G_a)A^{-1}AT(G_b)A^{-1} = AT(G_a)T(G_b)A^{-1} = \\ &= AT(G_aG_b)A^{-1} = T'(G_aG_b). \end{aligned}$$

Представления T' и T называются эквивалентными. Необходимо при этом, чтобы для всех G_a использовалась одна и та же операция отображения A . В частных случаях пространства L и L' могут оказаться совпадающими.

Понятие эквивалентности представлений рефлексивно, симметрично и транзитивно: каждое представление эквивалентно самому себе; если представление $T(G_a)$ эквивалентно представлению $T'(G_a)$, то $T'(G_a)$ эквивалентно $T(G_a)$. Поэтому множество всех представлений группы G разбивается на классы эквивалентных между собой представлений.

Как будет в дальнейшем видно, важнейшие свойства любых двух эквивалентных представлений одинаковы. Поэтому ограничиваются рассмотрением из каждого класса эквивалентных представлений лишь по одному представлению. Поскольку в каждом классе, как сейчас будет доказано, содержатся унитарные представления, то обычно их и рассматривают.

Эквивалентные представления появляются, в частности, при преобразовании базиса. Пусть в пространстве L задан набор операторов $T(G_a)$, матрицы которых в базисе $\vec{e}_i$ имеют вид $T_{ji}(G_a)$. Перейдем к новому базису $\vec{e}'_i = A\vec{e}_i$; имеем:

$$T' \vec{e}'_i = TA\vec{e}_i = \sum_j (TA)_{ji} \vec{e}_j = \sum_{jk} (TA)_{ji} (A^{-1})_{kj} \vec{e}'_k = \sum_k (A^{-1}TA)_{ki} \vec{e}'_k,$$

т.е., матрицы операторов $T(G_a)$ в новом базисе будут определяться произведением

$$A^{-1}T(G_a)A.$$

Подействуем теперь операторами $T'(G_a)$ на $\vec{e}'_i$:

$$\begin{aligned} T'(G_a)\vec{e}'_i &= AT(G_a)A^{-1}A\vec{e}_i = AT(G_a)\vec{e}_i = A \sum_j T_{ji}(G_a)\vec{e}_j = \\ &= \sum_j T_{ji}(G_a)A\vec{e}_j = \sum_j T_{ji}\vec{e}'_j. \end{aligned}$$

Таким образом, матричные элементы операторов $T'(G_a)$ в базисе $\vec{e}'_i$ совпадают с матричными элементами операторов $T(G_a)$ в базисе $\vec{e}_i$.

§ 3. Примеры представлений

В практических приложениях представления групп реализуются часто как преобразования функциональных пространств (L), индуцированные преобразованиями аргументов функций. Преобразование $T(G)$ функции $\psi(\vec{r})$, индуцированное преобразованием G аргумента $\vec{r}$, определяется соотношением $T(G)\psi(\vec{r}) = \psi(G^{-1}\vec{r})$. При условии, что преобразования G являются элементами группы, а $T(G)\psi(\vec{r})$, как и $\psi(\vec{r})$, $\in L$, операторы $T(G)$ являются представлением группы. Действительно,

$$\begin{aligned} T'(G_a)T(G_b)\psi(\vec{r}) &= T(G_a)\psi(G^{-1}\vec{r}) = \psi(G_b^{-1}G_a^{-1}\vec{r}) = \psi((G_aG_b)^{-1}\vec{r}) = \\ &= T(G_aG_b)\psi(\vec{r}), \text{ т.е. } T'(G_a)T(G_b) = T(G_aG_b). \end{aligned}$$

Обратимся к конкретным примерам. Рассмотрим для начала простейший случай, взяв в качестве элементов функционального пространства L однородные полиномы первой степени; размерность L равна, очевидно, трем; за базисные векторы можно принять, например, координаты x, y, z вектора $\vec{r}$ в обычном трехмерном пространстве. Однородные полиномы (любой степени) инвариантны относительно произвольных вращений; полиномы первой степени, в частности, преобразуются при вращениях в полиномы также первой степени. Допустим, для конкретности, что вращения образуют группу D_3 . Орты e_x и e_y выберем так, как показано на рис.3.1, орт e_z направим перпендикулярно плоскости рисунка.

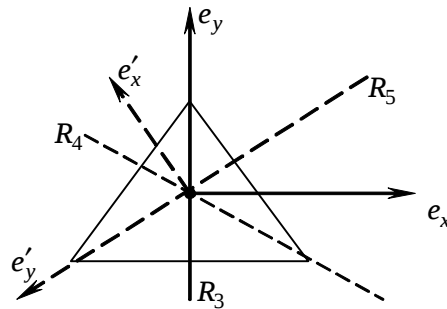


Рис.3.1.

Введя обозначения $x \equiv x_1, y \equiv x_2, z \equiv x_3, \psi_i \equiv x'_i, \psi'_i \equiv x_i$, запишем преобразование от x'_i к x_i для элемента группы R_1 (поворот на 120°):

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= -\frac{1}{2}x'_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}x'_2, \\ x_2 &= -\frac{\sqrt{3}}{2}x'_1 - \frac{1}{2}x'_2, \\ x_3 &= x'_3. \end{aligned} \right\}$$

Таким образом, преобразование полиномов первой степени, индуцируемое преобразованием аргументов, имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} T(R_1)\psi_1 &= \psi'_1 = -\frac{1}{2}\psi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2, \\ T(R_1)\psi_2 &= \psi'_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_1 - \frac{1}{2}\psi_2, \\ T(R_1)\psi_3 &= \psi'_3 = \psi_3. \end{aligned} \right\}$$

Отсюда следует, что матрица представления для элемента R_1 имеет вид:

$$T(R_1) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Для других элементов группы аналогично получим:

$$T(R_2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, T(R_3) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

$$T(R_4) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, T(R_5) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

$$T(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Легко убедиться, что эти матрицы имеют ту же таблицу умножения, что и групповые элементы. Например, имеем $T(R_3)T(R_4) = T(R_5)$, что согласуется с равенством $R_1R_4 = R_5$.

Таким же образом можно рассмотреть представление этой же группы, индуцируемое преобразованием аргументов для полиномов второй степени, т.е., для квадратичных функций вида

$$\psi(\vec{r}) = c_1x^2 + c_2y^2 + c_3z^2 + c_4yz + c_5zx + c_6xy,$$

в качестве базиса в этом случае можно взять $\psi_1 = x^2, \psi_2 = y^2, \psi_3 = z^2, \psi_4 = yz, \psi_5 = zx, \psi_6 = xy$.

Для $T(R_1)\psi_1$, например, имеем

$$T(R_1)\psi_1 = \frac{1}{4}\psi_1 + \frac{3}{4}\psi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_6.$$

Записав преобразование остальных базисных функций, в результате для $T(R_1)$ получим

$$T(R_1) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Не выписывая остальных пять матриц, заметим, что все они имеют ту же таблицу умножения, что и элементы группы.

В качестве третьего примера мы рассмотрим индуцированные представления непрерывной группы поворотов вокруг оси z $\mathfrak{R}_2$ для однородных полиномов первого порядка: $\psi'_1 = x_1, \psi'_2 = x_2, \psi'_3 = x_3$. Элементы группы $R(a)$ характеризуются (индексируются) в этом случае непрерывным параметром a (углом поворота, $0 \leq a \leq 2\pi$). Связь между старыми x_i и новыми координатами x'_i вектора $\vec{r}$ имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= \cos a x'_1 + \sin a x'_2, \\ x_2 &= -\sin a x'_1 + \cos a x'_2, \\ x_3 &= x'_3. \end{aligned} \right\}$$

Поскольку ψ'_i и $\psi_i = x'_i$, то

$$\left. \begin{aligned} \psi'_1 &= \cos a \psi_1 + \sin a \psi_2, \\ \psi'_2 &= -\sin a \psi_1 + \cos a \psi_2, \\ \psi'_3 &= \psi_3. \end{aligned} \right\}.$$

Матрица представления T , соответствующая групповому элементу $R(a)$, имеет, таким образом, вид

$$T(a) = \begin{pmatrix} \cos a & -\sin a & 0 \\ \sin a & \cos a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Определяющее представление $T(a)T(b) = T(a + b)$ очевидно выполняется.

§ 4. Инвариантные подпространства

Рассмотрим пространство L , в котором определен оператор T . Пусть в пространстве L существует подпространство L_1 такое, что, если $\mathbf{r}_1 \in L_1$, то и $T\mathbf{r}_1 \in L_1$; в этом случае подпространство L_1 называется инвариантным по отношению к оператору T . В случае, когда в L определено представление группы G , т.е., набор операторов $T(G_a)$, то в L может оказаться подпространство L_1 , инвариантное относительно всех преобразований $T(G_a)$. В теории представлений инвариантность подпространств понимают именно в этом смысле.

Можно предпринять поиск инвариантного подпространства, исходя из единственного вектора исходного пространства L . Определим набор g векторов $\mathbf{r}_a$ соотношениями $\mathbf{r}_a = T(G_a)\mathbf{r}$, где G_a пробегает все элементы группы G . Этот набор векторов образует инвариантное подпространство L_1 , поскольку для любого $\mathbf{r}$ в $T(G_b)\mathbf{r}_a = T(G_b)T(G_a)\mathbf{r} = T(G_bG_a)\mathbf{r} = T(G_c)\mathbf{r} = \mathbf{r}_c$, где $\mathbf{r}_c$, очевидно, принадлежит L_1 . Если все векторы $\mathbf{r}_a$ линейно-независимы, то они образуют базис g -мерного представления группы. В этом базисе матрицы $T(G_b)$ задаются равенством $T_{ji}(G_b) = 1$, если групповые элементы, обозначенные индексами b, i, j , удовлетворяют соотношению $G_bG_i = G_j$; другие элементы равны нулю.

Указанный метод построения инвариантных подпространств легко проиллюстрировать на примере преобразований однородных полиномов, индуцированных преобразованиями аргументов группы D_3 .

В случае полиномов первой степени в качестве исходного вектора $\mathbf{r}$ пространства L , выберем, например ψ_1 .

Тогда $\mathbf{r}_i = T(G_i)\psi_1$, т.е.,

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= -\frac{1}{2}\psi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2, \mathbf{r}_2 = -\frac{1}{2}\psi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2, \mathbf{r}_3 = -\psi_1, \\ \mathbf{r}_4 &= \frac{1}{2}\psi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2, \mathbf{r}_5 = \frac{1}{2}\psi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2, \mathbf{r}_6 = \psi_1. \end{aligned}$$

Векторы $\mathbf{r}_i$ принадлежат инвариантному подпространству; из них только два являются линейно-независимыми и могут быть приняты за базис. Очевидно, что за базис можно принять также $\{\psi_1, \psi_2\}$.

Взяв за исходный вектор $\vec{r}$ функцию ψ_3 , получим второе инвариантное (одномерное и ортогональное первому) подпространство, причем ψ_3 и будет базисным вектором.

В случае шестимерного пространства однородных функций второго порядка, преобразования которых индуцированы группой D_3 , инвариантные подпространства также легко находятся. Так, взяв за исходную функцию $\psi_1 = x^2$ для $\vec{r}_a$ получаем:

$$T(E)\psi_1 = \psi_1,$$

$$T(R_1)\psi_1 = \frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}xy,$$

$$T(R_2)\psi_1 = \frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}xy,$$

$$T(R_3)\psi_1 = \psi_1,$$

$$T(R_4)\psi_1 = \frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}xy,$$

$$T(R_5)\psi_1 = \frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}xy.$$

Полученные функции являются, очевидно, линейно-зависимыми; три из них являются линейно-независимыми. Если принять последние за базис, то матрицы $T_{ji}(G_b)$ будут иметь в этом базисе вид:

$$T(R_1) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

$$T(R_2) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \text{ и т.д.}$$

При необходимости этот базис может быть ортонормирован методом Шмидта.

§ 5. Существование эквивалентного унитарного представления (теорема Машке)

Докажем теорему: всякое представление конечной группы эквивалентно унитарному.

Пусть задано некоторое представление T группы G , состоящей из g элементов $G_1, G_2, \mathbf{K}, G_s$. Будем рассматривать матрицы представления $T(G_i)$ как матрицы преобразования в векторном s -мерном пространстве L_s . Пусть $x(x_1, x_2, \mathbf{K}, x_s)$ и $y(y_1, y_2, \mathbf{K}, y_s)$ – векторы в этом пространстве. Скалярное произведение векторов определим, как обычно:

$$(x, y) = x_1 \bar{y}_1 + x_2 \bar{y}_2 + \mathbf{K} + x_s \bar{y}_s. \quad (3.1)$$

Преобразование $T(G_i)$ переводит вектор x в вектор $x^{(i)}$:

$$\mathbf{x}^{(i)} = T(G_i)\mathbf{x}, \quad x_{\alpha}^{(i)} = \sum_{\beta=1}^s T_{\alpha\beta}(G_i)x_{\beta},$$

вектор y – в вектор $y^{(i)}$:

$$y^{(i)} = T(G_i)y.$$

Допустим, что преобразование $T(G_i)$ не унитарное и, следовательно, не сохраняет скалярное произведение (x, y) . Покажем, что в пространстве L_s можно так выбрать новый базис, что матрицы преобразования составляющих векторов этого пространства будут унитарными. Для доказательства усредним скалярное произведение (3.1) по группе, т.е., составим произведение

$$\sum_{i=1}^g (T(G_i)\mathbf{x}, T(G_i)\mathbf{y}) = \sum_{i=1}^g (\mathbf{x}^{(i)}, \mathbf{y}^{(i)}). \quad (3.2)$$

Покажем, что (3.2) можно представить в виде

$$\sum_{i=1}^g (\mathbf{x}^{(i)}, \mathbf{y}^{(i)}) = (S\mathbf{x}, S\mathbf{y}), \quad (3.3)$$

где S – некоторое линейное преобразование. Для этого запишем (3.2) следующим образом:

$$\sum_{i=1}^g (T(G_i)\mathbf{x}, T(G_i)\mathbf{y}) = \left(\sum_{i=1}^g T^+(G_i)T(G_i)\mathbf{x}, \mathbf{y} \right).$$

Матрица $\sum_{i=1}^g T^+(G_i)T(G_i)$ эрмитова, поэтому может быть приведена к диагональному виду с помощью некоторого унитарного преобразования V . Мы получим

$$d = V^{-1} \sum_{i=1}^g T^+(G_i)T(G_i)V,$$

откуда

$$\sum_{i=1}^g T^+(G_i)T(G_i) = VdV^{-1},$$

где d – диагональная матрица.

Если ввести обозначение $\sharp(G_i) = V^{-1}T(G_i)V$, то можно написать

$$d = \sum_{i=1}^g V^{-1}T^+(G_i)V V^{-1}T(G_i)V = \sum_{i=1}^g \sharp^+(G_i)\sharp(G_i),$$

Отсюда диагональные элементы матрицы d равны

$$d_{\alpha\alpha} = \sum_{i=1}^g \sum_{\beta=1}^s \sharp_{\alpha\beta}^+(G_i)\sharp_{\beta\alpha}(G_i) = \sum_{i=1}^g \sum_{\beta=1}^s |\sharp_{\beta\alpha}(G_i)|^2 > 0.$$

Определим диагональную матрицу $d^{1/2}$ с элементами $\{d^{1/2}\}_{\alpha\alpha} = \sqrt{d_{\alpha\alpha}}$. Очевидно, что $d^{1/2}d^{1/2} = d$. Используя самосопряженность матрицы $d^{1/2}$, получим

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^g (\mathbf{x}^{(i)}, \mathbf{y}^{(i)}) &= (VdV^{-1}\mathbf{x}, \mathbf{y}) = (d^{1/2}d^{1/2}V^{-1}\mathbf{x}, V^{-1}\mathbf{y}) = \\ &= (d^{1/2}V^{-1}\mathbf{x}, d^{1/2}V^{-1}\mathbf{y}). \end{aligned}$$

Таким образом, мы действительно имеем равенство (3.3), причем искомое преобразование S имеет вид

$$S = d^{1/2} V^{-1}.$$

Теперь можно показать, что представление группы G , даваемое матрицами STS^{-1} , является унитарным. Сначала покажем, что для произвольного элемента G_k группы C

$$(ST(G_k)x, ST(G_k)y) = (Sx, Sy) \quad (3.4)$$

Действительно, согласно (3.2), (3.3),

$$\begin{aligned} (ST(G_k)x, ST(G_k)y) &= \sum_{i=1}^g (T(G_i)T(G_k)x, T(G_i)T(G_k)y) = \\ &= \sum_{i=1}^g (T(G_i G_k)x, T(G_i G_k)y). \end{aligned}$$

Но мы знаем, что когда элемент G_i пробегает всю группу, элемент $G_i G_k$ также пробегает всю группу. Поэтому мы можем окончательно написать

$$(ST(G_k)x, ST(G_k)y) = \sum_{i=1}^g (T(G_i)x, T(G_i)y) = (Sx, Sy) \quad (3.5)$$

Если теперь ввести векторы $x' = Sx$, $y' = Sy$, то равенство (3.4) можно представить в виде

$$(ST(G_k)S^{-1}x', ST(G_k)S^{-1}y') = (x', y').$$

Отсюда следует, что матрицы $ST(G_k)S^{-1}$ ($G_k \in C$) действительно унитарные.

§ 6. Приводимые и неприводимые представления группы

Пусть в пространстве L задано представление $T(G_a)$ группы G . Если в пространстве L (с размерностью s) существует подпространство L_1 размерности s_1 ($s_1 < s$), инвариантное относительно всех преобразований $T(G_a)$, то представление $T(G_a)$ называется приводимым. Выберем в качестве первых s_1 ортов в пространстве L орты подпространства L_1 . Матрица представления $T(G_a)$ получит при этом вид:

$$\begin{pmatrix} T_{11}(G_a) & \mathbf{K} & T_{1s_1}(G_a) & T_{1s_1+1}(G_a) & \mathbf{K} & T_{1s} \\ \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} \\ T_{s_1 s_1}(G_a) & \mathbf{K} & T_{s_1 s_1}(G_a) & T_{s_1 s_1+1}(G_a) & \mathbf{K} & T_{s_1 s} \\ 0 & \mathbf{K} & 0 & T_{s_1+1 s_1+1}(G_a) & \mathbf{K} & T_{s_1+1 s} \\ \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} \\ 0 & \mathbf{K} & 0 & T_{s s_1+1}(G_a) & \mathbf{K} & T_{ss}(G_a) \end{pmatrix}.$$

Если же в пространстве L нельзя выделить инвариантное подпространство то представление называется неприводимым.

Допустим, что в пространстве L существовал ортонормированный базис $\vec{e}_i$ ($i=1, 2, \mathbf{K}, s$) и подпространство L_1 образовали первые s_1 векторов $\vec{e}_i$ ($i=1, 2, \mathbf{K}, s_1$). Пространство L_2 , порождаемое оставшимися $s - s_1$ ортогональными векторами, называется ортогональным дополнением подпространства L_1 . Любой вектор из L можно представить в виде суммы вектора из L_1 и ортогонального ему вектора из L_2 .

Справедливо следующее утверждение: если приводимое представление $T(G_a)$ унитарно, то ортогональное дополнение подпространства L_1 , обозначаемое как L_2 и имеющее размерность $s - s_1$, тоже инвариантно относительно преобразований $T(G_a)$.

Действительно, пусть $\vec{r}_1 \in L_1$, и $\vec{r}_2 \in L_2$. Тогда $(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$. Так как L_1 инвариантно, то

$$(T(G_a)\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0.$$

В силу унитарности $T(G_a)$ имеем:

$$(T(G_a)\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (\mathbf{r}_1, T^+(G_a)\mathbf{r}_2) = (\mathbf{r}_1, T^{-1}(G_a)\mathbf{r}_2) = (\mathbf{r}_1, T(G_a^{-1})\mathbf{r}_2) = 0,$$

т.е.,

$$T(G_a^{-1})\mathbf{r}_2 \in L_2. \quad (3.6)$$

Когда G_a пробегает всю группу, обратный элемент G_a^{-1} тоже пробегает всю группу. Следовательно, (3.6) справедливо для всех матриц T рассматриваемого представления, и, значит, инвариантность L_2 доказана.

Если теперь в качестве первых s_1 ортов выбрать орты подпространства L_1 , а в качестве последних $-s-s_1$ ортов подпространства L_2 , то матрицы представления $T(G_a)$ будут иметь квазидиагональный вид:

$$\begin{pmatrix} T_{11}(G_a) & \mathbf{K} & T_{1s_1}(G_a) & 0 & \mathbf{K} & 0 \\ \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} \\ T_{s_1 1}(G_a) & \mathbf{K} & T_{s_1 s_1}(G_a) & 0 & \mathbf{K} & 0 \\ 0 & \mathbf{K} & 0 & T_{s_1+1s_1+1}(G_a) & \mathbf{K} & T_{s_1+1s}(G_a) \\ \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} \\ 0 & \mathbf{K} & 0 & T_{s-s_1+1}(G_a) & \mathbf{K} & T_{ss}(G_a) \end{pmatrix}.$$

Если пространство L может быть разложено на инвариантные подпространства, в каждом из которых реализуется неприводимое представление, то представление $T(G_a)$ называется вполне приводимым. Матрицы этого представления при соответствующем выборе ортов имеют квазидиагональный вид:

$$\begin{pmatrix} T^{(1)} & 0 & \mathbf{K} & 0 \\ 0 & T^{(2)} & \mathbf{K} & 0 \\ \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} \\ 0 & 0 & \mathbf{K} & \mathbf{K} \end{pmatrix};$$

здесь символом $T^{(q)}(G_a)$ обозначена квадратная матрица, размерность которой совпадает с размерностью подпространства L_q . Каждое $T^{(q)}(G_a)$ есть неприводимое матричное представление группы G .

Итак, доказано, что унитарное представление группы всегда либо неприводимо, либо вполне приводимо, а также, что представление конечной группы (поскольку оно эквивалентно унитарному) всегда либо неприводимо, либо вполне приводимо.

Таким образом, если представление $T(G_a)$ приводимо, то приведение его матриц к квазидиагональному виду осуществляется с помощью перехода к новой системе ортов, при этом матрицы представления испытывают преобразование подобия.

Приведение матриц записывают иногда в виде

$$T(G_a) = T^{(1)}(G_a) \oplus T^{(2)}(G_a) \oplus T^3(G_a) \oplus \mathbf{K}$$

Особая форма знака сложения говорит нам о том, что мы имеем дело с не обычным сложением матриц, а со «сборкой» матрицы T из квадратных матриц $T^{(q)}(G_a)$, размещенных по диагонали.

§ 7. Первая лемма Шура

Всякий оператор A , коммутирующий с операторами $T(G_a)$ не приводимого представления для любых $G_a \in G$, является единичным оператором с точностью до постоянного множителя.

В матричной форме оператор A будет равен числу λ , умноженному на единичную матрицу.

Доказательство. В комплексном пространстве любой оператор имеет хотя бы одно собственное значение. Пусть $\vec{r}$ собственный вектор оператора A в пространстве L с собственным значением λ , т.е., $A\vec{r} = \lambda\vec{r}$. Пусть, далее, оператор $T(G_a)$ переводит $\vec{r}$ в $\vec{r}_a = T(G_a)\vec{r}$; $\vec{r}_a$, как легко видеть, тоже является собственным вектором оператора A с тем же собственным значением. Действительно,

$$A\vec{r}_a = AT(G_a)\vec{r} = T(G_a)A\vec{r} = T(G_a)\lambda\vec{r} = \lambda T(G_a)\vec{r} = \lambda\vec{r}_a.$$

Перебирая все $G_a \in G$, получим набор векторов $\vec{r}_a$, порождающих инвариантное подпространство:

$$T(G_b)\vec{r}_a = T(G_b)T(G_a)\vec{r} = T(G_bG_a)\vec{r} = \vec{r}_c,$$

где c определяется соотношением $G_bG_a = G_c$.

Но пространство L неприводимо и поэтому оно не может содержать инвариантного подпространства. Таким образом, пространство векторов $\vec{r}_a$ должно совпадать со всем пространством L . Отсюда следует, что для любого вектора $\vec{R}$ из $L \left(\vec{R} = \sum_a C_a \vec{r}_a \right)$ имеем

$$A\vec{R} = A \sum_a C_a \vec{r}_a = \sum_a C_a A\vec{r}_a = \sum_a C_a \lambda \vec{r}_a = \lambda \vec{R}.$$

Ввиду произвольности вектора $\vec{R} \in L$ из этого соотношения следует, что A – единичный оператор, т.е. $A = \lambda 1$.

Из теоремы вытекает, в частности, важное следствие: неприводимые представления абелевых групп одномерны.

Действительно, пусть $T^{(\alpha)}(G_a)$ – неприводимое представление абелевой группы G . По определению абелевой группы ее элементы коммутируют, так что для любых G_a и G_b из G имеем

$$T^{(\alpha)}(G_a)T^{(\alpha)}(G_b) = T^{(\alpha)}T^{(\alpha)}(G_a).$$

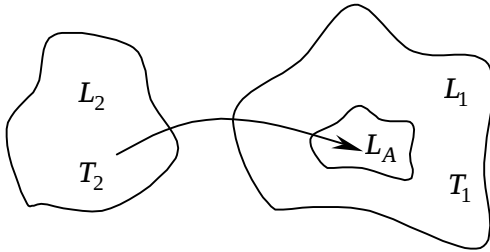
По первой лемме Шура отсюда следует, что оператор $T^{(\alpha)}(G_a)$ кратен единичному: $T^{(\alpha)}(G_a) = \lambda_a^{(\alpha)} 1$. Это означает, что представление $T^{(\alpha)}(G_a)$ для всех G_a является диагональным и поэтому должно быть либо приводимым, либо одномерным. Первое предположение противоречит исходным посылкам, и, таким образом, неприводимые представления абелевых групп одномерны.

§ 8. Вторая лемма Шура

Пусть $T^{(1)}(G_a)$ и $T^{(2)}(G_a)$ два неприводимых представления группы G в пространствах L_1 и L_2 размерностей s_1 и s_2 , и пусть A – оператор, переводящий (т.е., устанавливающий соответствие) векторы из L_2 в L_1 . Тогда, если представления $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$ неэквивалентны и для всех элементов G_a группы G выполняется равенство

$$T^{(1)}(G_a) A = A T^{(2)}(G_a), \text{ то } A=0.$$

Рассмотрим вначале случай $s_2 \leq s_1$. Тогда A переводит L_2 в пространство L_A некоторой размерности s_A ($s_A \leq s_2 \leq s_1$) в пространстве L_1 .



Подпространство L_A состоит из векторов $A\mathbf{r}$, где $\mathbf{r}$ – произвольный вектор в L_2 . L_A инвариантно относительно всех преобразований $T^{(1)}(G_a)$ ($G_a \in G$), поскольку

$$T^{(1)}(G_a) A\mathbf{r} = A T^{(2)}(G_a) \mathbf{r} = A\mathbf{r}_a,$$

где $\mathbf{r}_a = T^{(2)}(G_a) \mathbf{r} \in L_2$, и, следовательно, $T^{(1)}(G_a) A\mathbf{r} \in L_A$. Однако, представление $T^{(1)}$ по определению неприводимо, а поэтому L_1 не может иметь инвариантного подпространства. А это означает, что L_A либо является пространством нулевой размерности ($s_A = 0$), либо совпадает с L_1 ($s_A = s_1$). Другими словами, либо 1) $A\mathbf{r} = 0$ для любых $\mathbf{r} \in L_2$, т.е., $A=0$, либо 2) $s_A = s_1 = s_2$. Последнее равенство вытекает из неравенств $s_A \leq s_2, s_2 \leq s_1$.

Вторая возможность должна быть исключена, так как $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$ – неэквивалентные представления. Действительно, 2) означала бы, что L_1 и L_2 имеют одинаковую размерность, и, следовательно, существует оператор A^{-1} , обратный оператору A ; отсюда, и из допущения, следовало бы, что $T^{(1)}(G_a) = A T^{(2)}(G_a) A^{-1}$, т.е., что представления $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$ эквивалентны. Поэтому остается заключить, что $A=0$.

Пусть, теперь, $s_1 > s_2$. В этом случае с необходимостью $s_A < s_2$, а поэтому должны существовать векторы $\mathbf{r} \in L_2$, которые переводятся преобразованием A в нуль, т.е. $A\mathbf{r} = 0$. Подпространство этих векторов в L_2 обозначим через L_B . Пространство L_B должно быть инвариантным относительно преобразований $T^{(2)}(G_a)$. Действительно, если $\mathbf{r} \in L_B$ и

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_a &= T^{(2)}(G_a) \mathbf{r}, \text{ то} \\ A\mathbf{r}_a &= A T^{(2)}(G_a) \mathbf{r} = T^{(1)}(G_a) A\mathbf{r} = 0, \end{aligned}$$

т.е., $\vec{r}_a$ тоже принадлежит L_B . Но $T^{(2)}$ неприводимо, поэтому L_B должно совпадать с L_2 ; другими словами, $A\vec{r}$ для всех векторов из L_2 . Таким образом, и в этом случае $A=0$.

§ 9. Большая теорема ортогональности Вигнера

С помощью первой и второй лемм Шура можно получить соотношения ортогональности между матричными элементами неприводимых представлений группы.

Пусть $T^{(\alpha)}(G_a)$ и $T^{(\beta)}(G_a)$ – два неприводимых представления группы G , причем $T^{(\alpha)}(G_a)$ определено в пространстве L_α , а $T^{(\beta)}(G_a)$ – в пространстве L_β . Пусть, далее, X – некоторый оператор, преобразующий векторы пространства L_β в векторы пространства L_α .

Составим оператор A вида

$$A = \sum_b T^{(\alpha)}(G_b) X T^{(\beta)}(G_b^{-1}).$$

Легко показать, что этот оператор обладает свойствами оператора A в леммах Шура. Действительно,

$$\begin{aligned} T^{(\alpha)}(G_a) A &= \sum_b T^{(\alpha)}(G_a) T^{(\alpha)}(G_b) X T^{(\beta)}(G_b^{-1}) = \\ &= \sum_b T^{(\alpha)}(G_a G_b) X T^{(\beta)}(G_b^{-1}) T^{(\beta)}(G_a^{-1}) T^{(\beta)}(G_a) = \\ &= \sum_b T^{(\alpha)}(G_a G_b) X T^{(\beta)}((G_a G_b)^{-1}) T^{(\beta)}(G_a) = \\ &= \sum_c T^{(\alpha)}(G_c) X T^{(\beta)}(G_c^{-1}) T^{(\beta)}(G_a) = A T^{(\beta)}(G_a); \end{aligned}$$

здесь использовалось то обстоятельство, что при фиксированном G_a произведение $G_a G_b = G_c$, когда G_b пробегает все элементы группы, также пробегает все элементы.

Таким образом, если $T^{(\alpha)}(G_a)$ и $T^{(\beta)}(G_a)$ неэквивалентны, то $A=0$; если же $T^{(\alpha)}(G_a)$ и $T^{(\beta)}(G_a)$ совпадают ($\alpha=\beta$), т.е. их матрицы одинаковы, то $A=\lambda 1$ (в последнем случае $A_{ij} = \lambda \delta_{ij}$; $i, j = 1, 2, \mathbf{K}, s_\alpha$).

Рассмотрим, последовательно, следствия, вытекающие из этих двух случаев.

Случай I: $T^{(\alpha)}(G_a)$ и $T^{(\beta)}(G_a)$ неэквивалентны.

Пусть $e_i (i=1, 2, \mathbf{K}, s_\alpha)$ – базис в L_α , а $f_i (i=1, 2, \mathbf{K}, s_\beta)$ – базис в L_β . Оператор A , как легко убедиться, переводит векторы из L_β в L_α ; поэтому

$$A f_i = \sum_{j=1}^{s_\alpha} A_{ji} e_j \quad (3.7)$$

По второй лемме Шура $A_{ji} = 0$. Запишем A_{ji} через матричные элементы $T_{ij}^{(\alpha)}(G_a), T_{ij}^{(\beta)}(G_a), X_{ij}$. Для этого подействуем оператором A на f_i ; у нас получается соотношение вида (3.7) (читателю предлагается убедиться в этом), из чего следует:

$$\sum_{b=1}^g \sum_{m=1}^{s_\beta} \sum_{k=1}^{s_\alpha} T_{ik}^{(\alpha)}(G_b) X_{km} T_{mj}^{(\beta)}(G_b^{-1}) = 0 \quad (3.8)$$

Случай II: $T^{(\alpha)}(G_a)$ и $T^{(\beta)}(G_a)$ совпадают ($\alpha=\beta$) (т.е., не только эквивалентны; случай, когда $T^{(\alpha)}(G_a)$ и $T^{(\beta)}(G_a)$ эквивалентны, но не совпадают, не рассматривается, но он и не интересен (подумайте, почему)).

Повторяя дословно выкладки, приведенные выше ($\alpha = \beta$), получим:

$$\sum_{b=1}^g \sum_{m=1}^{s_\beta} \sum_{k=1}^{s_\alpha} T_{ik}^{(\alpha)}(G_b) X_{km} T_{mj}^{(\alpha)}(G_b^{-1}) = \lambda \delta_{ij}. \quad (3.9)$$

Рассмотренные два случая можно объединить и записать (3.8) и (3.9) в виде одного соотношения:

$$\sum_{b=1}^g \sum_{m=1}^{s_\beta} \sum_{k=1}^{s_\alpha} T_{ik}^{(\alpha)}(G_a) X_{km} T_{mj}^{(\beta)}(G_b^{-1}) = \lambda \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \quad (3.10)$$

Как указывалось, оператор X можно выбрать произвольно. Выберем его так, чтобы базисный вектор f_q переводился в e_p (p, q – заданные числа), а остальные f_i переводились в 0 ($Xf_1 = 0, Xf_2 = 0, \dots, Xf_q = e_p, \dots, Xf_{s_\beta} = 0$); это означает, что $X_{km} = \delta_{kp} \delta_{mq}$. Если b – произвольный вектор из L_β с координатами b_i , а именно

$$b = \sum_{i=1}^{s_\beta} b_i f_i,$$

то $Xb = \sum_{i=1}^{s_\beta} b_i Xf_i = b_q e_p$, т.е., все векторы из L_β переводятся в векторы, коллинеарные вектору e_p . Таких односторонних преобразований может быть, очевидно, сколько угодно.

Итак, положив $X_{km} = \delta_{kp} \delta_{mq}$, из (3.10) получаем

$$\sum_{b=1}^g T_{ip}^{(\alpha)}(G_b) T_{qj}^{(\beta)}(G_b^{-1}) = \lambda \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \quad (3.11)$$

Для определения λ положим $\alpha = \beta, i = j$, и просуммируем (3.11) по i :

$$\sum_{i=1}^{s_\alpha} \sum_{b=1}^g T_{ip}^{(\alpha)}(G_b) T_{qi}^{(\alpha)}(G_b^{-1}) = \lambda \sum_{i=1}^{s_\alpha} \delta_{ii} = \lambda s_\alpha,$$

т.е., $\sum_{b=1}^g T_{qp}^{(\alpha)}(E) = \lambda s_\alpha$, и, следовательно, $\lambda = g \delta_{pq} / s_\alpha$.

Подставляя это значение λ в (3.11), получим

$$\sum_{b=1}^g T_{ip}^{(\alpha)}(G_b) T_{qi}^{(\beta)}(G_b^{-1}) = g \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{pq} / s_\alpha \quad (3.12)$$

Если матричное представление $T^{(\beta)}$ унитарно, то $T^{(\beta)}(G_b) T^{(\beta)+}(G_b) = T^{(\beta)}(E) = 1$, т.е., $T^{(\beta)}(G_b^{-1}) = (T^{(\beta)+}(G_b))$.

Отсюда следует, что

$$T_{qi}^{(\beta)}(G_b^{-1}) = T_{iq}^{(\beta)}(G_b)^* \quad (3.13)$$

При подстановке (3.13) в (3.12), получаем

$$\sum_{b=1}^g T_{ip}^{(\alpha)}(G_b) T_{jq}^{(\beta)}(G_b)^* = g \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{pq} / s_\alpha \quad (3.14)$$

Это соотношение и представляет большую теорему ортогональности Вигнера, имеющую в теории групп фундаментальное значение.

Проанализируем ее более подробно. Индексы матричных элементов i, p, j, q могут выбираться произвольно; суммирование в левой части соотношения (3.14) производится только по элементам группы. Когда α и β – неэквивалентные неприводимые представления, сумма обращается в нуль; она остается нулевой даже и при совпадающих

представлениях α и β , если $i \neq j$, и $p \neq q$. Отличная от нуля сумма имеет место лишь при

$$\alpha = \beta, i = j, p = q: \sum_{b=1}^g |T_{ip}^{(\alpha)}(G_b)|^2 = g/s_\alpha.$$

Термин «ортогональность» в названии теоремы имеет следующее происхождение. Будем рассматривать набор матричных элементов $T_{ip}^{(\alpha)}(G_a)$ как G_a – компоненты вектора с индексами α, i, p в некоем g -мерном пространстве, определив скалярное произведение двух векторов обычным образом как сумму по компонентам. Теорема будет констатировать, таким образом, ортогональность векторов с разными наборами индексов α, i, p .

Для иллюстрации большой теоремы ортогональности Вигнера обратимся к неприводимым представлениям группы D_3 . В этой группе три неприводимых представления с размерностями $s_1 = 1, s_2 = 1, s_3 = 2$ ($g = 6$); их матрицы даны в табл.3.1. Из этой таблицы очевидно, что

$$\sum_{b=1}^6 [T_{ip}^{(3)}(G_b)]^2 = 6/2 = 3 \text{ при любых } i \text{ и } p,$$

$$\sum_{b=1}^6 T_{ip}^{(3)}(G_b) T^{(2)}(G_b) = 0 \text{ при любых } i \text{ и } p,$$

$$\sum_{b=1}^6 T^{(1)}(G_b) T^{(2)}(G_b) = 0,$$

$$\sum_{b=1}^6 [T^{(2)}(G_b)]^2 = 6/1 = 6 \text{ и т.д.}$$

Таблица 3.1

Элементы группы D_3 / Представление	$T^{(1)}$	$T^{(2)}$	$T^{(3)}$
E	1	1	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
R_1	1	1	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$
R_2	1	1	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$
R_3	1	-1	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
R_4	1	-1	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

Элементы группы D_3 \ Представление	$T^{(1)}$	$T^{(2)}$	$T^{(3)}$
R_5	1	-1	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

§ 10. Характеры представлений

Для всякого представления можно построить бесконечное множество эквивалентных представлений путем изменения базиса, т.е., преобразованиями подобия. Существует, однако, одна важная характеристика представления, которая не зависит от таких преобразований и называется характером (обозначается $\chi(G_a)$).

Характер представления $\chi(G_a)$ определяется как «след», или «шпур», матрицы представления $T(G_a)$, являющийся суммой диагональных элементов в произвольном базисе:

$$\chi(G_a) = \sum_{i=1}^s T_{ii}(G_a) = \text{Sp } T(G_a).$$

Эквивалентные представления имеют одинаковые характеры, поскольку след матрицы инвариантен относительно преобразований подобия. Действительно, пусть

$$T'(G_a) = AT(G_a)A^{-1};$$

имеем

$$\begin{aligned} \chi'(G_a) &= \sum_i T'_{ii}(G_a) = \sum_{ijk} A_{ij} T_{jk}(G_a) (A^{-1})_{ki} = \sum_{jk} T_{jk}(G_a) (A^{-1}A)_{kj} = \\ &= \sum_j T_{jj}(G_a) = \chi(G_a). \end{aligned}$$

Аналогично можно показать, что все элементы одного и того же класса C_p имеют один и тот же характер. Убедимся в этом. Предположим, что элементы G_a и G_b принадлежат одному и тому же классу, а именно $G_a = G_m G_b G_m^{-1}$. Тогда

$$\begin{aligned} \chi(G_a) &= \sum_i T_{ii}(G_a) = \sum_i T_{ii}(G_m G_b G_m^{-1}) = \sum_{ijk} T_{ij}(G_m) T_{jk}(G_b) T_{ki}(G_m^{-1}) = \\ &= \sum_{jk} T_{jk}(G_b) T_{kj}(G_m^{-1} G_m) = \sum_j T_{jj}(G_b) = \chi(G_b). \end{aligned}$$

Таким образом, характеры для элементов $G_a \in C_p$ можно просто обозначить как χ_p .

Первое соотношение ортогональности для характеров неприводимых представлений. Характеры неприводимых представлений обладают двумя свойствами ортогональности, первое из которых записывается в виде

$$\sum_{a=1}^g \chi^{(\alpha)}(G_a) \chi^{(\beta)}(G_a)^* = g \delta_{\alpha\beta} \quad (3.15)$$

На втором соотношении ортогональности мы остановимся несколько позднее.

Доказательство соотношения основывается на теореме ортогональности матричных элементов неприводимых представлений. Последняя в предположении унитарности неприводимых представлений имеет вид:

$$\sum_{a=1}^g T_{ip}^{(\alpha)}(G_a) T_{jq}^{(\beta)}(G_a)^* = \frac{g}{s_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{pq}.$$

Положив в этой формуле $p = i$, $q = j$ и просуммировав левую и правую части по i и j , сразу же получаем соотношение ортогональности для характеров (которое будет справедливым также и для неунитарных представлений в виду независимости характеров от преобразования подобия). Соотношение ортогональности для характеров можно, очевидно, записать в виде

$$\sum_{p=1}^n c_p \chi_p^{(\alpha)} \chi_p^{(\beta)*} = g \delta_{\alpha\beta},$$

где суммирование производится по n классам C_p группы G (c_p число элементов в классе C_p). Полученную формулу можно рассматривать также как соотношение ортогональности векторов с индексами (номера) α и β с проекциями $\sqrt{c_p} \chi_p^{(\alpha)}$ и $\sqrt{c_p} \chi_p^{(\beta)}$ ($p=1, 2, \mathbf{K}, n$) в n -мерном векторном пространстве. Число линейно-независимых векторов не может быть больше размерности пространства. Это означает, другими словами, что число различных неэквивалентных неприводимых представлений $T^{(\alpha)}$ группы G не может быть больше числа классов этой группы. Далее мы увидим, что число неприводимых представлений на самом деле совпадает с числом классов.

Соотношение ортогональности для характеров неприводимых представлений (3.15) позволяет ответить на два вопроса: каким образом можно определить, является ли представление приводимым или оно является неприводимым; далее, если данное представление приводимо, то каким образом можно узнать, сколько раз в его разложении на неприводимые встретится определенное неприводимое представление?

Первый вопрос решается с помощью критерия неприводимости. Если в соотношении ортогональности характеров неприводимых представлений положить $\alpha = \beta$, то мы получаем

$$\sum_{a=1}^g |\chi^{(\alpha)}(G_a)|^2 = \sum_{p=1}^n c_p |\chi_p^{(\alpha)}|^2 = g.$$

То есть, если представление $T(G_a)$ с характером χ_p неприводимо, то необходимо должно выполняться соотношение

$$\sum_{p=1}^n c_p |\chi_p|^2 = g \quad (3.16)$$

Легко показать, что оно также и достаточно для того, чтобы $T(G_a)$ было неприводимым. В самом деле, произвольное представление $T(G_a)$ можно записать в виде

$$T(G_a) = \sum_{\alpha} m_{\alpha} T^{(\alpha)}(G_a),$$

где m_{α} – число, показывающее, сколько раз неприводимое представление $T^{(\alpha)}(G_a)$ входит в $T(G_a)$. Отсюда находим, что

$$\chi_p = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \chi_p^{(\alpha)} \quad (3.17)$$

Составим выражение для суммы $\sum_p c_p |\chi_p|^2$:

$$\sum_p c_p |\chi_p|^2 = \sum_{\alpha \beta p} c_p m_\alpha m_\beta \chi_p^{(\alpha)} \chi_p^{(\beta)*} = g \sum_\alpha m_\alpha^2.$$

Если $\sum_p c_p |\chi_p|^2 = g$, то сумма $\sum_\alpha m_\alpha^2$ должна быть равной единице. Так как m_α – целые числа, то это означает, что все числа m_α , за исключением какого-то одного из них (скажем m_γ), равны нулю, т.е., представление T оказывается неприводимым ($T = T^{(\gamma)}$).

Таким образом, соотношение (3.16) представляет необходимое и достаточное условие неприводимости, или иными словами, является критерием неприводимости. Проиллюстрируем его применение на примере представления $T^{(3)}$ группы D_3 (см. табл.3.1):

$$\sum_p c_p |\chi_p|^2 = 4 + 2 + 0 = 6 = g,$$

как это и требуется для неприводимого представления.

Для ответа на второй вопрос, заключающийся в определении m_α по известным характеристам χ_p и χ_p^α , умножим обе части (3.17) на $c_p \chi_p^{(\beta)*} / g$ и просуммируем по p :

$$\frac{1}{g} \sum_p c_p \chi_p^{(\beta)*} \chi_p = \frac{1}{g} \sum_\alpha m_\alpha \sum_p c_p \chi_p^{(\beta)*} \chi_p^{(\alpha)}.$$

Вследствие ортогональности правая часть этого соотношения равна m_β , т.е.,

$$m_\beta = \frac{1}{g} \sum_p c_p \chi_p^{(\beta)*} \chi_p \quad (3.18)$$

Полученная формула решает поставленный вопрос; ее можно, естественно, записать и в такой форме:

$$m_\beta = \frac{1}{g} \sum_{a=1}^g \chi(G_a)^* \chi^{(\beta)}(G_a).$$

Рассмотрим, например, векторное представление $T(G_a)$ группы D_3 (см. § 3). Его характеры для классов $C_1(E)$, $C_2(R_1, R_2)$ и $C_3(R_3, R_4, R_5)$ соответственно равны $(3; 0; -1)$. В обозначениях таблицы (3.1) имеем:

$$T = m_1 T^{(1)} \oplus m_2 T^{(2)} \oplus m_3 T^{(3)}.$$

По формуле (3.18) получаем:

$$m_1 = \frac{1}{6} (3 + 0 - 3) = 0,$$

$$m_2 = \frac{1}{6} (3 + 0 + 3) = 1,$$

$$m_3 = \frac{1}{6} (6 + 0 + 0) = 1.$$

Таким образом, представление T приводится к сумме представлений $T^{(2)}$ и $T^{(3)}$.

Второе соотношение ортогональности для характеров неприводимых представлений. Совокупности значений характеров $\chi_p^{(\alpha)}$ неприводимых представлений удобно оформлять в виде таблиц, строки которых соответствуют неприводимым представлениям $T^{(\alpha)}$, а столбцы – классам группы ($\chi_p^{(\alpha)}$ – функции классов группы). Поскольку число неприводимых представлений равно числу классов, таблицы характеров должны быть квадратными.

Первое соотношение ортогональности для характеров связывается, очевидно, со строками таблицы характеров (отсюда следует и название этого соотношения). Интересно,

что из первого соотношения ортогональности (для строк) можно получить второе соотношение ортогональности (для столбцов).

Построим матрицу B размерности $n \times n$ (n – число классов) с элементами

$$B_{\alpha p} = \sqrt{\frac{c_p}{g}} \chi_p^{(\alpha)}.$$

Из первого соотношения ортогональности следует, что при любых α и β

$$\sum_p B_{\beta p} B_{\alpha p}^* = 1,$$

или $BB^+ = 1$. Поскольку матрица B квадратная и модуль ее детерминанта отличен от нуля, существует обратная к B матрица $B^+B = 1$, или

$$\sum_{\alpha} B_{\alpha p}^* B_{\alpha q} = \delta_{pq}.$$

Вернувшись к характеристам, получим

$$\sum_{\alpha} \chi_p^{(\alpha)*} \chi_q^{(\alpha)} = \frac{g}{c_p} \delta_{pq},$$

т.е. соотношение ортогональности для столбцов таблицы характеров.

Для иллюстрации соотношений ортогональности характеров неприводимых представлений можно обратиться, например, к таблице характеров неприводимых представлений группы D_3 .

Таблица 3.2

Представление \ Класс	$C_1(E)$	$C_2(R_1, R_2)$	$C_3(R_3, R_4, R_5)$
$T^{(1)}$	1	1	1
$T^{(2)}$	1	1	-1
$T^{(3)}$	2	-1	0

Табл.3.2 получена из таблицы матриц неприводимых представлений группы D_3 ; для c_p , очевидно, имеем: $c_1 = 1$, $c_2 = 2$, $c_3 = 3$.

§ 11. Регулярное представление

Важной задачей теории групп является определение числа всех неприводимых представлений данной группы. Для решения этой задачи необходимо сначала познакомиться со специальным видом представления, называемого регулярным.

Рассмотрим g -мерное линейное пространство, базисные векторы которого e_{G_i} занумерованы элементами группы G (g – порядок группы). Пусть $T^{(R)}(G_s)$ преобразование вида $T^{(R)}(G_s)e_{G_i} = e_{G_s G_i}$ с матрицей $R_{G_i G_i}(G_s)$:

$$T^{(R)}(G_s)e_{G_i} = \sum_{G_t} R_{G_t G_i}(G_s)e_{G_t}.$$

Упростим обозначения:

$$T^{(R)}(G_s)e_i = \sum_t R_{ti}(G_s)e_t.$$

$T^{(R)}(G_a)$ является представлением, так как

$$\begin{aligned} T^{(R)}(G_i)T^{(R)}(G_j)e_{G_k} &= T^{(R)}(G_i)e_{G_jG_k} = e_{G_i(G_jG_k)} = e_{(G_iG_j)G_k} = \\ &= T^{(R)}(G_iG_j)e_{G_k}, \\ \text{т.е., } T^{(R)}(G_i)T^{(R)}(G_j) &= T^{(R)}(G_iG_j). \end{aligned}$$

$T^{(R)}(G_a)$ называется регулярным представлением. При $g > 1$ регулярное представление является приводимым, так как, например, одномерное пространство, порожденное вектором $f = e_{G_1} + e_{G_2} + \mathbf{K} + e_{G_g}$, инвариантно относительно $T^{(R)}(G_i)$:

$$T^{(R)}(G_i)f = T^{(R)}(G_i)(e_{G_1} + e_{G_2} + \mathbf{K} + e_{G_g}) = e_{G_iG_1} + e_{G_iG_2} + \mathbf{K} + e_{G_iG_g}.$$

Но $G_iG_1, G_iG_2, \mathbf{K}, G_iG_g$ – это те же элементы $G_1, G_2, \mathbf{K}, G_g$, взятые, может быть, в каком-то другом порядке. Таким образом, $T^{(R)}(G_i)f = f$.

Для разложения представления $T^{(R)}(G_s)$ на неприводимые необходимо определить его характеры. Если $G_sG_i = G_j$, то $R_{ti}(G_s) = 1$ при $t = i$, и $R_{ti}(G_s) = 0$ в других случаях. Другими словами, $R_{ji}(G_s) = 1$, если между G_i, G_j и G_s имеется соотношение $G_jG_i^{-1} = G_s$. Матрицы $R_{ji}(G_s)$ легко находятся из таблицы умножения группы, если последнюю составить следующим образом: в первом столбце размещаются последовательно (сверху вниз) элементы $G_1, G_2, \mathbf{K}, G_g$, а в первой строке (слева направо) размещаются элементы $G_1^{-1}, G_2^{-1}, \mathbf{K}, G_g^{-1}$; на диагонали таблицы оказались, таким образом, единичные элементы. Ясно, конечно, что построение таких таблиц не является однозначным.

Матрицы $R_{ti}(G_s)$ будут такого же формата, что и таблица умножения, причем для заданного G_s все матричные элементы $R_{ji}(G_s)$, для которых $G_jG_i^{-1} = G_s$ будут равны единице, остальные – нулю.

Обратимся к примерам.

1. Группа C_4 .

Элементы группы: E, C_4, C_4^2, C_4^3 ; обратные элементы:

$$E^{-1} = E, C_4^{-1} = C_4^3, (C_4^2)^{-1} = C_4^2, (C_4^3)^{-1} = C_4.$$

Таблица умножения:

E	C_4^3	C_4^2	C_4
C_4	E	C_4^3	C_4^2
C_4^2	C_4	E	C_4^3
C_4^3	C_4^2	C_4	E

Отсюда для матриц $R_{ti}(G_s)$ получаем:

$$T^{(R)}(E) = \begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}, \quad T^{(R)}(C_4) = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix},$$

$$T^{(R)}(C_4^2) = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}, \quad T^{(R)}(C_4^3) = \begin{pmatrix} \cdot & 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}.$$

2. Группа D_3 .

Таблица умножения с элементами $G_j G_i^{-1}$:

E	R_2	R_1	R_3	R_5	R_4
R_1	E	R_2	R_4	R_3	R_5
R_2	R_1	E	R_5	R_4	R_3
R_3	R_4	R_5	E	R_1	R_2
R_5	R_3	R_4	R_2	E	R_1
R_4	R_5	R_3	R_1	R_2	E

Соответствующие матрицы $T_i^{(R)}(G_s)$:

$$T(E) = \begin{pmatrix} 1 \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot 1 \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot 1 \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot 1 \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot 1 \end{pmatrix}, \quad T(R_1) = \begin{pmatrix} \cdot \cdot 1 \cdot \cdot \\ 1 \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot 1 \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot 1 \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot 1 \end{pmatrix}, \quad T(R_2) = \begin{pmatrix} \cdot 1 \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot 1 \cdot \cdot \\ 1 \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot 1 \\ \cdot \cdot \cdot 1 \cdot \end{pmatrix},$$

$$T(R_3) = \begin{pmatrix} \cdot \cdot \cdot 1 \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot 1 \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 1 \\ 1 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot 1 \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot 1 \cdot \cdot \cdot \end{pmatrix}, \quad T(R_5) = \begin{pmatrix} \cdot \cdot \cdot \cdot 1 \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 1 \\ \cdot \cdot \cdot 1 \cdot \cdot \\ \cdot \cdot 1 \cdot \cdot \cdot \\ 1 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot 1 \cdot \cdot \cdot \cdot \end{pmatrix}, \quad T(R_4) = \begin{pmatrix} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 1 \\ \cdot \cdot 1 \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot 1 \cdot \\ \cdot 1 \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot 1 \cdot \cdot \cdot \\ 1 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \end{pmatrix}.$$

Из определения регулярного представления следует, что

$$\chi^{(R)}(G_s) = g, \quad \text{если } G_s = E, \left. \begin{array}{l} \chi^{(R)}(G_s) = 0, \quad \text{если } G_s \neq E. \end{array} \right\}$$

Разложим регулярное представление на неприводимые части, т.е., выясним, сколько раз в нем содержится неприводимое представление $T^{(\alpha)}$. Имеем:

$$T^{(R)}(G_a) = \sum_{\alpha} m_{\alpha} T^{(\alpha)}(G_a).$$

С помощью формулы (3.18) получаем:

$$m_{\alpha} = \frac{1}{g} \sum_a \chi^{(\alpha)}(G_a)^* \chi^{(R)}(G_a) = \frac{1}{g} \cdot g \chi^{(\alpha)}(E) = s_{\alpha},$$

где s_{α} - размерность неприводимого представления $T^{(\alpha)}$.

Таким образом, неприводимое представление $T^{(\alpha)}$ встречается в разложении регулярного представления столько раз, какова его размерность s_{α} . Это означает, что регулярное представление должно содержать все неприводимые представления.

Приравняв размерность g представления $T^{(R)}$ суммарной размерности его составляющих, получим важный результат:

$$g = \sum_{\alpha} m_{\alpha} s_{\alpha} = \sum_{\alpha} s_{\alpha}^2.$$

Полученное соотношение выражает общее свойство группы, а именно то, что сумма квадратов размерностей всех возможных неэквивалентных неприводимых представлений группы равна числу ее элементов.

Выражение, стоящее в правой части этого соотношения, определяет также число ортогональных векторов $T_{mn}^{(\alpha)}$. Мы видим, что это число совпадает с размерностью векторного пространства, и поэтому векторы $T_{mn}^{(\alpha)}$ образуют в нем полную систему.

§ 12. Число неприводимых представлений

Произвольную функцию на группе $F(G_a)$ можно рассматривать как набор проекций некоего вектора в g -мерном пространстве L . В этом пространстве можно выделить подпространство L_1 функций, обладающих свойством

$$F(G_b) = F(G_a^{-1} G_b G_a) \quad (3.19)$$

где G_a и G_b любые элементы G . Очевидно, L_1 состоит из функций на классах: замена G_b на другой элемент из того же класса не изменяет значения функции; размерность L_1 равна числу классов n . Сейчас мы покажем, что произвольную функцию на классах $F(G_b)$ можно разложить по характерам неприводимых представлений (характеры $\chi^{(\alpha)}(G_a)$, очевидно, принадлежат пространству L_1).

Функция $F(G_b)$, являясь элементом L_1 , принадлежит и L . Поэтому ее можно разложить по матричным элементам неприводимых представлений:

$$F(G_b) = \sum_{\alpha mn} C_{mn}^{(\alpha)} T_{mn}^{(\alpha)}(G_b).$$

Используя свойство (3.19), можно также записать:

$$F(G_b) = F(G_a^{-1} G_b G_a) = \sum_{\alpha mn} C_{mn}^{(\alpha)} T_{mn}^{(\alpha)}(G_a^{-1} G_b G_a).$$

Усредним это равенство по элементам G_a :

$$\begin{aligned} F(G_b) &= \frac{1}{g} \sum_a \sum_{\alpha mn} C_{mn}^{(\alpha)} T_{mn}^{(\alpha)}(G_a^{-1} G_b G_a) = \\ &= \frac{1}{g} \sum_a \sum_{\alpha mn} C_{mn}^{(\alpha)} \sum_{kl} T_{mk}^{(\alpha)}(G_a^{-1}) T_{kl}^{(\alpha)}(G_b) T_{ln}^{(\alpha)}(G_a) = \\ &= \frac{1}{g} \sum_a \sum_{\alpha mnkl} C_{mn}^{(\alpha)} T_{km}^{(\alpha)}(G_a)^* T_{kl}^{(\alpha)}(G_b) T_{ln}^{(\alpha)}(G_a). \end{aligned}$$

Используя соотношения ортогональности для матричных элементов неприводимых представлений, получаем

$$\begin{aligned} F(G_b) &= \frac{1}{g} \sum_{\alpha mnkl} C_{mn}^{(\alpha)} \frac{g}{s_{\alpha}} \delta_{kl} \delta_{mn} T_{kl}^{(\alpha)}(G_b) = \\ &= \frac{1}{g} \sum_{\alpha mk} C_{mm}^{(\alpha)} \frac{g}{s_{\alpha}} T_{kk}^{(\alpha)}(G_b) = \sum_{\alpha} B_{\alpha} \chi^{(\alpha)}(G_b), \end{aligned}$$

где $B_\alpha = \frac{1}{s_\alpha} \sum_m C_{mm}^{(\alpha)}$.

Итак, разложение $F(G_b)$ по $\chi^{(\alpha)}(G_b)$ получено. Это означает, что характеры $\chi^{(\alpha)}$ образуют систему функций, полную в подпространстве L_1 , т.е., базис L_1 ; их количество равно размерности L_1 , т.е., числу классов.

Отсюда следует важная теорема: число различных неприводимых представлений группы равно числу ее классов.

§ 13. Принципы вычисления характеров неприводимых представлений

Выше было показано, что характеры неприводимых представлений удовлетворяют соотношениям ортогональности и нормировки (3.15). Кроме того, разбивая порядок группы g на сумму квадратов целых чисел, мы можем найти порядки неприводимых представлений, которые, очевидно, равны характерам этих представлений, соответствующим единичному элементу группы. Однако, в общем случае этих свойств недостаточно для однозначного определения значений всех характеров неприводимых представлений. Покажем сейчас, что для характеров неприводимых представлений можно дополнительно получить квадратичные соотношения, которые позволяют решить задачу.

В главе 1 (§ 5) было доказано, что всевозможные произведения элементов двух классов группы образуют совокупность, состоящую из целых классов этой группы, т.е.,

$$C_i C_j = \sum_k h_{ijl} C_l \quad (3.20)$$

Рассмотрим теперь одно из неприводимых представлений $T^{(p)}$ порядка n_p группы G . Составим произведения матриц этого представления, соответствующие произведениям элементов, образующих совокупность $C_i C_j$:

$$T^{(p)}(G_i) T^{(p)}(G_j), G_i \in C_i, G_j \in C_j.$$

Напишем теперь матрицы представления $T^{(p)}$, соответствующие элементам совокупности $\sum_k h_{ijl} C_l$. Очевидно, что в силу (3.20) построенные таким образом совокупности матриц представления должны совпадать. Ясно, что будет иметь место равенство

$$\sum_{\substack{G_i \in C_i \\ G_j \in C_j}} T^{(p)}(G_i) T^{(p)}(G_j) = \sum_l h_{ijl} \sum_{G_l \in C_l} T^{(p)}(G_l) \quad (3.21)$$

Если ввести обозначения

$$S_i^{(p)} = \sum_{G_i \in C_i} T^{(p)}(G_i),$$

то формула (3.21) перепишется в виде

$$S_i^{(p)} S_j^{(p)} = \sum_l h_{ijl} S_l^{(p)} \quad (3.22)$$

Матрица $S_i^{(p)}$ коммутирует со всеми матрицами неприводимого представления $T^{(p)}(G_a)$. Действительно, при произвольном G_a

$$\begin{aligned} T^{(p)}(G_a) S_i^{(p)} \left(T^{(p)}(G_a) \right)^{-1} &= T^{(p)}(G_a) \sum_{G_i \in C_i} T^{(p)}(G_i) \left(T^{(p)}(G_a) \right)^{-1} = \\ &= \sum_{G_i \in C_i} T^{(p)} \left(G_a G_i G_a^{-1} \right) = \sum_{G_i \in C_i} T^{(p)}(G_i) = S_i^{(p)}, \text{ т.е.,} \end{aligned}$$

$$T^{(p)}(G_a)S_i^{(p)} = S_i^{(p)}T^{(p)}(G_a).$$

В соответствии с первой леммой Шура отсюда следует, что матрица $S_i^{(p)}$ кратна единичной:

$$S_i^{(p)} = \lambda_i^{(p)} E_{n_p} \quad (3.23)$$

Подставив (3.23) в (3.22), получим

$$\lambda_i^{(p)} \lambda_j^{(p)} = \sum_l h_{ijl} \lambda_l^{(p)} \quad (3.24)$$

Найдем след матрицы $S_i^{(p)}$. С одной стороны, мы имеем

$$SPS_i^{(p)} = \sum_{G_i \in C_i} SPT^{(p)}(G_i) = c_i \chi_i^{(p)},$$

где c_i – число элементов в классе C_i . С другой стороны,

$$SPS_i^{(p)} = n_p \lambda_i^{(p)}.$$

Поэтому

$$\lambda_i^{(p)} = \frac{c_i}{n_p} \chi_i^{(p)} \quad (3.25)$$

С учетом (3.25) соотношение (3.24) приобретает вид:

$$\frac{c_i}{n_p} \chi_i^{(p)} \frac{c_j}{n_p} \chi_j^{(p)} = \sum_l h_{ijl} \frac{c_l}{n_p} \chi_l^{(p)}.$$

Отсюда следуют искомые квадратичные соотношения для характеров:

$$c_i c_j \chi_i^{(p)} \chi_j^{(p)} = n_p \sum_l h_{ijl} c_l \chi_l^{(p)} \quad (3.26)$$

коэффициенты h_{ijl} находятся из таблицы умножения группы.

§ 14. Построение таблиц характеров

Изученных выше свойств неприводимых представлений во многих случаях достаточно для вычисления их характеров и построения соответствующих таблиц. Таблицы характеров – квадратные, их строки соответствуют неприводимым представлениям, а столбцы – классам группы. В первой строке размещаются характеры тождественного представления, а в первом столбце – характеры для класса, состоящего из единичного элемента.

Перечислим еще раз эти свойства:

1. Число неприводимых представлений равно числу классов группы.

2. Размерность s_α неприводимых представлений должна удовлетворять равенству

$\sum_\alpha s_\alpha^2 = g$, которое во многих случаях дает для s_α единственное решение. Характер для единичного элемента E равен размерности представления s_α .

3. Для каждой группы существует одномерное тождественное представление, для которого $T(G_a) = 1$, и, следовательно $\chi(G_a) = 1$.

4. Строки взаимно ортогональны с весами c_p и нормированы к g :

$$\sum_p c_p \chi_p^{(\alpha)} \chi_p^{(\beta)*} = g \delta_{\alpha\beta}.$$

5. Столбцы таблицы взаимно ортогональны и нормированы к g/c_p :

$$\sum_\alpha \chi_p^{(\alpha)} \chi_q^{(\alpha)*} = \frac{g}{c_p} \delta_{pq}.$$

В частности, если для класса C_p выбран единичный элемент, для всех остальных столбцов имеем:

$$\sum_{\alpha} s_{\alpha} \chi_p^{(\alpha)} = 0.$$

6. Имеют место квадратичные соотношения между характерами:

$$c_i c_j \chi_i^{(\alpha)} \chi_j^{(\alpha)} = s_{\alpha} \sum_l h_{ijl} c_l \chi_l^{(\alpha)},$$

для использования которых привлекается таблица умножения для группы.

Для большинства конечных групп таблицы составлены и обычно нет необходимости в вычислении характеров. Однако, в учебных целях ознакомление с техникой таких вычислений представляет определенный интерес. В качестве примера мы рассмотрим группу C_3 .

§ 15. Характеры неприводимых представлений группы C_3

Группа C_3 – абелева, содержит три элемента: E, C_3, C_3^2 (т.е. $g=3$); каждый ее элемент составляет класс (т.е., имеется три класса, а, значит, три неприводимых представления). Поскольку группа – абелева, все представления одномерны ($n_p=1$). Вводим обозначения для классов: $K_1 = E, K_2 = C_3, K_3 = C_3^2$. Составляем таблицу их умножения:

$K_i \backslash K_j$	K_1	K_2	K_3
K_1	K_1	K_2	K_3
K_2	K_2	K_3	K_1
K_3	K_3	K_1	K_2

Уравнение для характеров имеет в данном случае вид ($g=3, n_p=1, c_i=1$):

$$\chi_i^{(p)} \chi_j^{(p)} = \sum_l h_{ijl} \chi_l^{(p)},$$

или

$$\sum_l (h_{ijl} - \chi_j \delta_{il}) \chi_l = 0;$$

всего таких уравнений будет девять ($i, j, l=1, 2, 3$). Полагая $j=1, 2, 3$, получим последовательно три системы трех уравнений с тремя неизвестными.

Итак, положим $j=1$. Для отличных от нуля коэффициентов h_{i1l} из таблицы умножения получаем: $h_{111}=1, h_{212}=1, h_{313}=1$ (например, $K_2 K_1 = K_2$, поэтому $h_{212}=1$). Таким образом,

$$\left. \begin{aligned} \sum_s (h_{11s} - \chi_1 \delta_{1s}) \chi_s &= 0, (i=1) \\ \sum_s (h_{21s} - \chi_1 \delta_{2s}) \chi_s &= 0, (i=2) \\ \sum_s (h_{31s} - \chi_1 \delta_{3s}) \chi_s &= 0, (i=3) \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} (1-\chi_1)\chi_1 &= 0, \\ \text{т.е., } (1-\chi_1)\chi_2 &= 0, \\ (1-\chi_1)\chi_3 &= 0. \end{aligned} \right\}$$

Ненулевое решение системы будет существовать при

$$\begin{vmatrix} 1-\chi_1 & 0 & 0 \\ 0 & 1-\chi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1-\chi_1 \end{vmatrix} = 0;$$

отсюда $(1-\chi_1)^3 = 0$, и, значит, $\chi_1 = 1; 1; 1$. Эти характеры соответствуют очевидно, тождественному представлению.

Положим теперь $j=2$; для χ_1, χ_2, χ_3 получаем уравнения:

$$\left. \begin{aligned} -\chi_2\chi_1 + \chi_2 &= 0 \\ -\chi_2\chi_2 + \chi_3 &= 0 \\ \chi_1 - \chi_2\chi_3 &= 0 \end{aligned} \right\}$$

Приравнявая определитель системы нулю,

$$\begin{vmatrix} -\chi_2 & 1 & 0 \\ 0 & -\chi_2 & 1 \\ 1 & 0 & -\chi_2 \end{vmatrix} = 0,$$

получаем $\chi_2^3 = 1$. Отсюда находим характеры для второго представления ($j=2$):

$$\chi_2 = 1; \varepsilon; \varepsilon^2 \left(\varepsilon = \exp \frac{2\pi}{3} i, \varepsilon^2 = \varepsilon^* \right).$$

Для $j=3$ получаем аналогично: $\chi_2 = 1; \varepsilon; \varepsilon^2$.

В результате имеем таблицу характеров:

	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
$A \quad \left\{ \right.$	1	ε	ε^*
	1	ε^*	ε

В этой таблице буквой A обозначено тождественное представление ($j=1$), а буквой E – два представления с $j=2$ и 3 (не следует путать это E с обозначением единичного элемента группы E ; такие обозначения общеприняты). Обращаем внимание на расстановку характеров ε и ε^* во второй и третьей строках: в решениях квадратичных уравнений не имеется правил для их размещения, правильное размещение достигается при учете основных свойств характеров: для столбцов таблицы должно выполняться соотношение ортогональности

$$\sum_{\alpha} \chi_p^{(\alpha)} \chi_q^{(\alpha)} = \frac{g}{c_p} \delta_{pq},$$

для строк таблицы – соотношение ортогональности

$$\sum_p c_p \chi_p^{(\alpha)} \chi_p^{(\beta)*} = g \delta_{\alpha\beta}.$$

Порядок расположения характеров ε и ε^* в приведенной таблице соответствует этим соотношениям, так как $1 \cdot 1 + 1 \cdot \varepsilon + 1 \cdot \varepsilon^* = 0$.

Таким образом, таблица характеров группы C_3 составлена.

§ 16. Теорема ортогональности базисных функций

Теорема. Две функции, принадлежащие различным неприводимым представлениям или различным строкам одного и того же неприводимого представления, ортогональны.

Пусть $T^{(\alpha)}(G_a)$ и $T^{(\beta)}(G_a)$ произвольная пара унитарных неприводимых представлений группы G (в частности, когда $\alpha = \beta$, эти представления являются просто совпадающими); при $\alpha \neq \beta$ $T^{(\alpha)}(G_a)$ и $T^{(\beta)}(G_a)$ рассматриваются как различные (они не могут быть и эквивалентными). Базисные функции этих представлений обозначим, как принято в квантовой механике, через $\phi_i^{(\alpha)}$ и $\psi_j^{(\beta)}$, подразумевая при этом, что $\phi_i^{(\alpha)}$ преобразуется по i -ой строке представления $T^{(\alpha)}(G_a)$, а $\psi_j^{(\beta)}$ – по j -строке представления $T^{(\beta)}(G_a)$:

$$T(G_a)\phi_i^{(\alpha)} = \sum_l T_{li}^{(\alpha)}(G_a)\phi_l^{(\alpha)},$$

$$T(G_a)\psi_j^{(\beta)} = \sum_m T_{mj}^{(\beta)}(G_a)\psi_m^{(\beta)}.$$

Базисные векторы $\phi_l^{(\alpha)}$ и $\psi_l^{(\alpha)}$ могут не совпадать друг с другом; это означает, что одно и то же представление реализуется в данном случае в двух различных пространствах. Запишем выражение для скалярного произведения $\phi_i^{(\alpha)}$ и $\psi_j^{(\beta)}$, предполагая, что его определение применимо ко всем пространствам, т.е., оно было определено в полном пространстве, в котором действует приводимое представление $T(G_a) = \sum_{\alpha} T^{(\alpha)}$:

$$\begin{aligned} (\phi_i^{(\alpha)}, \psi_j^{(\beta)}) &= (T(G_a)\phi_i^{(\alpha)}, T(G_a)\psi_j^{(\beta)}) = \\ &= \sum_{lm} T_{li}^{(\alpha)*}(G_a)T_{mj}^{(\beta)}(G_a)(\phi_l^{(\alpha)}, \psi_m^{(\beta)}). \end{aligned}$$

Усредняя это выражение по элементам группы и воспользовавшись соотношением ортогональности для матричных элементов неприводимых представлений, получим

$$\begin{aligned} (\phi_i^{(\alpha)}, \psi_j^{(\beta)}) &= \frac{1}{g} \sum_{\alpha} \sum_{lm} T_{li}^{(\alpha)*}(G_a)T_{mj}^{(\beta)}(G_a)(\phi_l^{(\alpha)}, \psi_m^{(\beta)}) = \\ &= \frac{1}{s_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \sum_{lm} (\phi_l^{(\alpha)}, \psi_m^{(\alpha)}) = \frac{1}{s_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \sum_l (\phi_l^{(\alpha)}, \psi_l^{(\alpha)}) \end{aligned}$$

Полученное соотношение завершает доказательство теоремы.

§ 17. Проекционные операторы

Пусть задано некоторое неприводимое унитарное представление $T^{(\alpha)}(G_a)$ группы G и пусть имеется совокупность функций $\{\phi_1^{(\alpha)}, \phi_2^{(\alpha)}, \mathbf{K}, \phi_{s_{\alpha}}^{(\alpha)}\}$ (базис векторного пространства), преобразующихся друг в друга по формуле

$$T(G_a)\phi_i^{(\alpha)} = \sum_l T_{li}^{(\alpha)}(G_a)\phi_l^{(\alpha)} \quad (3.27)$$

Любая такая совокупность называется множеством функций-партнеров по неприводимому представлению $T^{(\alpha)}(G_a)$. Говорят также, что функция $\phi_i^{(\alpha)}$ принадлежит I -ой строке неприводимого представления $T^{(\alpha)}$.

Умножим обе части соотношения (3.27) на $T_{kk}^{(\beta)}(G_a)$ и просуммируем по G_a ; воспользовавшись, далее, теоремой ортогональности Вигнера, получим

$$\sum_a T_{kk}^{(\beta)*}(G_a)T(G_a)\varphi_i^{(\alpha)} = \frac{g}{s_\alpha} \sum_l \delta_{\alpha\beta} \delta_{lk} \delta_{ik} \varphi_l^{(\alpha)} = \frac{g}{s_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \varphi_k^{(\alpha)} \quad (3.28)$$

Определим оператор $P_k^{(\beta)}$, который назовем проекционным, формулой

$$P_k^{(\beta)} = \frac{s_\alpha}{g} \sum_a T_{kk}^{(\beta)}(G_a)T(G_a).$$

Тогда (3.28) перепишется в виде

$$P_k^{(\beta)}\varphi_i^{(\alpha)} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \varphi_k^{(\beta)} \quad (3.29)$$

(здесь в правой части вместо $\varphi_k^{(\alpha)}$ записано для удобства $\varphi_k^{(\beta)}$, что, очевидно, можно сделать).

Любую функцию всегда можно представить в виде суммы функций, принадлежащих различным строкам всех неприводимых представлений группы G . Действительно, пусть задана некоторая функция ψ . Рассмотрим систему g функций

$\{\psi, T(G_2)\psi, T(G_3)\psi, \mathbf{K}, T(G_g)\psi\}$ и возьмем только те из них, которые линейно независимы. Они будут образовывать базис некоторого (вообще приводимого) представления $T^\#$ группы G . Разложим $T^\#$ на неприводимые, что означает просто переход к новому базису $\psi_k^{(\alpha)}$. Любую функцию старого базиса (в том числе и ψ) можно записать в виде разложения по базису $\psi_k^{(\alpha)}$:

$$\psi = \sum_\alpha \sum_{k=1}^{s_\alpha} \psi_k^{(\alpha)}.$$

Здесь $\psi_k^{(\alpha)}$ есть часть функции ψ , принадлежащая k -ой строке неприводимого представления $T^{(\alpha)}$. В силу (3.29) имеем:

$$\psi_k^{(\alpha)} = P_k^{(\alpha)}\psi.$$

Последнее соотношение позволяет явно выполнить разложение произвольной функции на части, принадлежащие разным строкам различных неприводимых представлений. Тем самым оправдывается название «проекционный оператор» для $P_k^{(\alpha)}$.

Проекционные операторы, согласно определению, содержат диагональные матричные элементы неприводимых представлений. Это может оказаться несколько неудобным, поскольку мы еще не сформулировали правил построения матриц неприводимых представлений, а установили только правила отыскания характеров. Можно, однако, преодолеть эту трудность, просуммировав соотношение (3.28) по k . Тогда получится

$$\sum_a \chi^{(\beta)*}(G_a)T(G_a)\varphi_i^{(\alpha)} = \frac{g}{s_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \varphi_i^{(\beta)}.$$

Это соотношение будет справедливым и для любой линейной комбинации функций $\varphi_i^{(\alpha)}$, т.е., для любой функции $\varphi^{(\alpha)}$, принадлежащей неприводимому представлению $T^{(\alpha)}$.

Определим новый проекционный оператор $P^{(\alpha)}$ через характеры неприводимого представления $T^{(\alpha)}$ следующим образом:

$$P^{(\beta)} = \frac{s_\alpha}{g} \sum_a \chi^{(\beta)*}(G_a)T(G_a).$$

Таким образом, мы получаем фундаментальное соотношение

$$P^{(\beta)}\varphi^{(\alpha)} = \delta_{\alpha\beta} \varphi^{(\beta)} \quad (3.30)$$

Поскольку, как упоминалось выше, любую функцию ψ можно разложить на функции, принадлежащие неприводимым представлениям группы, а именно

$$\psi = \sum_{\alpha} \psi^{(\alpha)} \quad (3.31)$$

то из (3.30) следует

$$\psi^{(\alpha)} = P^{(\alpha)} \psi.$$

Соотношения (3.31) можно использовать для явного построения матриц неприводимых представлений. Для заданной функции ψ мы можем определить функцию $\psi^{(\alpha)}$ с помощью проекционного оператора $P^{(\alpha)}$ (чтобы его использовать, надо знать только характеры представления $T^{(\alpha)}$). Применив затем к функции $\psi^{(\alpha)}$ преобразования группы симметрии, мы найдем g функций $\{\phi^{(\alpha)}, T(G_2)\psi^{\alpha}, \mathbf{K}, T(G_g)\psi^{\alpha}\}$, из которых s_{α} будут линейно независимыми; последние можно ортогонализировать и нормировать; они и образуют базис неприводимого представления $T^{(\alpha)}$.

Рассмотрим примеры. Возьмем функцию $\psi_1 = x^2$ и разложим ее с помощью $P^{(\alpha)}$ на компоненты, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы D_3 . Пользуясь таблицей характеров этой группы для трех неприводимых представлений $T^{(1)}, T^{(2)}, T^{(3)}$ и выражениями для $T(R_a)\psi_1$, находим

$$\begin{aligned} P^{(1)}x^2 &= \frac{1}{6}[1 + T(R_1) + T(R_2) + T(R_3) + T(R_4) + T(R_5)]x^2 = \\ &= \frac{1}{6}\left(x^2 + \frac{1}{2}x^2 + \frac{3}{2}y^2 + x^2 + \frac{1}{2}x^2 + \frac{3}{2}y^2\right) = \frac{1}{2}(x^2 + y^2), \\ P^{(2)}x^2 &= \frac{1}{6}[1 + T(R_1) + T(R_2) - T(R_3) - T(R_4) - T(R_5)]x^2 = \\ &= \frac{1}{6}\left(x^2 + \frac{1}{2}x^2 + \frac{3}{2}y^2 - x^2 - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2}x^2 - \frac{3}{2}y^2\right) = 0, \\ P^{(3)}x^2 &= \frac{2}{6}\left[2x^2 - T(R_1)x^2 - T(R_2)x^2\right] = \frac{1}{3}\left(2x^2 - \frac{1}{2}x^2 - \frac{3}{2}y^2\right) = \\ &= \frac{1}{2}(x^2 - y^2). \end{aligned}$$

Таким образом, можно написать $x^2 = \frac{1}{2}(x^2 + y^2) + \frac{1}{2}(x^2 - y^2)$, где первое слагаемое преобразуется по тождественному представлению $T^{(1)}$, а второе – по представлению $T^{(3)}$.

Оператор $P_i^{(\alpha)}$ можно использовать для проектирования не просто на двумерное представление $T^{(3)}$, а на необходимую строку i представления $T^{(3)}$. Для этого требуются уже не характеры, а матричные элементы представления $T^{(3)}$ (см. табл. 3.1). Имеем

$$\begin{aligned} P_1^{(3)}x^2 &= \frac{2}{6}\left[x^2 - \frac{1}{2}T(R_1)x^2 - \frac{1}{2}T(R_2)x^2 - T(R_3)x^2 + \frac{1}{2}T(R_4)x^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2}T(R_5)x^2\right] = \frac{1}{3}\left(x^2 - \frac{1}{4}x^2 - \frac{3}{4}y^2 - x^2 + \frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2\right) = 0, \\ P_2^{(3)}x^2 &= \frac{2}{6}\left[x^2 - \frac{1}{2}T(R_1)x^2 - \frac{1}{2}T(R_2)x^2 + T(R_3)x^2 - \frac{1}{2}T(R_4)x^2 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2}T(R_5)x^2\right] = \frac{1}{3}\left(x^2 - \frac{1}{4}x^2 - \frac{3}{4}y^2 + x^2 - \frac{1}{4}x^2 - \frac{3}{4}y^2\right) = \frac{1}{2}(x^2 - y^2). \end{aligned}$$

Таким образом, функция x^2 не содержит составляющих, преобразующихся по первой строке представления.

Иногда применяется так называемый обобщенный проекционный оператор, определяемый формулой

$$P_{ij}^{(\alpha)} = \frac{S_\alpha}{g} \sum_a T_{ij}^{(\alpha)*}(G_a) T(G_a).$$

Если зафиксировать j , то элементы $\phi_{ij}^{(\alpha)} = P_{ij}^{(\alpha)} \psi$ (ψ – произвольная функция) образуют базис неприводимого представления $T^{(\alpha)}$. Действительно, мы имеем

$$\begin{aligned} T(G_b) \phi_{ij}^{(\alpha)} &= T(G_b) \frac{S_\alpha}{g} \sum_a T_{ij}^{(\alpha)*}(G_a) T(G_a) \psi = \\ &= \frac{S_\alpha}{g} \sum_a T_{ij}^{(\alpha)*}(G_a) T(G_b G_a) \psi = \frac{S_\alpha}{g} \sum_c T_{ij}^{(\alpha)*}(G_b^{-1} G_c) T(G_c) \psi = \\ &= \frac{S_\alpha}{g} \sum_a \sum_k T_{ik}^{(\alpha)*}(G_b^{-1}) T_{kj}^{(\alpha)*}(G_c) T(G_c) \psi = \\ &= \sum_{k=1}^{S_\alpha} T_{ik}^{(\alpha)*}(G_b^{-1}) \frac{S_\alpha}{g} \sum_c T_{kj}^{(\alpha)*}(G_c) T(G_c) \psi = \\ &= \sum_{k=1}^{S_\alpha} T_{ik}^{(\alpha)*}(G_b^{-1}) \phi_{kj} = \sum_{k=1}^{S_\alpha} T_{ki}(G_b) \phi_{kj}. \end{aligned}$$

В качестве примера применения оператора $P_{ij}^{(\alpha)}$ найдем пару функций, преобразующихся по представлению $T^{(3)}$ группы D_3 :

$$\begin{aligned} P_{22}^{(3)} x^2 &\equiv P_2^{(3)} x^2 = \frac{1}{2} (x^2 - y^2), \\ P_{12}^{(3)} x^2 &= \frac{2}{6} \sum_a T_{12}^{(3)}(R_a) T(R_a) x^2 = \frac{1}{3} \left[-\frac{\sqrt{3}}{2} T(R_1) x^2 + \frac{\sqrt{3}}{2} T(R_2) x^2 - \right. \\ &\quad \left. -\frac{\sqrt{3}}{2} T(R_4) x^2 + \frac{\sqrt{3}}{2} T(R_5) x^2 \right] = \frac{1}{3} \left(\frac{3}{2} xy + \frac{3}{2} xy \right) = xy. \end{aligned}$$

Таким образом, две функции $f_1 = xy$, $f_2 = \frac{1}{2} (x^2 - y^2)$ преобразуются по представлению $T^{(3)}$. Вычислим, например, $T(R_1) f_1$. В соответствии с табл.3.1 результат должен быть равен $T(R_1) f_1 = -\frac{1}{2} f_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} f_2$, что доказывается непосредственной проверкой:

$$\begin{aligned} T(R_1) x_1' x_2' &= \left(-\frac{1}{2} x_1' + \frac{\sqrt{3}}{2} x_2' \right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} x_1' - \frac{1}{2} x_2' \right) = \\ &= -\frac{1}{2} x_1' x_2' + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} (x_1'^2 - x_2'^2); \quad (x_1 \equiv x, x_2 = y, \text{ штрихи опускаем}). \end{aligned}$$

Одной из важных областей применения проекционных операторов является нахождение так называемых нормальных (симметризованных) координат физической системы (молекулы, кристалла), которые кардинально упрощают решение задачи о колебаниях.

Глава 4. Композиция представлений и представления прямого произведения групп

§ 1. Прямое (кронекеровское) произведение матриц

Прямым (кронекеровским) произведением матриц A и B с размерностями $(m \times m)$ и $(n \times n)$ называют суперматрицу $A \times B$ порядка $n, (i, k)$ -й элемент которой есть матрица $a_{ik} B$ порядка m . Так, для прямого произведения двух матриц второго порядка имеем:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}B & a_{12}B \\ a_{21}B & a_{22}B \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} \end{pmatrix}.$$

Строки и столбцы матрицы $A \times B$ удобно характеризовать двумя индексами:

$$\{A \times B\}_{i\alpha, k\beta} = a_{ik} b_{\alpha\beta},$$

где $i, k = 1, 2, \dots, m$ и $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, n$.

Порядок прямого произведения матриц равен, очевидно, произведению порядков сомножителей. Очевидно также, что произведение диагональных матриц будет диагональной матрицей, а произведение единичных матриц – единичной матрицей.

Остановимся более подробно на других важных свойствах прямого произведения матриц.

1. Имеет место соотношение:

$$(A \times B)(C \times D) = AC \times BD.$$

Для его доказательства достаточно убедиться, что матричные элементы левой и правой частей совпадают. Действительно,

$$\begin{aligned} \{(A \times B)(C \times D)\}_{i\alpha, k\beta} &= \sum_{l, \delta} \{A \times B\}_{i\alpha, l\delta} \{C \times D\}_{l\delta, k\beta} = \\ &= \sum_{l, \delta} a_{il} b_{\alpha\delta} c_{lk} d_{\delta\beta}, \\ \{(AC)(BD)\}_{i\alpha, k\beta} &= \{A \times C\}_{ik} \{B \times D\}_{\alpha\beta} = \sum_l a_{il} c_{lk} \sum_{\delta} b_{\alpha\delta} d_{\delta\beta} = \\ &= \sum_{l, \delta} a_{il} c_{lk} b_{\alpha\delta} d_{\delta\beta}. \end{aligned}$$

2. Из унитарности матриц A и B следует унитарность матрицы $A \times B$. В самом деле, из первого свойства следует, что

$$(A \times B)^{-1} = A^{-1} \times B^{-1}.$$

Очевидно также, что

$$(A \times B)^+ = A^+ \times B^+.$$

Так как A и B унитарные, т.е., $A^+ = A^{-1}$, $B^+ = B^{-1}$, то

$$(A \times B)^+ = A^{-1} \times B^{-1} = (A \times B)^{-1},$$

что и доказывает унитарность $A \times B$.

Понятие прямого произведения матриц можно распространить также и на прямоугольные матрицы.

§ 2. Композиция представлений

По аналогии с определением прямого произведения двух матриц строится прямое произведение двух представлений $T^{(\alpha)}$ и $T^{(\beta)}$, обычно обозначаемое как $T^{(\alpha \times \beta)} = T^{(\alpha)} \times T^{(\beta)}$:

$$T_{ij,kl}^{(\alpha \times \beta)}(G_a) = T_{ik}^{(\alpha)}(G_a) T_{jl}^{(\beta)}(G_a).$$

Прямое произведение представлений также является представлением. Действительно,

$$\begin{aligned} & \left[T^{(\alpha \times \beta)}(G_a) T^{(\alpha \times \beta)}(G_b) \right]_{ij,kl} = \sum_{mn} T_{ij,mn}^{(\alpha \times \beta)}(G_a) T_{mn,kl}^{(\alpha \times \beta)}(G_b) = \\ & = \sum_{mn} T_{im}^{(\alpha)}(G_a) T_{jn}^{(\beta)}(G_a) T_{mk}^{(\alpha)}(G_b) T_{nl}^{(\beta)}(G_b) = T_{ik}^{(\alpha)}(G_a G_b) T_{jl}^{(\beta)}(G_a G_b) = \\ & = T_{ij,kl}^{(\alpha \times \beta)}(G_a G_b). \end{aligned}$$

Для данного элемента группы характер прямого произведения представлений $T^{(\alpha)}$ и $T^{(\beta)}$ равен произведению их характеров:

$$\begin{aligned} \chi^{(\alpha \times \beta)}(G_a) &= \sum_{ij} T_{ij,ij}^{(\alpha \times \beta)}(G_a) = \sum_{ij} T_{ii}^{(\alpha)}(G_a) T_{jj}^{(\beta)}(G_a) = \\ &= \chi^{(\alpha)}(G_a) \chi^{(\beta)}(G_a). \end{aligned}$$

Размерность прямого произведения представлений $T^{(\alpha \times \beta)}$ равна, очевидно, $s_\alpha s_\beta$. Вообще, $T^{(\alpha \times \beta)}$ является приводимым; разложение его на неприводимые представления осуществляется обычным образом:

$$T^{(\alpha \times \beta)} = \sum_{\gamma} m_{\gamma} T^{(\gamma)} \quad (4.1)$$

причем

$$m_{\gamma} = \frac{1}{g} \sum_p c_p \chi_p^{(\gamma)*} \chi_p^{(\alpha)} \chi_p^{(\beta)},$$

где c_p – число элементов в классе p .

Для примера рассмотрим прямое произведение $T^{(3)} \times T^{(3)}$ представлений для группы D^3 . Для трех классов этой группы $(C_1(E), C_2(R_1, R_2), G_3(R_3, R_4, R_5))$ характеры представления $T^{(3)}$ соответственно равны 2, -1, 0; поэтому $\chi^{(3 \times 3)} = (4, 1, 0)$. Другие два неприводимые представления, $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$, имеют характеры (1, 1, 1) и (1, 1, -1). Таким образом, для m_1, m_2, m_3 имеем $m_1 = m_2 = m_3 = 1$, т.е.,

$$T^{(3 \times 3)} = T^{(1)} \oplus T^{(2)} \oplus T^{(3)}.$$

Прямое произведение представлений обычно возникает с рассмотрением произведения функций. Если набор из s_α функций $\psi_i^{(\alpha)}$ преобразуется по представлению $T^{(\alpha)}$, а набор $\psi_k^{(\beta)}$ – по представлению $T^{(\beta)}$, а именно

$$T(G_a) \psi_i^{(\alpha)} = \sum_l T_{li}^{(\alpha)}(G_a) \psi_l^{(\alpha)}, \quad T(G_a) \psi_k^{(\beta)} = \sum_m T_{mk}^{(\beta)}(G_a) \psi_m^{(\beta)},$$

то

$$\begin{aligned} T(G_a) \psi_i^{(\alpha)} \psi_k^{(\beta)} &= \sum_{l,m} T_{li}^{(\alpha)}(G_a) T_{mk}^{(\beta)}(G_a) \psi_l^{(\alpha)} \psi_m^{(\beta)} = \\ &= \sum_{l,m} T_{lm,ik}^{(\alpha \times \beta)}(G_a) \{ \psi_l^{(\alpha)} \psi_m^{(\beta)} \}. \end{aligned}$$

Перемножаемые неприводимые представления могут, в частности, совпадать; в этом случае имеется два неприводимых набора функций $\psi_1, \psi_2, \mathbf{K}, \psi_s$ и $\phi_1, \phi_2, \mathbf{K}, \phi_s$, осуществляющих одно и тоже представление. Прямое произведение представления само на себя осуществляется s^2 функциями $\psi_i \phi_k$ и имеет характеры

$$(\chi \times \chi)(G_a) = [\chi(G_a)]^2.$$

Это приводимое представление можно разложить на два представления меньшей размерности (вообще говоря, еще приводимых). Первое из них осуществляется $s(s+1)/2$ функциями $\psi_i \phi_k + \psi_k \phi_i$ и называется симметричным произведением (его характеры обозначаются символом $[\chi^2(G_a)]$), второе $s(s-1)/2$ функциями $\psi_i \phi_k - \psi_k \phi_i$ ($i \neq k$) и называется антисимметричным произведением (его характеры обозначаются как $\{\chi^2\}(G_a)$). Количество функций в первом наборе, очевидно, на s больше, причем

$$s(s+1)/2 + s(s-1)/2 = s^2.$$

Рассмотрим, как преобразуются функции того и другого типов. Обозначив $\psi_i \phi_k + \psi_k \phi_i$ через ψ_{ik} , имеем

$$\begin{aligned} T(G_a)\psi_{ik} &= T(G_a)\psi_{ki} = T(G_a)\psi_i \phi_k + T(G_a)\psi_k \phi_i = \\ &= \sum_{l,m} T_{li} T_{mk} \psi_l \phi_m + \sum_{l,m} T_{mk} T_{li} \psi_m \phi_l = \sum_{l,m} T_{li} T_{mk} (\psi_l \phi_m + \psi_m \phi_l) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{l,m} 2 T_{li} T_{mk} (\psi_l \phi_m + \psi_m \phi_l) = \frac{1}{2} \sum_{l,m} (T_{li} T_{mk} + T_{mi} T_{lk}) \psi_{lm} \equiv \\ &\equiv \frac{1}{2} \sum_{l,m} D_{lm,ik} \psi_{lm}; \end{aligned}$$

последние два равенства написаны на основании того, что ψ_{lm} и ψ_{ml} – один и тот же объект (порядок индексов не имеет значения). Отсюда получаем

$$\begin{aligned} [\chi^2(G_a)] &= \frac{1}{2} \sum_{l,m} D_{lm,lm} = \frac{1}{2} \sum_{l,m} (T_{li} T_{mm} + T_{mi} T_{lm}) = \\ &= \frac{1}{2} \{ [\chi(G_a)]^2 + \chi(G^2) \}. \end{aligned}$$

Обозначив теперь $\psi_i \phi_k - \psi_k \phi_i$ через Φ_{ik} , аналогично получим

$$\begin{aligned} T(G_a)\Phi_{ik} &= T(G_a)(\psi_i \phi_k - \psi_k \phi_i) = \frac{1}{2} \sum_{l,m} (T_{li} T_{mk} - T_{mi} T_{lk}) \Phi_{lm} \equiv \\ &\equiv \frac{1}{2} \sum_{l,m} D_{lm,ik} \Phi_{lm}, \end{aligned}$$

откуда следует, что

$$\begin{aligned} \{\chi^2\}(G_a) &= \frac{1}{2} \sum_{l,m} D_{lm,lm} = \frac{1}{2} \sum_{l,m} (T_{li} T_{mm} - T_{mi} T_{lm}) = \\ &= \frac{1}{2} \{ [\chi(G_a)]^2 - \chi(G_a)^2 \}. \end{aligned}$$

§ 3. Коэффициенты Клебша-Гордана

Пусть набор из s_α функций $\varphi_k^{(\alpha)}$ преобразуется по представлению $T^{(\alpha)}$, а набор функций $\psi_l^{(\beta)}$ - по представлению $T^{(\beta)}$. Набор $s_\alpha s_\beta$ произведений функций $\{\varphi_k^{(\alpha)} \psi_l^{(\beta)}\}$ будет преобразовываться по прямому произведению представлений $T^{(\alpha \times \beta)}$:

$$\begin{aligned} T(G_a) \{\varphi_k^{(\alpha)} \psi_l^{(\beta)}\} &= \sum_i \sum_j T_{ik}^{(\alpha)}(G_a) T_{jl}^{(\beta)}(G_a) \{\varphi_i^{(\alpha)} \psi_j^{(\beta)}\} = \\ &= \sum_{ij} T_{ij,kl}^{(\alpha \times \beta)}(G_a) \{\varphi_i^{(\alpha)} \psi_j^{(\beta)}\}. \end{aligned}$$

Разложим прямое произведение $T^{(\alpha \times \beta)}$ на неприводимые:

$$T^{(\alpha \times \beta)} = \sum_{\gamma} m_{\gamma} T^{(\gamma)} \quad (4.2)$$

Можно выбрать линейные комбинации произведений $\{\varphi_i^{(\alpha)} \psi_j^{(\beta)}\}$,

$$\Psi_k^{(\gamma)t} = \sum_{ij} C(\alpha\beta\gamma t, ijk) \{\varphi_i^{(\alpha)} \psi_j^{(\beta)}\} \quad (4.3)$$

так, чтобы $\Psi_k^{(\gamma)t}$ преобразовывались по неприводимым представлениям $T^{(\gamma)}$. Индекс k относится к строкам представлений, а индекс t введен для того, чтобы различать функции с одинаковыми γ и k . Такие функции появляются, если целое число m_{γ} больше 1, т.е., если неприводимое представление $T^{(\gamma)}$ появляется в разложении (4.2) несколько раз. Коэффициенты $C(\alpha\beta\gamma t, ijk)$ называются коэффициентами Клебша-Гордана. Группы, для которых m_{γ} равны 0 или 1, называются легко приводимыми. Для таких групп (например, R_3) индекс t не нужен.

Если набор $\{\varphi_i^{(\alpha)} \psi_j^{(\beta)}\}$ ортонормирован, а коэффициенты Клебша-Гордана нормированы, т.е.,

$$\sum_{ij} |C(\alpha\beta\gamma t, ijk)|^2 = 1,$$

то набор функций $\Psi_k^{(\gamma)t}$ будет также ортонормирован. Преобразование (4.3) будет, таким образом, унитарным. Обратное преобразование запишется в виде

$$\{\varphi_i^{(\alpha)} \psi_j^{(\beta)}\} = \sum_{\gamma tk} C^*(\alpha\beta\gamma t, ijk) \Psi_k^{(\gamma)t} \quad (4.4)$$

причем, вследствие унитарности,

$$\begin{aligned} \sum_{ij} C^*(\alpha\beta\gamma t, ijk) C(\alpha\beta\gamma' t', tjk') &= \delta_{\gamma\gamma'}, \delta_{tt'}, \delta_{kk'}, \\ \sum_{\gamma tk} C^*(\alpha\beta\gamma t, ijk) C(\alpha\beta\gamma t, t'j'k') &= \delta_{ii'}, \delta_{jj'}. \end{aligned}$$

При рассмотрении свойств прямого произведения представлений молчаливо предполагалось, что функции ψ и φ не совпадают; если $\alpha \neq \beta$, это очевидно, но если $\alpha = \beta$, то считалось, что $\psi_i^{(\alpha)} \neq \varphi_j^{(\beta)}$. Случай совпадения ψ и φ следует рассматривать отдельно, поскольку набор s_α^2 произведений $\varphi_i^{(\alpha)} \varphi_j^{(\beta)}$ не является линейно независимым; например, $\varphi_i^{(\alpha)} \varphi_j^{(\beta)} - \varphi_j^{(\alpha)} \varphi_i^{(\beta)} = 0$, откуда следует, что и функции $\Psi_k^{(\gamma)t}$ нового базиса не

будут линейно – независимыми, а это значит, что при некоторых значениях $(\gamma)t$ все s_γ соответствующих базисных функций одновременно обратятся в нуль, или, иначе, в нуль обратятся все базисные функции некоторых представлений в сумме (4.1). Так, исчезнут представления, антисимметричные относительно обеих функций. В приведенном ранее примере произведения $T^{(3)} \times T^{(3)}$ выбор двух одинаковых базисных наборов приведет к тому, что базисные функции представления $T^{(2)}$ обратятся в нуль.

§ 4. Неприводимые наборы операторов

Рассмотрим преобразование $T(G_a)$ в некотором пространстве L , где G_a – элемент группы G . Пусть S – произвольный оператор в пространстве L ; трансформированный оператор S' по определению равен $S' = T(G_a)ST(G_a)^{-1}$. Функции неприводимого инвариантного пространства преобразуются, как уже говорилось ранее, «друг в друга», т.е., не выходя за его рамки. Аналогичным образом определяется «неприводимый набор операторов» $S_i^{(\alpha)}$:

$$S_i^{(\alpha)'} \equiv T(G_a)S_i^{(\alpha)}T(G_a)^{-1} = \sum_j T_{ji}^{(\alpha)}(G_a)S_j^{(\alpha)}.$$

Набор операторов $S_i^{(\alpha)}$ в этом соотношении называют преобразующимся по неприводимому представлению $T^{(\alpha)}$. Число операторов в таком наборе равно размерности s_α представления $T^{(\alpha)}$. В частности, скалярный оператор, для которого $S' = S$, будет преобразовываться, очевидно, по ij – строке прямого произведения представлений $T^{(\alpha \times \beta)}$.

В квантовой механике операторы типа $S_i^{(\alpha)}$ используются для описания физических наблюдаемых величин; их трансформационные свойства непосредственно приводят к правилам отбора в процессах квантовых переходов.

Для иллюстрации понятия неприводимого набора операторов рассмотрим операторы $\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z$ в векторном пространстве непрерывных функций. В качестве группы G возьмем вращения R (непрерывная группа). Пусть $T(R)$ – оператор, определяемый соотношением

$$T(R)\varphi(x', y', z') = \varphi(x, y, z),$$

или, в других обозначениях,

$$T(R)\varphi(x'_1, x'_2, x'_3) = \varphi(x_1, x_2, x_3),$$

здесь $x'_i = Rx_i$.

Пусть, далее, $S_1 = \partial/\partial x'_1$ и т.д. – операторы, действующие на функции от x'_1, x'_2, x'_3 ; так

$$S_1\varphi = \frac{\partial}{\partial x'_1}\varphi(x'_1, x'_2, x'_3) = \phi(x'_1, x'_2, x'_3).$$

Подействуем оператором T на ϕ :

$$T(R)\phi(x'_1, x'_2, x'_3) = \phi(x_1, x_2, x_3).$$

Спрашивается, под действием какого оператора $S'_1\varphi(x_1, x_2, x_3)$ переходит в $\phi(x_1, x_2, x_3)$? Вопрос можно пояснить следующей схемой: переход из «точки» $\varphi(x'_1, x'_2, x'_3)$ в «точку» $\phi(x_1, x_2, x_3)$ можно осуществить двумя способами (показано стрелками):

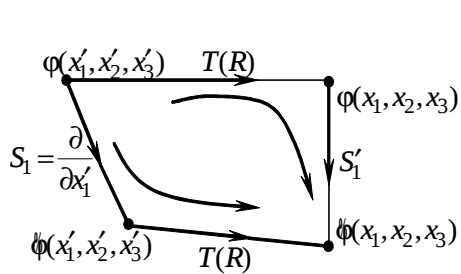


Рис.4.1.

$$S_1' T \phi(x_1', x_2', x_3') = TS_1 \phi(x_1', x_2', x_3');$$

отсюда

$$S_1' T = TS_1,$$

т.е., S_1' (а также S_2', S_3') являются трансформированными операторами:

$$S_1' = TS_1 T^{-1}.$$

Оператор S_1' можно записать, очевидно, и так:

$S_1' = \partial / \partial x_1'$. Учитывая, что x_i и x_i' связаны

соотношением

$$x_i' = \sum_k R_{ik} x_k,$$

для S_1' получаем:

$$S_1' = \frac{\partial}{\partial x_1'} = \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i'} \frac{\partial x_i'}{\partial x_1} = \sum_i R_{i1} S_i;$$

Таким образом,

$$T(R) S_j T^{-1}(R) = \sum_i R_{ij} S_i,$$

т.е., операторы S_i образуют неприводимый набор. Последнее, естественно, справедливо, если вращения R образуют группу всевозможных вращений $\mathfrak{R}_3$. Если же R образуют, скажем, только группу D_3 , то набор S_i уже не будет неприводимым; он разобьется на два набора: $\partial / \partial x_1, \partial / \partial x_2$ – преобразующийся по неприводимому представлению $T^{(3)}$ и $\partial / \partial x_3$ – по представлению $T^{(2)}$ (штрихи опущены).

Другой пример неприводимого набора – операторы умножения на функцию; так, x и y образуют неприводимый набор, преобразующийся по представлению $T^{(3)}$ группы D_3 .

§ 5. Теорема Вигнера-Эккарта

Пусть $T(G_a)$ – преобразование в некотором пространстве $L(G_a \in G), \phi_j^{(\beta)}$, ϕ_j – базисные функции, преобразующиеся по неприводимому представлению $T^{(\beta)}(G_a)$, а $S_i^{(\alpha)}$ – неприводимый набор операторов, преобразующихся по неприводимому представлению $T^{(\alpha)}(G_a)$. Расчет матричных элементов оператора $S_i^{(\alpha)}$ между базисными функциями $\phi_j^{(\beta)}$ и $\phi_k^{(\gamma)}$, $(\phi_k^{(\gamma)}, S_i^{(\alpha)}, \phi_j^{(\beta)})$, представляет центральную задачу, возникающую в квантовой механике. Эти матричные элементы определяются шестью индексами $(\alpha, \beta, \gamma; i, j, k)$.

Объем работы, связанный с их вычислением, сильно сокращается при учете симметрии. Здесь мы получим выражение для матричных элементов, абстрагируясь от конкретной физической задачи и принимая во внимание только требования симметрии. Это выражение и будет носить название теоремы Вигнера-Эккарта.

Введем обозначение

$$\psi_{ij} = S_i^{(\alpha)} \phi_j^{(\beta)}.$$

Эти $s_{\alpha\beta}$ функций преобразуются по прямому произведению $T^{(\alpha\beta)}$.

Действительно,

$$\begin{aligned}
T(G_a)\psi_{ij} &= T(G_a)S_i^{(\alpha)}T(G_a)^{-1}T(G_a)\varphi_j^{(\beta)} = \\
&= \sum_{km} T_{ki}^{(\alpha)}(G_a)T_{mj}^{(\beta)}(G_a)S_k^{(\alpha)}\varphi_m^{(\beta)} = \sum_{km} T_{km,ij}^{(\alpha \times \beta)}(G_a)\psi_{km}.
\end{aligned}$$

Вследствие этого ψ_{ij} можно разложить на неприводимые компоненты (4.4):

$$\psi_{ij} = \sum_{\gamma tk'} C^*(\alpha\beta\gamma t, ijk') \Phi_k^{(\gamma)t}.$$

Таким образом, для матричного элемента $(\varphi_k^{(\gamma)}, S_i^{(\alpha)}\varphi_j^{(\beta)})$ получаем

$$\begin{aligned}
(\varphi_k^{(\gamma)}, S_i^{(\alpha)}\varphi_j^{(\beta)}) &= (\varphi_k^{(\gamma)}, \psi_{ij}) = \sum_{\gamma tk'} c^*(\alpha\beta\gamma t, ijk') (\varphi_k^{(\gamma)}, \psi_k^{(\gamma)t}) = \\
&= \sum_t c^*(\alpha\beta\gamma t, ijk) (\varphi_k^{(\gamma)}, \Phi_k^{(\gamma)t}).
\end{aligned}$$

Коэффициенты Клебша-Гордана $c(\alpha\beta\gamma, ijk)$ известны (для них составлены таблицы); скалярное произведение $(\varphi_k^{(\gamma)}, \Psi_k^{(\gamma)t})$ не зависит от k , оно не зависит также от i и j . Далее, если неприводимое представление $T^{(\gamma)}$ не содержится в разложении произведения $T^{(\alpha \times \beta)}$, то матричный элемент оператора $S_i^{(\alpha)}$ будет равен нулю; последний факт устанавливается с помощью формулы для m_γ (4.1). Для «легко приводимых» групп (по t не нужно суммировать) вычисление матричного элемента $(\varphi_k^{(\gamma)}, S_i^{(\alpha)}\varphi_j^{(\beta)})$ сводится к вычислению только одной величины $(\varphi_k^{(\gamma)}, \Psi_k^{(\gamma)t})$ (при этом k – любое, а t – имеет одно значение, т.е., его можно опустить). Ввиду этого вводится обозначение:

$$(\varphi_k^{(\gamma)}, \Psi_k^{(\gamma)t}) = \langle \varphi^{(\gamma)} \| S^{(\alpha)} \| \varphi^{(\beta)} \rangle_t.$$

В этих обозначениях выражение для матричного элемента принимает вид:

$$(\varphi_k^{(\gamma)}, S_i^{(\alpha)}\varphi_j^{(\beta)}) = \sum_t C^*(\alpha\beta\gamma t, ijk) \langle \varphi^{(\gamma)} \| S^{(\alpha)} \| \varphi^{(\beta)} \rangle_t. \quad (4.5)$$

Полученная формула и называется теоремой Вигнера-Эккарта; константы $\langle \varphi^{(\gamma)} \| S^{(\alpha)} \| \varphi^{(\beta)} \rangle_t$ называются приведенными матричными элементами (только они и подлежат вычислению).

В частном случае, когда S инвариантный оператор, представление α является тождественным, при этом $C(\alpha\beta\gamma t, ijk) = \delta_{\beta\gamma} \delta_{ik}$ (индекс t не нужен). Равенство (4.5) приобретает вид

$$(\varphi_k^{(\gamma)}, S\varphi_j^{(\beta)}) = \langle \varphi^{(\beta)} \| S \| \varphi^{(\beta)} \rangle \delta_{\beta\gamma} \delta_{jk}.$$

Это означает, что у инвариантного оператора все матричные элементы, соответствующие переходу от одного неприводимого представления к другому, равны нулю, а блоки, соответствующие одному представлению, диагональны, причем диагональные матричные элементы равны между собой, т.е., внутри одного представления, инвариантный оператор с точностью до постоянного множителя равен единичному, а между двумя представлениями обращается в нуль. Этот результат можно рассматривать просто как следствие леммы Шура.

С физической точки зрения значение теоремы Вигнера-Эккарта чрезвычайно велико. В квантовой механике диагональные матричные элементы некоего оператора – это средние значения соответствующих наблюдаемых величин, а недиагональные матричные

элементы равны вероятностям перехода из одного состояния в другое. Теорема Вигнера-Экарта на основании только симметрии позволяет заключить, какие именно матричные элементы обращаются в нуль и как соотносятся между собой другие матричные элементы.

§ 6. Представления прямого произведения групп

Пусть группа K является прямым произведением подгрупп G и H : $K = G \times H$. Все неприводимые представления группы K могут быть построены по заданным неприводимым представлениям групп G и H . Действительно, пусть $T^{(\alpha)}(G_a)$ и $U^{(\beta)}(H_b)$ матрицы неприводимых представлений групп G и H , соответственно. Легко показать, что матрицы прямого произведения матриц $T^{(\alpha)}(G_a)$ и $U^{(\beta)}(H_b)$, определяемые как

$$T^{(\alpha \times \beta)}(G_a H_b) = T^{(\alpha)}(G_a) \otimes T^{(\beta)}(H_b),$$

являются матрицами неприводимых представлений группы K . То, что матрицы $T^{(\alpha \times \beta)}(G_a H_b)$ образуют представление, видно из следующих соотношений:

$$\begin{aligned} T^{(\alpha \times \beta)}((G_a H_b)(G_c H_d)) &= T^{(\alpha \times \beta)}((G_a G_c)(H_b H_d)) = \\ &= T^{(\alpha)}(G_a G_c) \otimes T^{(\beta)}(H_b H_d) = \\ &= T^{(\alpha)}(G_a) T^{(\alpha)}(G_c) \otimes T^{(\beta)}(H_b) T^{(\beta)}(H_d) = \\ &= (T^{(\alpha)}(G_a) \otimes T^{(\beta)}(H_b)) (T^{(\alpha)}(G_c) \otimes T^{(\beta)}(H_d)) = \\ &= T^{(\alpha \times \beta)}(G_a H_b) T^{(\alpha \times \beta)}(G_c H_d). \end{aligned}$$

Для доказательства того, что матрицы $T^{(\alpha \times \beta)}(G_a H_b)$ образуют неприводимое представление, можно воспользоваться критерием неприводимости.

Характеры $T^{(\alpha \times \beta)}(G_a H_b)$ определяются как

$$\chi^{(\alpha \times \beta)}(G_a H_b) = \sum_{ij} T_{ij,ij}^{(\alpha \times \beta)}(G_c H_d),$$

откуда следует, что

$$\chi^{(\alpha \times \beta)}(G_a H_b) = \chi^{(\alpha)}(G_a) \chi^{(\beta)}(H_b).$$

Таким образом, характеры представления $T^{(\alpha \times \beta)}$ равны произведению характеров перемножаемых представлений.

Для суммы квадратов модулей характеров представления $T^{(\alpha \times \beta)}$ имеем:

$$\sum_{ab} |\chi^{(\alpha \times \beta)}(G_a H_b)|^2 = \sum_a |\chi^{(\alpha)}(G_a)|^2 \sum_b |\chi^{(\beta)}(H_b)|^2 = gh.$$

На основании критерия неприводимости отсюда следует, что $T^{(\alpha \times \beta)}(G_a H_b)$ является неприводимым представлением.

Для суммы квадратов размерностей представлений $T^{(\alpha \times \beta)}(G_a H_b)$ имеем:

$$\sum_{\alpha, \beta} (s_\alpha s_\beta)^2 = \sum_\alpha s_\alpha^2 \sum_\beta s_\beta^2 = gh.$$

Это говорит о том, что представлениями прямых произведений $T^{(\alpha \times \beta)}$ исчерпываются все неприводимые представления группы $G \times H$, если α и β пробегает все неприводимые представления групп G и H .

Глава 5. Нормальные колебания молекул

§ 1. Общие положения. Нормальные координаты

В данной главе мы рассмотрим применение теории групп к изучению колебаний атомов, составляющих молекулу, относительно их равновесных положений. При этом атомы считаются точечными частицами, а потенциальная энергия, определяющая их движение, – квадратичной функцией их смещений из положения равновесия. Равновесная конфигурация атомов несложных молекул обычно имеет симметрию, характеризующуюся какой-либо точечной группой (о симметрии сложных молекул типа полимерных, естественно, говорить не приходится). Операции симметрии, являющиеся вращениями и отражениями, не изменяют, очевидно, потенциальную энергию, иными словами, потенциальная энергия инвариантна относительно групповых операций. Важнейшими понятиями теории колебаний молекул являются нормальные колебания и моды, с определения которых и с рассмотрения их основных свойств мы и начнем изучение колебаний молекул.

Пусть молекула, содержащая N атомов, имеет минимальную потенциальную энергию, когда атомы находятся в положении равновесия. При смещениях атомов потенциальная энергия увеличивается и, если смещения малы, ее можно разложить в ряд по степеням смещений отдельных атомов. Для определения смещения отдельного атома требуется задать три его компоненты в трех взаимно перпендикулярных направлениях x, y, z ; следовательно, для всей молекулы нужно задать $3N$ компонент. Обозначим их через $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$, где q_1, q_2, q_3 – компоненты смещения первого атома, q_4, q_5, q_6 – второго и т.д. При разложении потенциальной энергии в ряд Тейлора по q_i линейные члены должны исчезнуть, так как смещения q_i измеряются от равновесных положений:

$$U = U_0 + \sum_{i,j} \frac{1}{2} B_{ij} q_i q_j + \dots, \quad (5.1)$$

где $B_{ij} = \partial^2 U / \partial q_i \partial q_j$, а U_0 – потенциальная энергия в отсутствие смещений (ее можно положить равной нулю). Мы будем использовать U в виде (5.1), где члены более высокого порядка, чем квадратичные, отбрасываются; это так называемое гармоническое приближение для описания колебаний.

Таким образом, функция Гамильтона молекулы в гармоническом приближении имеет вид:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} M_i \dot{q}_i^2 + \sum_{i,j=1}^{3N} \frac{1}{2} B_{ij} q_i q_j,$$

где M_i – масса частицы, связанная с компонентой смещения q_i . Член, соответствующий кинетической энергии, имеет простую форму суммы квадратов скоростей $\dot{q}_i$, тогда как в выражение для потенциальной энергии входят перекрестные члены $q_i q_j$. Решение задачи значительно упрощается, если ввести новые координаты Q_k путем преобразования

$$q_i = \sum_k A_{ik} Q_k, \quad (5.2)$$

которое выбирается так, чтобы перекрестные члены отсутствовали в выражениях для T и U , т.е., чтобы они имели вид:

$$T = \frac{1}{2} \sum_k \dot{Q}_k^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k^2 Q_k^2.$$

Это преобразование находится в два приема. Сначала вводят взвешенные координаты $\alpha_i = (M_i)^{1/2} q_i$ такие, что выражение кинетической энергии приобретает вид $T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{\alpha}_i^2$.

Тогда потенциальную энергию можно записать в виде:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} D_{ij} \alpha_i \alpha_j, \quad (5.3)$$

$$D_{ij} \equiv \frac{B_{ij}}{(M_i M_j)^{1/2}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j}.$$

Заменяем теперь в выражениях для U и T α_i на некоторые новые координаты Q_k по формуле

$$\alpha_i = \sum_k a_{ik} Q_k,$$

где $a_{ik} = (M_i)^{1/2} A_{ik}$. Имеем:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} D_{ij} \alpha_i \alpha_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} D_{ij} a_{ik} a_{jl} Q_k Q_l.$$

Возьмем в качестве a_{jk} ($j=1,2,\mathbf{K},3N$) собственные векторы $3N \times 3N$ – матрицы D_{ij} ; соответствующие собственные значения обозначим как ω_k^2 ($k=1,2,\mathbf{K},3N$):

$$\sum_j D_{ij} a_{jk} = \omega_k^2 a_{ik}.$$

Поскольку матрица D_{ij} симметрична, ее собственные векторы взаимно ортогональны и их можно нормировать в соответствии с равенством

$$\sum_i a_{ik} a_{il} = \delta_{kl}.$$

Выражения для U и T приобретают, соответственно, требуемый вид:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,k,l} \omega_k^2 a_{ik} a_{il} Q_k Q_l = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k^2 Q_k^2, \quad (5.4)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \alpha_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i,k,l} a_{ik} a_{il} \dot{Q}_k \dot{Q}_l = \frac{1}{2} \sum_k \dot{Q}_k^2. \quad (5.5)$$

Координаты Q_k носят название нормальных.

Классические уравнения движения в форме Лагранжа имеют вид:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_k} \right) = \frac{\partial L}{\partial Q_k}, \quad (5.6)$$

где $L=T-V$. Взяв T и V в виде (5.4), (5.5), из (5.6) получим $\ddot{Q}_k = -\omega_k^2 Q_k$. Это означает, что нормальные координаты являются независимыми и каждой из них соответствуют колебания гармонического осциллятора вида

$$Q_k = C_k \cos(\omega_k t + \varepsilon_k).$$

Исходные координаты даются формулой

$$q_i = \sum_k A_{ik} c_k \cos(\omega_k t + \varepsilon_k),$$

где $6N$ констант c_k и ε_k даются начальными условиями.

Нормальной модой называют такое колебание, при котором только одна нормальная координата Q_p отлична от нуля. Для этой моды имеем

$$q_i (p\text{-я мода}) = A_{ip} C_p \cos(\omega_p t + \varepsilon_p),$$

т.е., все смещения q_i изменяются с одинаковой частотой ω_p ; их отношения определяются величинами A_{ip} , которые, если не считать массовых множителей M_i , есть компоненты собственного вектора матрицы D_{ij} , соответствующие собственному значению ω_p^2 . В общем случае колебательные смещения q_i являются суперпозицией всех нормальных мод.

§ 2. Нормальные смещения и моды

Вместо координат q_i удобно опять ввести взвешенные координаты $\alpha_i = q_i M_i^{1/2}$ (M_i – масса i -го атома) и рассматривать последние как проекции некоего вектора смещения $\dot{\mathbf{q}}$ в $3N$ -мерном пространстве с ортами

$$\begin{aligned}\mathbf{e}_1 &= (1, 0, 0, \mathbf{K}), \\ \mathbf{e}_2 &= (0, 1, 0, \mathbf{K}), \\ \mathbf{e}_{3N} &= (0, 0, \mathbf{K}, 1).\end{aligned}$$

Орт $\mathbf{e}_j$ представляет собою смещение, при котором все координаты, кроме α_i , равны нулю, а $\alpha_j = 1$, т.е., $q_j = M_j^{-1/2}$. Таким образом,

$$\dot{\mathbf{q}} = \sum_{i=1}^{3N} \alpha_i \mathbf{e}_i.$$

Скалярное произведение двух смещений $\dot{\mathbf{q}}$ и $\dot{\mathbf{q}}'$ записывается в обычном виде

$$(\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{q}}') = \sum_{i=1}^{3N} \alpha_i \alpha'_i,$$

в частности, $(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = \delta_{ij}$.

Определим в этом пространстве оператор (назовем его оператором потенциальной энергии) D равенством

$$D\mathbf{e}_j = \sum_i D_{ij} \mathbf{e}_i,$$

где D_{ij} – коэффициенты из (5.3). Потенциальная энергия U для смещения $\dot{\mathbf{q}}$ запишется, очевидно, в виде

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} D_{ij} \alpha_i \alpha_j = \frac{1}{2} \sum_i \alpha_i \cdot \sum_j D_{ij} \alpha_j = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{q}}, D\dot{\mathbf{q}}).$$

В базисе $\mathbf{e}_i (i=1, 2, \mathbf{K}, 3N)$ смещение $\dot{\mathbf{q}}$ характеризуется координатами α_i , но это же смещение можно, как мы видели, характеризовать и координатами Q_i (естественно, в другом базисе). Орты этого другого базиса обозначим их через $\dot{\mathbf{U}}_p$ связаны с базисом $\mathbf{e}_i (i=1, 2, \mathbf{K}, 3N)$ соотношением

$$\dot{\mathbf{U}}_p = \sum_i A_{ip} M_i^{1/2} \mathbf{e}_i \equiv \sum_i a_{ip} \mathbf{e}_i.$$

Орты $\dot{\mathbf{U}}_p$ называют нормальными смещениями. Они обладают, очевидно, свойством ортогональности:

$$(\dot{\mathbf{U}}_p, \dot{\mathbf{U}}_{p'}) = \sum_{ij} a_{ip} a_{ip'} (\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = \sum_i a_{ip} a_{ip'} = \delta_{pp'}.$$

Смещение $\dot{\mathbf{q}}$ может быть записано в виде:

$$\dot{\mathbf{q}} = \sum_k Q_k \dot{\mathbf{u}}_k.$$

Наиболее важное свойство нормальных смещений $\dot{\mathbf{u}}_p$ заключается в том, что они являются собственными векторами оператора D . Действительно,

$$D\dot{\mathbf{u}}_p = \sum_{ij} a_{ip} D_{ji} \dot{\mathbf{e}}_j = \sum_j \omega_p^2 a_{jp} \dot{\mathbf{e}}_j = \omega_p^2 \dot{\mathbf{u}}_p.$$

Операция симметрии G_a , действуя на молекулу, преобразует смещение $\dot{\mathbf{q}}$ в новое смещение $\dot{\mathbf{q}}'$. В частности, каждый базисный вектор $\dot{\mathbf{e}}_i$ переводится в новый вектор $\dot{\mathbf{e}}'_i$, и мы определим преобразования $T(G_a)$, индуцированные в $3N$ -мерном пространстве операцией симметрии G_a , соотношением

$$\dot{\mathbf{e}}'_i = T(G_a) \dot{\mathbf{e}}_i = \sum_j T_{ji}(G_a) \dot{\mathbf{e}}_j. \quad (5.7)$$

Для произвольного вектора $\dot{\mathbf{q}}$, обозначив $\dot{\mathbf{q}}' = T(G_a) \dot{\mathbf{q}}$, имеем:

$$(\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{q}}') = (\dot{\mathbf{q}}, T \dot{\mathbf{q}}),$$

так что преобразование $T(G_a)$ является действительным и унитарным, т.е., ортогональным. Поскольку же потенциальная энергия при действии операций симметрии не изменяется, оператор D инвариантен относительно преобразований $T(G_a)$, т.е.,

$$D = T^{-1} D T.$$

Действительно,

$$U = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{q}}, D \dot{\mathbf{q}}) = \frac{1}{2} (T \dot{\mathbf{q}}, D T \dot{\mathbf{q}}) = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{q}}, T^+ D T \dot{\mathbf{q}}) = (\dot{\mathbf{q}}, T^{-1} D T \dot{\mathbf{q}}).$$

Если $\dot{\mathbf{u}}_p$ - нормальное смещение с частотой ω_p , то $\dot{\mathbf{u}}'_p = T(G_a) \dot{\mathbf{u}}_p$ тоже есть нормальное смещение с частотой ω_p , так как

$$D \dot{\mathbf{u}}'_p = D T(G_a) \dot{\mathbf{u}}_p = T(G_a) D \dot{\mathbf{u}}_p = \omega_p^2 \dot{\mathbf{u}}'_p.$$

Следовательно, набор нормальных смещений образует базис представления группы симметрии G . В отсутствие случайного вырождения каждой частоте можно приписать индекс некоторого неприводимого представления $T^{(\alpha)}$ группы G , и ей будет соответствовать s_α линейно-независимых нормальных мод. Общее число нормальных мод равно $3N$. Вычисляя характер $3N$ -мерного представления всех смещений с использованием любого подходящего базиса и разлагая его на неприводимые, можно классифицировать все нормальные моды молекулы.

Согласно формуле (5.7), $3N$ -мерное пространство всех возможных смещений образует представление группы симметрии G . Обозначим это представление через $T^{(3N)}$. Выше было указано, что нормальные смещения с одинаковой частотой образуют базис неприводимого представления $T^{(\alpha)}$ группы G . Но так как $3N$ -мерное пространство всех смещений распадается на сумму подпространств, соответствующих различным частотам, классификацию нормальных колебаний можно произвести, разлагая представление $T^{(3N)}$ на его неприводимые компоненты:

$$T^{(3N)} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} T^{(\alpha)} \quad (5.8)$$

Если при некотором значении α коэффициент $m_{\alpha} > 1$, то будет существовать m_{α} различных частот с одинаковым индексом α .

Разложение (5.8) легко осуществимо, если мы сможем найти характеры $\chi_p^{(3N)}$ представления $T^{(3N)}$ для каждого из классов c_p группы G , при этом m_{α} находится по формуле

$$m_{\alpha} = \frac{1}{g} \sum_p c_p \chi_p^{(3N)} \chi_p^{(\alpha)*}. \quad (5.9)$$

Чтобы найти характеры $\chi_p^{(3N)}$, напомним равенство (5.7) в более развернутой форме, обозначив базисные векторы $\mathbf{e}_i$ символами $\mathbf{e}_{ti}$, где t означает номер атома ($t=1,2,\dots,N$), а i — их декартовы координаты ($i=x, y, z$):

$$T(G_a) \mathbf{e}_{ti} = \sum_{t',i'} T_{t'i',ti}^{(3N)}(G_a) \mathbf{e}_{t'i'}.$$

Для любого элемента G_a в классе C_p характер равен

$$\chi_p^{(3N)} = \chi^{(3N)}(G_a) = \sum_{t,i} T_{ti,ti}^{(3N)}(G_a) \quad (5.10)$$

Однако, вклады в $\chi^{(3N)}$ дают лишь те атомы t , которые остаются неподвижными при действии операции G_a , так как если G_a переводит атом t в t' , то диагональный элемент $T_{ti,ti}^{(3N)}$ в равенстве (5.10) равен нулю. Вклад в характер $\chi_p^{(3N)}$ отдельного атома t , который остается неподвижным при действии G_a , равен $\sum_i T_{ti,ti}^{(3N)}(G_a)$, но это есть просто характер

вращения (собственного или несобственного) трехмерного вектора относительно фиксированной точки. Если G_a есть собственное вращение $R(\theta)$ на угол θ , то его характер равен $2\cos\theta + 1$, и, если $N_{R(\theta)}$ есть число атомов, остающихся неподвижными при действии $R(\theta)$, то общее выражение для характера приобретает вид

$$\chi^{(3N)}(R(\theta)) = N_{R(\theta)}(2\cos\theta + 1).$$

В случае несобственного вращения $S(\theta)$, которое можно представить $R(\theta)$ с последующим отражением σ_h в плоскости, перпендикулярной оси $R(\theta)$, характер определяется как

$$\chi^{(3N)}(S(\theta)) = N_{S(\theta)}(2\cos\theta - 1),$$

где $N_{S(\theta)}$ — число атомов, остающихся неподвижными при действии оператора $S(\theta)$. В самом деле, рассмотрим несобственные вращения вокруг оси z . Легко показать, что в базисе декартовых координат матрица несобственного вращения имеет вид

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

где -1 появляется вследствие отражения σ_h . Характер этой операции равен следу $2\cos\theta - 1$ данной матрицы.

Найдя $\chi^{(3N)}$, мы можем теперь по формуле (5.9) вычислить коэффициенты m_{α} в формуле (5.8). Но сначала следует для удобства вычесть из $\chi^{(3N)}$ вклад шести нормальных мод с нулевой частотой, которые не являются колебаниями и соответствуют трансляциям и поворотам молекулы в целом, без относительного движения атомов. При таких «колебаниях» молекула перемещается как жесткое тело и в качестве трансляционных составляющих можно выбрать смещения x, y, z вдоль осей декартовых координат. При вращениях они, очевидно, преобразуются в соответствии с векторным представлением и имеют характеры

$$\chi_{\text{трансл}}(R(\theta)) = 2\cos\theta + 1,$$

$$\chi_{\text{трансл}}(S(\theta)) = 2\cos\theta - 1.$$

Три вращательные моды преобразуются подобно аксиальному вектору (псевдовектору) и, как нетрудно показать, соответствующие им характеры равны

$$\chi_{\text{вращ}}(R(\theta)) = 2 \cos \theta + 1,$$

$$\chi_{\text{вращ}}(S(\theta)) = -2 \cos \theta + 1.$$

Таким образом, характеры для оставшихся (колебательных) мод с ненулевой частотой, согласно формуле $\chi_{\text{кол}} = \chi^{3N} - \chi_{\text{трансл}} - \chi_{\text{вращ}}$, имеем

$$\left. \begin{aligned} \chi_{\text{кол}}(R(\theta)) &= (N_{R(\theta)} - 2)(2 \cos \theta + 1), \\ \chi_{\text{кол}}(S(\theta)) &= N_{S(\theta)}(2 \cos \theta - 1). \end{aligned} \right\} \quad (5.11)$$

Перейдем к конкретным примерам классификации нормальных колебаний молекул.

1. Молекула воды. Молекула воды H_2O имеет, геометрию, показанную на рис.5.1., и группу симметрии C_{2v} . Величина «валентного угла» 2ϕ не существенна в вопросе симметрии, но известно, что он составляет около 105° . Группа C_{2v} имеет четыре элемента симметрии: единичный E , двойную ось вращения C_2 , лежащую в плоскости молекулы и проходящую через атом кислорода, отражение в плоскости молекулы σ_v и отражение σ'_v в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы и проходящей по биссектрисе валентного угла. Каждый элемент сам по себе

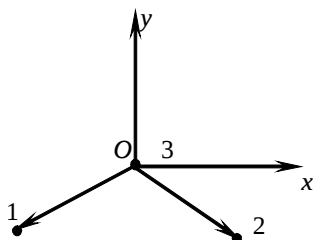


Рис.5.1.

образует класс. По формуле (5.11) можно вычислить характеры

$$E(\theta=0, N_E=3), \quad \chi_{\text{кол}}(E)=3;$$

$$C_2(\theta=180^\circ, N_{C_2}=1), \quad \chi_{\text{кол}}(C_2)=1;$$

$$\sigma_v(\theta=0, N_{\sigma_v}=3), \quad \chi_{\text{кол}}(\sigma_v)=3;$$

$$\sigma'_v(\theta=0, N_{\sigma'_v}=1), \quad \chi_{\text{кол}}(\sigma'_v)=1.$$

Таблица 5.1

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
$\chi_{\text{кол}}$	3	1	3	1
	$2A_1 \oplus B_1$			

Эти характеры неприводимых представлений собраны в табл.5.1. Легко убедиться, что полное представление с характерами $\chi_{\text{кол}}$ разлагается на два представления A_1 и одно — B_1 , т.е., имеются две невырожденные моды, преобразующиеся по неприводимому представлению A_1 , и одна невырожденная мода, преобразующаяся по представлению B_1 .

2. Молекула аммиака. Молекула аммиака неплоская: три атома водорода образуют равностороннее основание тетраэдра (рис.5.2).

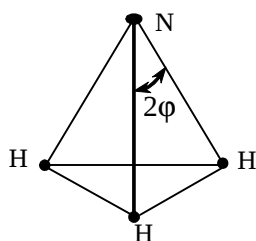


Рис.5.2.

Группа симметрии молекулы – C_{3v} . Как и в предыдущем случае, величина валентного угла 2φ , равная приблизительно 180° , в вопросах симметрии не важна. Плоскость трех атомов Н удобно считать «горизонтальной». Шесть элементов группы распадаются на три класса: E , два поворота вокруг тройной «вертикальной» оси, проходящей через атом азота N , и отражения в трех вертикальных плоскостях, содержащих атом N и один из атомов Н. Согласно формуле (5.11) характеры полного представления таковы:

$$E (\theta = 0, N_E = 4), \quad \chi_{\text{кол}}(E) = 6;$$

$$C_3 (\theta = 120^\circ, N_{C_3} = 1), \chi_{\text{кол}}(C_3) = 0;$$

$$\sigma_v (\theta = 0, N_{\sigma_v} = 2), \quad \chi_{\text{кол}}(\sigma_v) = 2.$$

Таблица 5.2

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$\chi_{\text{кол}}$	6	0	2
	$2A_1 \oplus B_1$		

Из табл.5.2 можно найти, что имеются две моды A_1 и две двукратно вырожденные моды E – всего четыре разные частоты для шести нормальных колебаний. Обозначение E , общепринятое для двумерных представлений, не следует путать с обозначением E символа единичного элемента.

3. Молекула озона O_3 . Группа симметрии D_3 . Результаты собраны в табл.5.3.

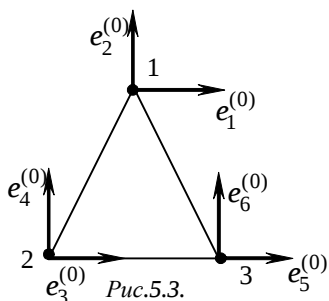
Таблица 5.3

C_3	E	$2C_3$	$3C_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$\chi_{\text{кол}}$	3	0	1
	$2A_1 \oplus E$		

Здесь класс $2C_3$ состоит из поворотов, обозначавшихся раньше как R_1, R_2 ; класс $3C_2$ состоит из поворотов R_3, R_4, R_5 . Неприводимые представления A_1, A_2 и E обозначают иногда как Γ_1, Γ_2 и Γ_3 . Детальное рассмотрение молекулы озона будет проведено в следующем параграфе, где будут найдены нормальные координаты, их частоты и нормальные моды.

§ 3. Колебания молекул озона O_3 (группа D_3)

Пусть в положении равновесия атомы кислорода O , находящиеся в вершинах равностороннего треугольника, характеризуются в лабораторной системе координат x, y координатами $x_1^{(0)}, y_1^{(0)}; x_2^{(0)}, y_2^{(0)}; x_3^{(0)}, y_3^{(0)}$ (рис.5.3).



Ось x выбрана параллельной основанию треугольника 23. Задача состоит в изучении (в классическом смысле) малых смещений атомов от положений равновесия. Эти смещения представляют в общем случае внутренние колебания молекулы, а также поворотные и трансляционные колебания молекулы как целого; основной интерес на практике представляют внутренние колебания. Координаты векторов смещений атомов будем обозначать как $x_1, y_1; x_2, y_2; x_3, y_3$, или $q_1 = x_1, q_2 = y_1, q_3 = x_2, q_4 = y_2, q_5 = x_3, q_6 = y_3$, причем векторы с координатами относительно ортов $e_1^{(0)}, e_2^{(0)}, \mathbf{K}, e_6^{(0)}$, централизованных на атомах. Задача заключается в нахождении зависимостей q_i от времени t , $q_i = q_i(t)$, т.е., в решении уравнений Лагранжа:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0,$$

где $L = T - U$ – функция Лагранжа (T и U – кинетическая и потенциальная энергии молекулы). Так как T не зависит от q_k , а U не зависит от $\dot{q}_k$, то уравнения Лагранжа можно записать в виде

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \right) + \frac{\partial U}{\partial q_k} = 0.$$

Для кинетической энергии T имеем:

$$T = \frac{1}{2} m \sum_{k=1}^6 \dot{q}_k^2, \quad (5.12)$$

где m – масса атома кислорода, и $\dot{q}_k = dq_k/dt$.

Потенциальная энергия U складывается из потенциальных энергий взаимодействия атомов:

$$U = U_{12} + U_{23} + U_{31}.$$

Считая, что атомы взаимодействуют в соответствии с законом Гука, для U_{ij} можно записать

$$U_{ij} = \frac{1}{2} k (\Delta r_{ij})^2,$$

где k – коэффициент, аналогичный коэффициенту упругости пружинки, соединяющей две материальные частицы. Для U_{31} , например, имеем

$$\begin{aligned} r_{31} &= \sqrt{\left[(x_1^{(0)} - x_3^{(0)}) + (x_1 - x_3) \right]^2 + \left[(y_1^{(0)} - y_3^{(0)}) + (y_1 - y_3) \right]^2} = \\ &= r_{31}^{(0)} + \frac{x_1^{(0)} - x_3^{(0)}}{r_{31}^{(0)}} (x_1 - x_3) + \frac{y_1^{(0)} - y_3^{(0)}}{r_{31}^{(0)}} (y_1 - y_3) = \end{aligned}$$

$$= r_{31}^{(0)} + \cos 120^\circ (x_1 - x_3) + \cos 30^\circ (y_1 - y_3),$$

где $r_{31}^{(0)}$ – расстояние между атомами в положении равновесия, т.е.,

$$\Delta r_{31} = -\frac{1}{2}(x_1 - x_3) + \frac{\sqrt{3}}{2}(y_1 - y_2).$$

Аналогично,

$$\Delta r_{21} = \frac{1}{2}(x_2 - x_1) + \frac{\sqrt{3}}{2}(y_2 - y_1),$$

$$\Delta r_{32} = x_3 - x_2.$$

Таким образом,

$$U = \frac{1}{2}k \left\{ (x_3 - x_2)^2 + \left[-\frac{1}{2}(x_1 - x_3) + \frac{\sqrt{3}}{2}(y_2 - y_1) \right]^2 + \left[\frac{1}{2}(x_2 - x_1) + \frac{\sqrt{3}}{2}(y_2 - y_1) \right]^2 \right\},$$

или, в других обозначениях,

$$U = \frac{1}{2}k \left(\frac{1}{2}q_1^2 + \frac{3}{2}q_2^2 + \frac{5}{4}q_3^2 + \frac{3}{4}q_4^2 + \frac{5}{4}q_5^2 + \frac{3}{4}q_6^2 - \frac{1}{2}q_1q_3 - \frac{1}{2}q_1q_5 - \frac{\sqrt{3}}{2}q_1q_4 + \frac{\sqrt{3}}{2}q_1q_6 - 2q_3q_5 + \frac{\sqrt{3}}{2}q_3q_4 + \frac{\sqrt{3}}{2}q_2q_5 - \frac{\sqrt{3}}{2}q_2q_3 - \frac{\sqrt{3}}{2}q_5q_6 - \frac{3}{2}q_2q_6 - \frac{3}{2}q_2q_4 \right) \quad (5.13)$$

Присутствие в полученном выражении для U наряду с членами типов q_1^2, q_2^2 и т.д. перекрестных членов типа q_1q_3, q_1q_5 и т.д. делает задачу решения уравнений Лагранжа без теории групп трудно разрешаемой (в данном случае для молекулы O_3 и тем более – для более сложных молекул).

Действительно, для T (5.12) и U (5.13) уравнения Лагранжа имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{q}_1 + k \left(\frac{1}{2}q_1 - \frac{1}{4}q_3 - \frac{1}{4}q_5 - \frac{\sqrt{3}}{4}q_4 + \frac{\sqrt{3}}{4}q_6 \right) &= 0, \\ m\ddot{q}_2 + k \left(\frac{3}{2}q_2 + \frac{\sqrt{3}}{4}q_5 - \frac{\sqrt{3}}{4}q_3 - \frac{3}{4}q_6 - \frac{3}{4}q_4 \right) &= 0, \\ \text{К К К К К К;} \end{aligned} \right\} \quad (5.14)$$

т.е., всего 6 уравнений, мы выписали только два, остальные читатель запишет самостоятельно.

Решение системы (5.14) ищем в виде

$$q_{kp} = A_{kp} Q_p \equiv A_{kp} \operatorname{Re} \left\{ C_p e^{i\omega_p t} \right\}.$$

Подставив q_k в эту систему и разделив уравнения на k , для A_k получим систему уравнений:

$$\begin{cases} \left(\frac{1}{2} - \frac{m\omega^2}{k} \right) A_{1p} - \frac{1}{4} A_{3p} - \frac{\sqrt{3}}{4} A_{4p} - \frac{1}{4} A_{5p} + \frac{\sqrt{3}}{4} A_{6p} = 0, \\ \left(\frac{3}{2} - \frac{m\omega^2}{k} \right) A_{2p} - \frac{\sqrt{3}}{4} A_{3p} - \frac{3}{4} A_{4p} + \frac{\sqrt{3}}{4} A_{5p} - \frac{3}{4} A_{6p} = 0, \\ \mathbf{K} \quad \mathbf{K} \quad \mathbf{K} \quad \mathbf{K} \quad \mathbf{K} \quad \mathbf{K} \quad \mathbf{K} \quad \mathbf{K} \quad \mathbf{K}. \end{cases}$$

Нетривиальные решения системы получаются при равенстве определителя системы Δ нулю:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} - \lambda & 0 & -\frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & \frac{3}{2} - \lambda & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} \\ -\frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{5}{4} - \lambda & \frac{\sqrt{3}}{4} & -1 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} - \lambda & 0 & 0 \\ -\frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -1 & 0 & \frac{5}{4} - \lambda & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

где $\lambda = \frac{m\omega^2}{k}$. Раскрывая определитель и решая получающееся уравнение для λ с помощью компьютера (другие способы решения неочевидны), для λ (а, значит, для частоты ω) получим шесть значений:

$$\lambda = 3; \frac{3}{2}; \frac{3}{2}; 0; 0; 0.$$

Для каждого λ можно найти теперь совокупность $A_1, A_2, \mathbf{K}, A_6$, что мы не будем делать сейчас по причинам, которые будут понятны позднее.

В терминах § 2 вектор общего смещения $\dot{\mathbf{q}}$ записывается в виде

$$\dot{\mathbf{q}} = \sum_{k=1}^6 q_k \dot{\mathbf{e}}_k^{(0)},$$

т.е.,

$$\dot{\mathbf{q}} = \sum_p \sum_k A_{kp} Q_p \dot{\mathbf{e}}_k^{(0)} = \sum_p Q_p \sum_k A_{kp} \dot{\mathbf{e}}_k^{(0)} \equiv \sum_p Q_p \dot{\mathbf{u}}_p.$$

Таким образом, Q_p – нормальные координаты, а $\dot{\mathbf{u}}_p = \sum_k A_{kp} \dot{\mathbf{e}}_k^{(0)}$ – нормальные моды.

Решить уравнения Лагранжа значит найти нормальные координаты и моды, (иначе говоря, координаты A_{kp}). Теория групп, как сейчас будет показано, позволяет свести трудности решения этой задачи до минимума.

Суть идеи состоит в следующем. Линейные комбинации ортов $\mathbf{e}_i^{(0)}$, являющиеся нормальными модами, преобразуются при операциях симметрии по неприводимым представлениям.

Система же ортов $\mathbf{e}_i^{(0)}$, выбор которой неоднозначен, преобразуется, вообще говоря, по приводимому представлению. Пользуясь методом проекционных операторов, пространство $\mathbf{e}_1^{(0)}, \mathbf{e}_2^{(0)}, \mathbf{K}, \mathbf{e}_6^{(0)}$ можно разложить на подпространства векторов,

преобразующихся по неприводимым представлениям. В каждом подпространстве следует найти векторы, согласованные с уравнениями Лагранжа. Если подпространство одномерное, то его орт и является уже модой. Если подпространство 2-х, 3-х (как правило, не больше) -мерное, то для него нужно решить систему (тоже 2-х, 3-х) уравнений, что представляет простую задачу, и найти таким образом векторы этих подпространств, являющиеся нормальными модами.

Для реализации этой процедуры вместо ортов $e_1^{(0)}, e_2^{(0)}, \mathbf{K}, e_6^{(0)}$ возьмем систему ортов $e_1, e_2, \mathbf{K}, e_6$, которая является интуитивно «более симметричной» к операциям симметрии.

Эта замена упрощает выкладки, но не является обязательной. Заметим, что орты $e_i^{(0)}$, как и орты e_i , преобразуются еще по приводимому шестимерному представлению (обозначим его через Γ).

Результаты воздействия операций симметрии на векторы e_i рис.5.4. очевидны: векторы Γe_i представлены в табл.5.4, из которой легко находят характеры и матричные элементы представления Γ .

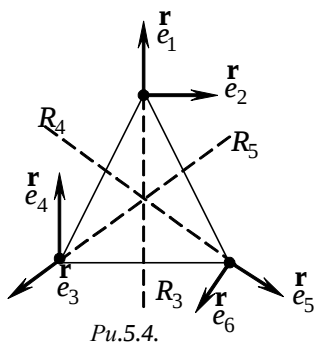


Таблица 5.4

	E	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
e_1	e_1	e_3	e_5	e_1	e_5	e_3
e_2	e_2	e_4	e_6	$-e_2$	$-e_6$	$-e_4$
e_3	e_3	e_5	e_1	e_5	e_3	e_1
e_4	e_4	e_6	e_2	$-e_6$	$-e_4$	$-e_2$
e_5	e_5	e_1	e_3	e_3	e_1	e_5
e_6	e_6	e_2	e_4	$-e_4$	$-e_2$	$-e_6$

Группа D_3 имеет три неприводимых представления: два одномерных (A_1 и A_2) и одно двумерное (E) (их обозначают также как $\Gamma_i, i=1,2,3$). Характеры Γ_i , а также Γ приведены в табл.5.5 (см. также табл.5.3).

Таблица 5.5

	E	R_1, R_5	R_3, R_4, R_5
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0
Γ	6	0	0

Соответствующие проекционные операторы обозначаются как $P_{11}^{(1)}, P_{11}^{(2)}, P_{11}^{(3)}, P_{12}^{(3)}, P_{21}^{(3)}, P_{22}^{(3)}$.

Приведем некоторые примеры результатов проектирования. Так, имеем

$$P_{11}^{(1)} e_1 = \frac{1}{6} [1 \cdot e_1 + 1 \cdot e_3 + 1 \cdot e_5 + 1 \cdot e_1 + 1 \cdot e_5 + 1 \cdot e_3] = \frac{1}{6} (e_1 + e_3 + e_5) \equiv e'_1.$$

Других векторов, кроме e'_1 , от воздействия оператора $P_{11}^{(1)}$ на $e_i (i=1, \mathbf{K}, 6)$ не появляется. Так что e'_1 реализует одномерное пространство векторов, преобразующихся по представлению Γ_1 . Нормируя вектор e'_1 , получаем моду $\bar{u}_1$:

$$\mathbf{u}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_5). \quad (5.15)$$

Аналогично,

$$P_{11}^{(2)}e_2 = \frac{1}{6}[1 \cdot e_2 + 1 \cdot e_4 + 1 \cdot e_6 + (-1) \cdot (-e_2) + (-1) \cdot (-e_6) + (-1) \cdot (-e_4)] = \frac{1}{3}(e_2 + e_4 + e_6) \equiv e'_2.$$

Таким образом, мода, преобразующаяся по представлению Γ_2 , есть

$$\mathbf{u}_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_4 + \mathbf{e}_6). \quad (5.16)$$

Далее, используя, для простоты, проекционный оператор вида (3.30), имеем

$$Pe_2^{(3)} = \frac{1}{6}[2e_2 - 1 \cdot e_4 - 1 \cdot e_6 - 0 \cdot e_2 - 0 \cdot e_6 - 0 \cdot e_4] = \frac{1}{6}[2e_2 - e_4 - e_6],$$

или, после нормировки,

$$e'_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2e_2 - e_4 - e_6).$$

Можно найти и другой, линейно независимый от e'_3 , вектор e'_4 :

$$e'_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(e_3 - e_5),$$

который совместно с e'_3 при преобразованиях симметрии преобразуются друг через друга по представлению Γ_3 :

$$e'_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2e_1 - e_3 - e_5),$$

$$e'_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(e_4 - e_6).$$

В соответствии с ранее сказанным e'_3, e'_4 и e'_5, e'_6 здесь оказываются еще не модами (при другом «более хорошем» выборе $e_1, \mathbf{K}, e_6$ это могло бы и случиться) и сейчас мы займемся их определением.

Вектор смещения $\mathbf{q}$, координаты которого в базисе $e_1^{(0)}, \mathbf{K}, e_6^{(0)}$ обозначались ранее как $q_1, q_2, \mathbf{K}, q_6$, в базисе $e'_1, \mathbf{K}, e'_6$, запишем в виде

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^6 X_i \mathbf{e}'_i \quad (5.17)$$

где X_i – координаты вектора $\mathbf{q}$ в ортонормированном базисе e'_i .

Теперь следует записать уравнение Лагранжа в терминах координат X_i (это можно сделать как и в случае координат q_i). Для этого, прежде всего, необходимо перейти в выражениях (5.12) и (5.13) для кинетической и потенциальной энергий от q_i к X_i . Сделать это нетрудно по обычным правилам линейной алгебры, поскольку переход от $e_i^{(0)}$ к e_i (а, значит, и от $e_i^{(0)}$ к e'_i), как легко убедиться, имеет вид

$$e_1 = e_2^{(0)}, e_2 = e_1^{(0)},$$

$$e_3 = -\frac{\sqrt{3}}{2}e_3^{(0)} - \frac{1}{2}e_4^{(0)},$$

$$e_4 = -\frac{1}{2}e_3^{(0)} + \frac{\sqrt{3}}{2}e_4^{(0)},$$

$$e_5 = \frac{\sqrt{3}}{2}e_5^{(0)} - \frac{1}{2}e_6^{(0)},$$

$$e_6 = -\frac{1}{2}e_5^{(0)} - \frac{\sqrt{3}}{2}e_6^{(0)}$$

Опустив простые, но громоздкие преобразования от q_i к X_i , для T и U в результате получаем:

$$T = \frac{1}{2}m(\dot{X}_1^2 + \dot{X}_2^2 + \dot{X}_3^2 + \dot{X}_4^2 + \dot{X}_5^2 + \dot{X}_6^2),$$

$$U = \frac{3}{2}kX_1^2 + \frac{1}{2}k\left(\frac{3}{4}X_3^2 + \frac{3}{2}X_3X_4 + \frac{3}{4}X_4^2\right) +$$

$$+ \frac{1}{2}k\left(\frac{3}{4}X_5^2 + \frac{3}{2}X_5X_6 + \frac{3}{4}X_6^2\right).$$

Шесть уравнений Лагранжа для X_i распадаются при этом на три независимых группы: одно уравнение для X_1 , одно – для X_2 , система двух уравнений для X_3 и X_4 и система двух уравнений для X_5 и X_6 .

Уравнение для X_1 имеет вид:

$$m\ddot{X}_1 + 3kX_1 = 0.$$

Отсюда

$$X_1 = A_1 \cos\left(\sqrt{\frac{3k}{m}}t + \varepsilon_1\right),$$

т.е., первое слагаемое в (5.17), связанное с координатой X_1 , имеет вид:

$$Q_1 \dot{u}_1,$$

где $Q_1 (\equiv X_1)$ – нормальная координата с частотой $\sqrt{\frac{3k}{m}}t$, а $\dot{u}_1$ – смещение (5.15) (рис.5.5).

Уравнение для X_2 имеет вид:

$$m\ddot{X}_2 = 0.$$

Его решение $X_2 = A_2$, и слагаемое в (5.7), связанное с координатой X_2 , имеет вид:

$$Q_2 \dot{u}_2; Q_2 \equiv A_2;$$

это колебание, при котором молекула поворачивается как целое (рис.5.6); поэтому Q_2 не является в обычном смысле нормальной (колебательной) координатой.

Система уравнений для X_3 и X_4 имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{X}_3 + \frac{3}{4}k(X_3 + X_4) &= 0, \\ m\ddot{X}_4 + \frac{3}{4}k(X_3 + X_4) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5.18)$$

Ее решения ищем в виде

$$X_3 = A_3 e^{i\omega t}, X_4 = A_4 e^{i\omega t}. \quad (5.19)$$

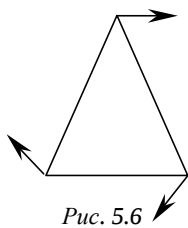
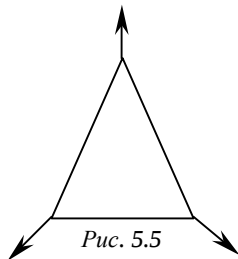
Подставляя (5.19) в (5.18), для ω (в терминах $\lambda = m\omega^2/k$) получаем секулярное уравнение:

$$\begin{vmatrix} -\frac{3}{4} + \lambda & -\frac{3}{4} \\ -\frac{3}{4} & -\frac{3}{4} + \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

откуда $\lambda = 0; 3/2$.

Для $\lambda = 0$ X_3 и X_4 удовлетворяют уравнениям (5.18) при условии, что $X_4 = -X_3$ (т.е., $X_3 = A_3, X_4 = -A_3$).

Два слагаемых в (5.7), связанные с X_3 и X_4 , имеют (при $\lambda = 0$) вид:



$$X_3 \left\{ \frac{2e_2 - e_4 - e_6}{\sqrt{6}} - \frac{e_3 - e_5}{\sqrt{2}} \right\} =$$

$$= X_3 \left\{ \frac{2e_2}{\sqrt{6}} + \left(-\frac{e_3}{\sqrt{2}} - \frac{e_4}{\sqrt{6}} \right) + \left(\frac{e_5}{\sqrt{2}} - \frac{e_6}{\sqrt{6}} \right) \right\},$$

где выражение, стоящее в фигурных скобках, нормальное смещение (рис.5.7),

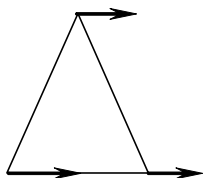


Рис.5.7.

в соответствии с которым молекула смещается от положения равновесия как целое, поэтому $X (= Q_3)$, как и A_2 , не является нормальной колебательной координатой.

Для $\lambda = \frac{3}{2}$ X_3 и X_4 удовлетворяют уравнениям Лагранжа, когда $X_3 = X_4$, и

$$X_4 = A'_4 \cos \left(\sqrt{\frac{3k}{m}} t + \varepsilon_4 \right).$$

Два слагаемых в (5.17), связанные с X_3 и X_4 имеют (при $\lambda = 3/2$) вид:

$$X_4 \left\{ \frac{2e_2 - e_4 - e_6}{\sqrt{6}} + \frac{e_3 - e_5}{\sqrt{2}} \right\} =$$

$$= X_4 \left\{ \frac{2e_2}{\sqrt{6}} + \left(\frac{e_3}{\sqrt{2}} - \frac{e_4}{\sqrt{6}} \right) - \left(\frac{e_5}{\sqrt{2}} + \frac{e_6}{\sqrt{6}} \right) \right\},$$

где выражение, стоящее в фигурных скобках, нормальное смещение (рис.5.8),

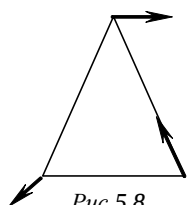


Рис.5.8.

а X_4 – нормальная координата (т.е., $Q_4 \equiv X_4$). Рассмотрение последней пары уравнений Лагранжа для X_5 и X_6 приводит еще к двум модам: к трансляционной (при $\lambda = 0$) и к колебательной (при $\lambda = 3/2$) (рис.5.9).

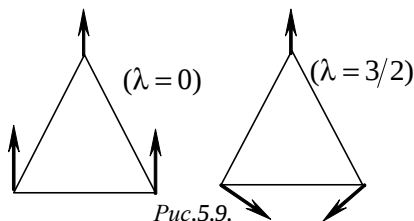


Рис.5.9.

Итак, найдены все шесть мод и характеры колебаний молекулы озона с точки зрения симметрии полностью изучены.

Глава 6. Теория групп в квантовой механике

§ 1. Основные положения квантовой механики

В квантовой механике состояние системы полностью определяется волновой функцией $\psi(r_1, r_2, \mathbf{K}, r_n; t \equiv \psi(\mathbf{r}, t))$, где $r_1, r_2, \mathbf{K}, r_n$ – набор координат системы (n – число степеней свободы). Волновая функция является, вообще, комплексной. Величина $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV$ представляет собой вероятность того, что в момент времени t координаты системы имеют значения, лежащие внутри элементарного объема dV возле точки $\mathbf{r}$. Вследствие этого волновая функция должна быть нормирована:

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV = 1,$$

где интеграл берется по всем значениям координат.

Волновые функции находятся из уравнения Шредингера:

$$H(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (6.1)$$

где $H(\mathbf{r}, t)$ – гамильтониан, или оператор энергии, соответствующий функции Гамильтона в классической механике $H = T + V$ (T , V – кинетическая и потенциальная энергии). Гамильтониан является эрмитовым оператором, и, следовательно, его собственные функции $\psi_E(\mathbf{r})$, определяемые уравнением

$$H\psi_E(\mathbf{r}) = E\psi_E(\mathbf{r}),$$

образуют ортонормированную систему; соответствующие собственные значения E , трактуемые как значения энергии системы, являются при этом действительными. Уравнение Шредингера дает, в принципе, возможность определить волновую функцию при заданных граничных условиях в любой момент времени t по известной волновой функции в момент t .

Во многих задачах гамильтониан не зависит от времени. В этом случае волновую функцию удобно разложить по собственным функциям гамильтониана:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_E C_E(t) \psi_E(\mathbf{r}).$$

Подставляя это выражение для $\psi(\mathbf{r}, t)$ в уравнение Шредингера, с учетом независимости функций $\psi_E(\mathbf{r})$ для $C_E(t)$ получим

$$C_E(t)E = i\hbar \frac{dC_E(t)}{dt},$$

откуда

$$C_E(t) = C_E \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right),$$

где C_E – постоянные. Таким образом,

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_E C_E e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \psi_E(\mathbf{r}).$$

Решения простого вида

$$\psi_E(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \psi_E(\mathbf{r})$$

называются стационарными состояниями, так как плотность вероятности $|\psi_E(\mathbf{r}, t)|^2$ не зависит в этом случае от времени.

Совокупность всех непрерывных функций, удовлетворяющих налагаемым на уравнение (6.1) граничным условиям, образует функциональное пространство, называемое пространством Гильберта. Скалярное произведение двух функций φ и ψ в этом пространстве можно определить в виде

$$(\varphi, \psi) = \int \varphi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) dV,$$

где интегрирование проводится по всем возможным значениям координат.

Всякой классической наблюдаемой величине (энергии, импульсу, моменту импульса и т.д.) соответствует некоторый эрмитов оператор O , определенный в гильбертовом пространстве непрерывных функций. Каждый такой оператор имеет свой набор ортонормированных собственных функций $\psi_\lambda^0(\mathbf{r})$ и соответствующий набор действительных собственных значений λ :

$$O\psi_\lambda^0(\mathbf{r}) = \lambda\psi_\lambda^0(\mathbf{r});$$

набор функций $\psi_\lambda^0(\mathbf{r})$ может быть принят за базис гильбертова пространства. Собственные значения λ это также величины, которые получаются при измерении соответствующей наблюдаемой. Конкретное значение λ будет получено лишь в том случае, когда волновая функция системы в данный момент времени точно совпадает с собственной функцией оператора O . Вообще волновая функция $\psi(\mathbf{r}, t)$ не будет совпадать с какой-либо собственной функцией оператора O , но вследствие полноты системы функций $\psi_\lambda^0(\mathbf{r})$, всегда можно записать разложение

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\lambda} C_{\lambda}(t) \psi_{\lambda}^0(\mathbf{r}). \quad (6.2)$$

Результат измерения наблюдаемой O в таком состоянии точно не определен, но $|C_{\lambda}(t)|^2$ есть вероятность того, что эта наблюдаемая имеет значение λ . Среднее значение наблюдаемой O в состоянии ψ равно сумме $\sum_{\lambda} |C_{\lambda}(t)|^2 \lambda$. Это среднее значение можно представить в виде скалярного произведения $(\psi, O\psi)$ (в квантовой механике его обозначают обычно как $\langle \psi | O | \psi \rangle$), так как

$$(\psi, O\psi) = \sum_{\lambda'} \sum_{\lambda} C_{\lambda'}^*(t) C_{\lambda}(t) \lambda (\psi_{\lambda'}^0, \psi_{\lambda}^0) = \sum_{\lambda} |C_{\lambda}(t)|^2 \lambda.$$

В стационарном состоянии энергия системы может быть измерена, очевидно, точно.

Если набор собственных значений (спектр оператора) является дискретным, мы имеем дело с явлением квантования, когда измеряемые значения оператора дискретны. Спектр некоторых операторов может быть и непрерывным; в этом случае выражение принимает вид

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int C(\lambda, t) \psi_{\lambda}^0(\mathbf{r}) d\lambda,$$

где интеграл берется по всей области возможных собственных значений λ .

Квантовую систему можно исследовать экспериментально, измеряя ее энергию и средние значения различных операторов. Другой очень важный вид эксперимента - измерение скорости перехода (или его вероятности) для процесса, в котором система переходит из начального состояния ψ_i в конечное состояние ψ_j .

Можно показать, что вероятность перехода W_{if} пропорциональна квадрату недиагонального матричного элемента:

$$W_{if} \sim |(\psi_f, Q\psi_i)|^2,$$

где Q – оператор, характеризующий данный процесс. Понятно, что измеренные средние значения и вероятности переходов содержат информацию о симметрии квантовой системы. Позднее мы остановимся на этом вопросе более детально.

§ 2. Представления, реализуемые на собственных функциях гамильтониана

Пусть $\psi(\vec{r})$ – собственная функция оператора Гамильтона, т.е.,

$$H(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}).$$

Заменим в этом уравнении вектор $\vec{r}$ на $\vec{r}' = G_a^{-1}\vec{r}$, где G_a – элементы группы преобразований координат:

$$H(G_a^{-1}\vec{r})\psi(G_a^{-1}\vec{r}) = E\psi(G_a^{-1}\vec{r});$$

введя очевидные обозначения, перепишем последнее соотношение:

$$H'(\vec{r}')\psi'(\vec{r}') = E\psi'(\vec{r}'), \quad (6.3)$$

здесь функция $\psi'(\vec{r}')$ и оператор $H'(\vec{r}')$ представляют индуцированные преобразования функции $\psi(\vec{r})$ и оператора $H(\vec{r})$, т.е.,

$$\psi'(\vec{r}') = T(G_a)\psi(\vec{r}),$$

$$H'(\vec{r}') = T(G_a)H(\vec{r})T^{-1}(G_a).$$

Если гамильтониан инвариантен относительно всех $G_a \in G$, т.е., $H' = H$, то G называют группой симметрии гамильтониана; в этом случае гамильтониан коммутирует со всеми преобразованиями $T(G_a)$: $T(G_a)H = HT(G_a)$, или $[T(G_a)H] = 0$.

Группу симметрии гамильтониана G обычно определяют по нескольким элементам (одному-двум), возводя последние в степень или перемножая их до тех пор, пока не будут появляться новые элементы симметрии. При этом может оказаться, конечно, что построенная таким образом группа является лишь подгруппой полной группы G ; чтобы избежать этого, необходимо использовать всю имеющуюся информацию о симметрии системы.

В большинстве случаев, когда в качестве элементов G_a выступают повороты, отражения и трансляции, не изменяющие кинетической энергии, инвариантность гамильтониана обеспечивается инвариантностью потенциальной энергии ($V(\vec{r}') = V(G_a\vec{r})$).

При наличии симметрии системы, когда гамильтониан инвариантен относительно некоторой группы преобразований G , теория групп дает удобный метод классификации его собственных функций и собственных значений, заключающийся в следующих утверждениях: собственные функции ψ , соответствующие собственному значению E , преобразуются по неприводимому представлению (обозначим его как $T^{(\alpha)}$, а ψ и E как $\psi^{(\alpha)}$ и $E^{(\alpha)}$), при этом энергетический уровень $E^{(\alpha)}$ по крайней мере s_α – кратно вырожден (s_α – размерность представления $T^{(\alpha)}$). Действительно, совокупность собственных функций, соответствующих собственному значению E , образует векторное пространство V : если ψ и ϕ принадлежат этой совокупности, то и любая линейная комбинация ψ и ϕ принадлежит V . Далее, если ψ принадлежит V , то и $\psi' = T(G_a)\psi$ принадлежит V , т.е., V инвариантно по отношению к преобразованиям $T(G_a)$. В принципе представление $T(G_a)$ может оказаться приводимым. Практика использования теоретико-групповых методов решения физических задач показала, однако, что это случается крайне редко. С помощью выбора базиса в этом случае $T(G_a)$ можно было бы разложить на неприводимые, т.е., уровню $E^{(\alpha)}$ соответствовало бы несколько неприводимых представлений. В отличие от нормального вырождения, когда уровню $E^{(\alpha)}$ соответствует

единственное неприводимое представление $T^{(\alpha)}$, вырождение уровня $E^{(\alpha)}$, когда $T^{(\alpha)}$ приводимо, называют случайным. Как правило, случайное вырождение является следствием того, что G на самом деле оказывается лишь подгруппой полной группы симметрии.

§ 3. Вариационный метод в квантовой механике

Шредингер показал, что квантовую механику можно построить, исходя из вариационного принципа. Суть этого подхода состоит в следующем.

Пусть H – оператор Гамильтона системы, являющейся суммой операторов кинетической и потенциальной энергий. Ставится вариационная задача: найти экстремали и соответствующие экстремальные значения функционала $\int \psi^* H \psi dV$ при дополнительном условии $\int \psi^* \psi dV = 1$, т.е. задача на условный экстремум. Как известно, эта задача сводится к задаче на безусловный экстремум функционала

$$I = \int \psi^* (H - E) \psi dV, \quad (6.4)$$

где E – множитель Лагранжа.

Воспользуемся известной теоремой: экстремумы функционала достигаются на тех функциях (здесь ψ), для которых вариация функционала обращается в нуль: $\delta I = 0$.

Ввиду комплексности ψ варьирование по ψ и ψ^* можно производить независимо. Варьируя I по ψ^* , имеем:

$$\int \delta \psi^* (H - E) \psi dV = 0,$$

откуда, ввиду произвольности $\delta \psi^*$, получаем $H\psi = E\psi$, т.е., уравнение Шредингера. Варьируя по ψ , получаем тот же результат. Действительно, учитывая эрмитовость оператора H , имеем:

$$\int \psi^* (H - E) \delta \psi dV = \int \delta \psi (H^* - E) \psi^* dV = 0,$$

откуда получается комплексно-сопряженное уравнение Шредингера, $H^* \psi^* = E \psi^*$. Можно сказать, что в терминах вариационного исчисления уравнение Шредингера есть не что иное, как уравнение Эйлера для функционала.

Таким образом, решая уравнение Шредингера, с учетом нормировки и граничных условий для ψ , мы найдем те функции ψ и значения E , при которых функционал I достигает экстремума. Важно, однако обратное: решая вариационную задачу в отношении функционала I , мы находим собственные функции ψ и соответствующие собственные значения E гамильтониана H . Для решения последней задачи существуют приближенные методы (точные решения уравнения Шредингера получены лишь для нескольких простейших задач), с одним из которых (может быть, наиболее важным) мы и познакомимся.

Отметим, прежде всего, что задачу отыскания экстремалей функционала (6.4) удобно заменить иногда другой, эквивалентной, задачей. Из уравнения Шредингера имеем:

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi dV}{\int \psi^* \psi dV}, \quad (6.5)$$

где ψ вообще не нормирована. Будем теперь рассматривать E в (6.5) как функционал $E[\psi]$. При некоторых ψ функционал $E[\psi]$ будет иметь экстремальные значения, а именно минимумы с физической точки зрения, причем ψ и E будут удовлетворять уравнению Шредингера. В первой вариационной задаче функционалом является $I = I[\psi]$, а E –

постоянные, которые должны быть определены; во второй же задаче E , как уже было сказано, выступает как функционал $E[\psi]$.

§ 4. Метод Ритца

Метод Ритца – наиболее важный из приближенных методов решения поставленных вариационных задач (эквивалентных задаче решения уравнения Шредингера).

Суть метода состоит в следующем. Берется некоторая, не обязательно полная и не обязательно ортонормированная, система функций $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$, удовлетворяющая граничным условиям, налагаемым на собственные функции и по возможности наилучшим образом соответствующих сущности задачи. Из них составляется для собственной функции линейная комбинация

$$\psi = \sum_{i=1}^n C_i \psi_i, \quad (6.6)$$

где параметры C_i находятся путем исследования на экстремум либо функционала $I[\psi]$, либо функционала $E[\psi]$.

Подставив (6.6) в (6.5), получим

$$E = \frac{\sum_{ik} C_i^* C_k H_{ik}}{\sum_{ik} C_i^* C_k S_{ik}},$$

где

$$H_{ik} = \int \psi_i^* H \psi_k dV, \quad S_{ik} = \int \psi_i^* \psi_k dV.$$

Величины S_{ik} в общем случае отличны от нуля, поскольку функции $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$, как правило, не ортогональны. Продифференцировав соотношение

$$E \sum_{ik} C_i^* C_k S_{ik} = \sum_{ik} C_i^* C_k H_{ik}, \quad (6.7)$$

по C_i^* , получим систему уравнений:

$$\frac{\partial E}{\partial C_i^*} \sum_{ik} C_i^* C_k S_{ik} + E \sum_k C_k S_{ik} = \sum_k C_k H_{ik} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (6.8)$$

Условие минимума энергии равнозначно уравнениям

$$\frac{\partial E}{\partial C_i} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial C_i^*} = 0. \quad (6.9)$$

Из равенства (6.8) с учетом (6.9) получается следующая система уравнений

$$E \sum_k C_k S_{ik} = \sum_k C_k H_{ik}, \quad (6.10)$$

из которой определяются коэффициенты C_k . Дифференцируя (6.7) по C_i , аналогично получаем систему уравнений для C_k^* :

$$E \sum_k C_k^* S_{ki} = \sum_k C_k^* H_{ki}, \quad (6.11)$$

где учтено, что $H_{ik} = H_{ki}^*$ и $S_{ik} = S_{ki}^*$. Система (6.11) очевидно комплексно-сопряжена системе (6.10); обе системы можно записать в виде

$$\sum_k C_k (H_{ik} - S_{ik} E) = 0 \quad (6.12)$$

Эта система имеет нетривиальное решение при условии, что ее определитель равен нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & \dots & H_{1n} - S_{1n}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & \dots & H_{2n} - S_{2n}E \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}E & H_{n2} - S_{n2}E & \dots & H_{nn} - S_{nn}E \end{vmatrix} = 0.$$

Это уравнение n -ой степени относительно E и имеет n корней. Наименьший корень приближенно равен энергии наиболее низкого (основного) состояния, тогда как остальные корни соответствуют приближенно энергиям более высоких (возбужденных) состояний, причем приближение для последних оказывается худшим, чем для основного состояния. После подстановки собственных значений энергии в уравнения (6.12) могут быть найдены коэффициенты C_i , которые определяют (приближенно), собственные функции соответствующих состояний.

Описанная процедура нахождения собственных значений энергии и соответствующих собственных функций представляет собою процесс диагонализации гамильтониана в конечном n -мерном пространстве выбранных функций ψ_i . Чем больше будет взято функций ψ_i , т.е., чем больше будет варьируемых параметров C_i , тем точнее будут определены собственные значения энергии и собственные функции (для их точного определения требуется, естественно, набор из бесконечного количества функций ψ_i).

§ 5. Теория групп и вариационный метод

Если система обладает симметрией, то, как уже было показано, под действием операций симметрии группы ее собственные функции преобразуются по неприводимым представлениям. Этим можно руководствоваться при выборе пробной варьируемой функции. Можно показать, что физическая система, существующая за счет притяжения между своими компонентами, имеет основное состояние с максимальной симметрией. Математически это означает, что основное состояние должно преобразовываться по тождественному представлению, т.е., оно должно быть инвариантно относительно всех операций группы. Можно, например, строго показать, что основное состояние частицы, движущейся в поле со сферически-симметричным потенциалом $V(r)$, само является сферически-симметричным. Поэтому при аппроксимировании основного состояния следует брать только сферически-симметричные пробные функции. Чтобы найти первое возбужденное состояние, нужно сконструировать пробную функцию, преобразующуюся в соответствии с некоторым другим представлением, и обычно это представление имеет в некотором смысле наивысшую из оставшихся возможных симметрий.

§ 6. Квантовомеханическое решение задачи о колебаниях молекул

В любом учебнике квантовой механики можно найти, что гамильтониан молекулы можно записать в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \omega_k^2 Q_k^2 = \sum_{k=1}^{3N} H_k,$$

где

$$H_k = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2$$

есть гамильтониан простого одномерного гармонического осциллятора. Если $\psi_{n_k}(Q_k)$ – собственная функция гамильтониана H_k с энергией ε_{n_k} , то собственная функция Ψ гамильтониана H суть произведения функций ψ_{n_k} :

$$\Psi(n_1, n_2, \mathbf{K}, n_{3N}) = \prod_k \psi_{n_k}(Q_k).$$

Это следует из равенства

$$\Psi = \sum_k H_k \prod_{k'} \psi_{n_{k'}}(Q_{k'}) = \sum_k \varepsilon_{n_k} \prod_{k'} \psi_{n_{k'}}(Q_{k'}) = \sum_k \varepsilon_{n_k} \Psi.$$

Полная энергия молекулы в состоянии Ψ равна

$$E(n_1, n_2, \mathbf{K}, n_{3N}) = \sum_k \varepsilon_{n_k}.$$

Решение уравнения Шредингера для одномерного гармонического осциллятора имеет, как известно, вид

$$\psi_{n_k} = A H_{n_k}(\mu_k Q_k) \exp\left(-\frac{1}{2} \mu_k^2 Q_k^2\right),$$

$$\varepsilon_{n_k} = \left(n_k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_k,$$

где n_k – нуль или положительное целое число; H_{n_k} – полином Эрмита; $\mu_k = (\omega_k/\hbar)^{1/2}$ и A – нормировочный множитель. Таким образом, полная энергия молекулы равна

$$E = \sum_k \left(n_k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_k.$$

Каждое колебательное состояние характеризуется набором квантовых чисел n_k , соответствующих числам квантов возбуждения каждой моды. Волновая функция этого состояния имеет вид:

$$\Psi(n_1, n_2, n_{3N-6}) = B \prod_k H(\mu_k Q_k) \exp\left(-\frac{1}{2} \mu_k^2 Q_k^2\right) =$$

$$= B \prod_k H_{n_k}(\mu_k Q_k) \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{k'} \mu_{k'}^2 Q_{k'}^2\right),$$

где B – нормировочный множитель. Из этого выражения исключены не интересующие нас шесть мод с нулевой частотой, соответствующих трансляциям и вращениям.

Экспонента в выражении для Ψ инвариантна относительно преобразований симметрии группы G . Покажем это.

Сумму в показателе экспоненты можно записать в более подробном виде:

$$\sum_k \mu_k^2 Q_k^2 = \hbar^{-1} \sum_k \omega_k Q_k^2 = \hbar^{-1} \sum_{\alpha} \sum_{p=1}^{m_{\alpha}} \omega_{\alpha p} \sum_{i=1}^{s_{\alpha}} Q_{\alpha p i}^2,$$

где α – индекс неприводимого представления группы G , i – индекс строки этого представления, и p – индекс для различения частот с одинаковым индексом α . В таком обозначении отражается то обстоятельство, что для каждой частоты $\omega_{\alpha p}$ имеется набор s_{α}

координат, обозначаемый индексом i . Покажем теперь, что сумма $\sum_{i=1}^{s_{\alpha}} Q_{\alpha p i}^2$ инвариантна при

всех α и p . Преобразование координаты $Q_{\alpha p i}$ под действием операции симметрии $T^{(\alpha)}$ имеет вид:

$$Q'_{\alpha p i} = \sum_j T_{ij}^{(\alpha)} Q_{\alpha p j}.$$

Отсюда

$$\sum_i (Q'_{\alpha p i})^2 = \sum_i \sum_{jk} T_{ij}^{(\alpha)} T_{ik}^{(\alpha)} Q_{\alpha p j} Q_{\alpha p k} = \sum_j Q_{\alpha p j}^2,$$

поскольку преобразование $T^{(\alpha)}$ является ортогональным (унитарным и действительным). Таким образом, экспонента в выражении для Ψ является инвариантом и симметрия функции Ψ определяется симметрией входящих в нее полиномов Эрмита.

В основном состоянии молекулы все $n_k = 0$ и, поскольку в этом случае $H_0(\mu_k Q_k)$ является константой, функция $\Psi(0,0,\mathbf{K},0)$ есть инвариант. Таким образом, для всех молекул основное состояние преобразуется по единичному представлению.

Низшие возбужденные состояния – это состояния, в которых возбуждена только одна мода и одним единственным квантом, что соответствует значениям $n_{\alpha_1 p_1} = 1$ и $n_{\alpha p} = 0$ при $\alpha p \neq \alpha_1 p_1$. Такие состояния называются фундаментальными. Симметрия такого состояния есть симметрия $H_1(\mu_{\alpha_1 p_1} Q_{\alpha_1 p_1 i})$, и, поскольку $H_1(x) ! x$, она соответствует симметрии набора нормальных координат $Q_{\alpha_1 p_1 i}$ с фиксированными $\alpha_1 p_1$ и $i = 1, 2, \mathbf{K}, s_\alpha$, преобразующихся по $T^{(\alpha_1)}$. Всего будет, таким образом, $3N-6$ фундаментальных состояний, их энергии равны $\hbar\omega_{\alpha p}$, а степень их вырождения равна s_α .

Возбужденные состояния, в которых возбуждены две и более нормальные моды с различными частотами, называются комбинационными уровнями, а состояния, в которых возбуждена одна мода, но более, чем одним квантом, называются обертоновыми уровнями. Например, простой комбинационный уровень, для которого $n_{\alpha_1 p_1} = 1$ и $n_{\alpha_2 p_2} = 1$, а все другие $n_{\alpha p} = 0$, будет иметь волновую функцию с симметрией $H_1(\mu_{\alpha_1 p_1} Q_{\alpha_1 p_1 i}) H_1(\mu_{\alpha_2 p_2} Q_{\alpha_2 p_2 j})$, т.е., с симметрией произведения $Q_{\alpha_1 p_1 i} Q_{\alpha_2 p_2 j}$, принадлежащего прямому произведению представлений $T^{(\alpha_1)} \otimes T^{(\alpha_2)}$.

§ 7. Правила отбора

Возмущение, наложенное на физическую систему с гамильтонианом H_0 , меняет спектр энергии и приводит к переходам физической системы из одних состояний в другие. Вероятность перехода за единицу времени этом пропорциональна квадрату модуля матричного элемента оператора возмущения, соответствующего двум рассматриваемым состояниям. При независимом от времени возмущении $W(q)$ вероятность перехода в единицу времени w_{if} между состояниями с энергиями E_i и E_f равна

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i),$$

т.е. переход разрешен только между состояниями с одинаковой энергией ($E_i = E_f$). Переходы между состояниями с разной энергией невозможны вследствие невыполнения закона сохранения энергии. Под действием гармонического возмущения с частотой ω система может совершить переход за единицу времени из состояния ψ_i с энергией E_i в состояние ψ_f с энергией E_f с вероятностью

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega).$$

Эта формула означает, что закон сохранения энергии разрешает переходы между любыми энергетическими состояниями, отличающимися друг от друга на квант энергии $\hbar\omega$. Однако, для оценки вероятности перехода необходимо знать матричный элемент возмущения W_{fi} , который может быть отличным от нуля лишь в определенных условиях. Если для некоторой пары состояний i и f $W_{fi} = 0$, то $W_{if} = 0$ и переход называется запрещенным; если $W_{if} \neq 0$, то переход называется разрешенным. Условия, определяющие ненулевые значения матричного элемента W_{if} и тем самым разрешенные переходы,

называются правилами отбора. Обычно эти правила диктуются симметрией системы. При этом правила отбора не указывают, что переход будет наблюдаться, а лишь будут свидетельствовать о том, что он разрешен по симметрии. Детальное рассмотрение этого вопроса основано на следующей теореме.

Пусть $\psi_i^{(\alpha)}$ есть одна из функций базиса неприводимого неединичного (не тождественного) представления группы симметрии. Тогда ее интеграл по всему конфигурационному пространству данной физической системы тождественно обращается в нуль:

$$\int \psi^{(\alpha)} dq = 0.$$

Действительно, взятый по всему пространству интеграл инвариантен по отношению к любому преобразованию системы координат, в том числе по отношению к любому преобразованию симметрии. Поэтому

$$\int \psi_i^{(\alpha)} dq = \int T^{(\alpha)}(G_a) \psi_i^{(\alpha)} dq = \int \sum_k T_{ki}^{(\alpha)}(G_a) \psi_k^{(\alpha)} dq.$$

Просуммируем это равенство по всем элементам группы. Интеграл слева просто умножается на порядок группы g , и мы получаем

$$g \int \psi_i^{(\alpha)} dq = \sum_k \psi_k^{(\alpha)} \sum_{G_a} T_{ki}^{(\alpha)}(G_a) dq.$$

Но для всякого неединичного неприводимого представления имеем тождественно $\sum_{G_a} T_{ki}^{(\alpha)} = 0$ (это есть частный случай соотношений ортогональности, когда одно из неприводимых представлений есть единичное). Тем самым теорема доказана.

Следствие теоремы имеет более важное значение, чем сама теорема: если ψ_i есть функция, относящаяся к некоторому приводимому представлению $T(G_a)$ группы, то интеграл $\int \psi_i dq$ будет отличен от нуля только в том случае, если это представление содержит в себе единичное представление. Действительно, опять можно записать

$$g \int \psi dq = \sum_k \psi_k \sum_{G_a} T_{ki}(G_a) dq.$$

С помощью унитарной матрицы A матрицы $T(G_a)$ приводятся к квазидиагональному виду

$$T^{(d)}(G_a):$$

$$T = A^{-1} T^{(d)} A = A^+ T^{(d)} A,$$

так что

$$\begin{aligned} \sum_{G_a} T_{ki}(G_a) &= \sum_{G_a} \sum_{\alpha\beta} A_{\alpha k}^* T_{\alpha\beta}^{(d)}(G_a) A_{\beta i}, \\ \sum_{G_a} T_{ki}(G_a) &= \sum_{\alpha\beta} A_{\alpha k}^* \left\{ \sum_{G_a} T_{\alpha\beta}^{(d)}(G_a) \right\} A_{\beta i}. \end{aligned}$$

Отсюда сразу же следует, что, если $T^{(d)}$ не содержит единичного представления, то $\int \psi dq = 0$. Следствие доказано.

Матричный элемент W_{fi} имеет вид

$$W_{fi} = \int \psi_f^{(\alpha)*} \psi_i^{(\beta)} dq,$$

где α и β отличают различные энергетические уровни (термы), а индексы i и f нумеруют волновые функции состояний, относящиеся к одному и тому же вырожденному терму. Обозначим неприводимые представления группы симметрии данной системы G , осуществляемые функциями $\psi_f^{(\alpha)}$ и $\psi_i^{(\beta)}$, через $T^\alpha(G_a)$ и $T^{(\beta)}(G_a)$. Представление, отвечающее преобразованию W , будет, вообще приводимым и будет определяться

характером возмущения W , которое может быть скалярным, векторным или тензорным. Рассмотрим эти случаи отдельно.

1. Скалярное возмущение. Оператор W инвариантен (не изменяется) при операциях симметрии G_a . Преобразование подинтегрального выражения определяется прямым (внутренним кронекеровским) произведением представлений $T^{(\alpha)*}$ и $T^{(\beta)}$ при различных α и β не содержит единичного представления; при одинаковых α и β в $T^{(\alpha)*} \times T^{(\alpha)}$ входит единичное представление, причем один только раз. Таким образом, мы приходим к выводу, что для скалярного оператора W отличны от нуля матричные элементы лишь для переходов между состояниями одинакового типа (т.е., относящихся к одному и тому же неприводимому представлению).

2. Векторное возмущение. В этом случае в отношении операций симметрии оператор W преобразуется подобно проекции вектора (радиуса-вектора $\vec{r}$), выполняющей роль базисной функции, как $\psi_f^{(\alpha)}$ и $\psi_i^{(\beta)}$. Матричный элемент W_{fi} будет отличен от нуля в том случае, когда прямое произведение $T^{(\alpha)*} \times T^{(w)} \times T^{(\beta)}$ будет содержать единичное представление, т.е., когда

$$r_1 = \frac{1}{g} \sum_{G_a} \chi^{(\alpha)*}(G_a) \chi^{(w)}(G_a) \chi^{(\beta)}(G_a) \neq 0.$$

Рассмотрим конкретные примеры, взяв группу O_h .

В группе O_h десять классов. Для вычисления характеров $\chi^{(w)}$ векторного представления каждому классу удобно сопоставить матрицу (ось z принята за ось поворотов):

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, C_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$C_4 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, C_2 = C_4^2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$iC_3 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, iC_4 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$iC_2 = iC_4^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Отсюда получаем для характеров:

W	E	$6C_4$	$6C_2$	$3C_4^2$	$8C_3$	i	$6iC_4$	$6iC_2$	$3iC_4^2$	$8iC_3$
χ	3	1	-1	-1	0	-3	-1	1	1	0

Теперь мы готовы, чтобы подсчитать коэффициенты r_1 для различных переходов; будем обозначать их как $r_1(\Gamma_\beta \rightarrow \Gamma_\alpha)$, что соответствует переходу от состояния β к состоянию α . Представления, по которым преобразуются $\psi_i^{(\beta)}$ и $\psi_f^{(\alpha)}$ это есть неприводимые представления группы O_h , их характеры можно найти в любом учебнике.

Конкретные примеры:

$$r_1(\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1) = \frac{1}{48} [1 \cdot 1 \cdot 3 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot 1 + \\ + 8 \cdot 1 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot (-3) \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 + 8 \cdot 1 \cdot 0 \cdot 1] = 0;$$

$$r_1(\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{12}) = \frac{1}{48} [1 \cdot 1 \cdot 3 \cdot 2 + 6 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot 2 + 8 \cdot 1 \cdot \\ \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-3) \cdot 2 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot 0 + 6 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 2 + 8 \cdot 1 \cdot 0 \cdot (-1)] = 0;$$

$$r_1(\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{15}) = \frac{1}{48} [1 \cdot 1 \cdot 3 \cdot 3 + 6 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + \\ + 8 \cdot 1 \cdot 0 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot (-3) \cdot (-3) + 6 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 + \\ + 8 \cdot 1 \cdot 0 \cdot 0] = 1,$$

и т.д. Число 48 это, естественно, порядок O_h ; слагаемые, стоящие в квадратных скобках, представляют произведение четырех сомножителей: первый – число элементов в классе, второй – характер Γ_β (в данном случае Γ_1), третий – характер $\chi^{(w)}$, четвертый – характер Γ_α .

Итог расчетов следующий: из состояния Γ_1 разрешен только переход $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{15}$, остальные переходы запрещены; из состояния Γ_2 разрешен переход только в состояние Γ_{15} .

Приведем еще результаты расчетов для переходов из трехкратно вырожденных состояний (Γ_{15}, Γ_{25}): из Γ_{15} разрешены переходы в Γ_1, Γ_{12} и Γ_{12} , другие переходы запрещены.

3. Тензорное возмущение. Возмущения, преобразующиеся как произведения проекций радиус-вектора (xy, yz, zx) являются тензорными. Совокупность (xy, yz, zx) можно рассматривать как совокупность проекций аксиального вектора. Эти проекции преобразуются в соответствии с представлением Γ'_{25} . Действительно, приняв ось C_4 за ось z , будем иметь:

$$C_4 \begin{pmatrix} xy \\ yz \\ zx \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y(-x) \\ (-x)z \\ zy \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} xy \\ yz \\ zx \end{pmatrix}, \quad \chi(C_4) = -1;$$

отсюда следует также, что $\chi(C_4^2) = -1$.

Поворот вокруг оси C_2 преобразует x в $-z$, y в $-y$ и z в $-x$, поэтому

$$i \begin{pmatrix} xy \\ yz \\ zx \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (-z)(-y) \\ (-y)(-x) \\ (-x)(-z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} xy \\ yz \\ zx \end{pmatrix}, \quad \chi(C_2) = 1.$$

Для преобразования инверсии i имеем:

$$i \begin{pmatrix} xy \\ yz \\ zx \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (-x)(-y) \\ (-y)(-z) \\ (-z)(-x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} xy \\ yz \\ zx \end{pmatrix}, \quad \chi(i) = 3.$$

Также имеем:

$$\chi(iC_4) = -1, \chi(iC_4^2) = -1, \chi(iC_2) = 1.$$

Поворот C_3 приводит к преобразованию $x \rightarrow y, y \rightarrow -z, z \rightarrow -x$, поэтому

$$C_3 \begin{pmatrix} xy \\ yz \\ zx \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y(-z) \\ (-z)(-x) \\ (-x)y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} xy \\ yz \\ zx \end{pmatrix}, \chi(C_3) = 0,$$

и $\chi(iC_3) = 0$.

Рассмотрим теперь переходы; начнем, например, с $\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma^{(\beta)}$:

$$r_1(\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma_1) = \frac{1}{48} [1 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) \cdot 1 + \\ + 8 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) \cdot 1 + \\ + 8 \cdot 0 \cdot 0 \cdot 1] = 1,$$

$$r_1(\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma_2) = \frac{1}{48} [9 \cdot 1 + 6 \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 + 9 \cdot 1 + 6 \cdot (-1) + \\ + 6 \cdot (-1) + 3 \cdot 1] = 0, \text{ и т.д.}$$

Разрешенными переходами являются только $\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma_1$ и $\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma_{12}$. Аналогичным образом могут быть рассмотрены и другие переходы.

В данном параграфе были исследованы квантовые переходы на примере группы O_h . Подобным же образом могут быть найдены правила отбора и для любой другой группы.

§ 8. Инфракрасные спектры

Основной механизм поглощения или испускания света связан с электрическим дипольным моментом, оператор которого преобразуется по векторному представлению группы $\mathfrak{R}_3$. Матричный элемент W_{fi} , определяющий вероятность перехода из основного колебательного состояния ψ_i в фундаментальное состояние ψ_f , записывается в виде

$$W_{fi} = \int \psi_f^{(\alpha)} W \psi_i^{(\beta)} dq,$$

где W – оператор дипольного момента; $\psi_i^{(\beta)}$ – волновая функция основного полносимметричного состояния, преобразующаяся по единичному представлению с индексом β ; $\psi_f^{(\alpha)}$ – волновая функция возбужденного (фундаментального) состояния, преобразующаяся по представлению с индексом α .

Воспользуемся сформулированными правилами отбора для переходов $i \rightarrow f$. Подинтегральное выражение преобразуется по представлению $T^{(\alpha)} \otimes T^{(W)} \otimes T^{(\beta)}$ (β – единичное, $T^{(\beta)} = E$). Если $T^{(\alpha)}$ содержится в $T^{(W)} \otimes T^{(\beta)}$, то матричный элемент W_{fi} будет отличен от нуля, т.е., переход $i \rightarrow f$ будет разрешен по симметрии.

Обратимся к конкретным примерам, вспоминая, что характеры векторного представления вычисляются по формулам:

$$\chi^{(W)}(R(\theta)) = 2 \cos \theta + 1,$$

$$\chi^{(W)}(S(\theta)) = 2 \cos \theta - 1.$$

1. Вода H_2O .

Группа симметрии C_{2v} , ее элементы: $E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$; ее неприводимые представления обозначались как A_1, B_1, A_2, B_2 .

Для характеров $\chi^{(W)}$ имеем:

	E	C_2	σ_v	σ'_v
$\chi^{(W)}$	3	-1	1	1

Как было установлено в (5.1), полное колебательное представление для группы C_{2v} имеет вид $T^{(кол)} = 2A_1 \oplus B_1$. Функции $\psi_f^{(\alpha)}$ преобразуются, таким образом по $A_1 (\alpha = A_1)$ или по $B_1 (\alpha = B_1)$. По обычной формуле легко определить сколько раз A_1 и B_1 входят в $T^W \otimes E$. Имеем:

$$r_{A_1} = \frac{1}{4}(3 \cdot 1 - 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 1;$$

аналогично, $r_{B_1} = 1$ (также $r_{A_2} = 0, r_{B_2} = 1$, но это не представляет интереса для правил отбора).

2. Аммиак NH_3 .

Группа симметрии C_{v3} . Неприводимые представления: A_1, A_2, E . Как и в п.1, получаем:

$$r_{A_1} = 1, \quad r_E = 1,$$

т.е., $T^{(W)} \otimes E = A_1 \oplus E$, при этом $\psi_f^{(\alpha)}$ преобразуется либо по A_1 , либо по

$$E(T^{(кол)} = 2A_1 \oplus 2E).$$

Таким образом, как в молекуле воды, так и в молекуле аммиака будут возбуждаться все фундаментальные состояния.

§ 9. Молекулярные орбитали (метод линейной комбинации атомных орбит)

Под молекулярными орбиталями понимают одноэлектронные волновые функции молекулы. Одним из способов их нахождения является метод линейной комбинации атомных орбит. Его суть удобно прояснить на примере гипотетической молекулы Н, состоящей из трех протонов и трех электронов. Трехэлектронную задачу, как показывается в квантовой механике, можно свести к одноэлектронной. Иначе говоря, задача сводится к нахождению волновой функции электрона (молекулярной орбитали) в поле трех протонов (последние, по предложению, находятся в вершинах равностороннего треугольника). На электрон, движущийся вблизи одного из протонов, действует поле, близкое к полю в атоме водорода. Поэтому в этой области пространства волновая функция электрона должна быть близка к волновой функции (атомной орбите) водорода, центрированной на рассматриваемом протоне. Полную волновую функцию электрона в молекуле (молекулярную орбиталь) можно в нулевом приближении записать в виде линейной комбинации атомных орбит.

Схематическое изображение молекулы имеет вид рис.6.1.:

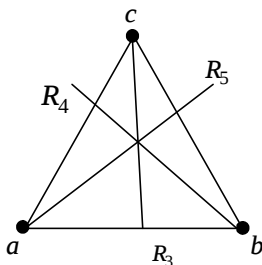


Рис.6.1.

В качестве атомных орбит выбираем сферически-симметричные функции $1s$ – состояния атома водорода, центрированные в точках a, b, c – будем обозначать их как $\varphi(a), \varphi(b), \varphi(c)$. Группа симметрии молекулы – D_3 ; число классов – три: $E; R_1, R_2; R_3, R_4, R_5$.

Введем векторное пространство с ортами

$$\varphi(a) \equiv (\varphi(a), 0, 0),$$

$$\varphi(b) \equiv (0, \varphi(b), 0),$$

$$\varphi(c) \equiv (0, 0, \varphi(c));$$

левые части в этих записях есть просто сокращенные обозначения векторов, проекции которых представлены в правых частях. Произвольный вектор пространства запишет в виде линейной комбинации $\alpha\varphi(a) + \beta\varphi(b) + \gamma\varphi(c)$.

Молекулярными орбиталями будут являться те линейные комбинации, которые при операциях симметрии преобразуются по неприводимым представлениям группы. Это следует из того, что молекулярные орбитали являются волновыми функциями, т.е., решениями уравнения Шредингера, гамильтониан которого инвариантен относительно преобразований симметрии молекулы. Соответствующие линейные комбинации легко находятся с помощью проекционных операторов.

Составляем таблицу, показывающую результаты преобразований ортов под действием операций симметрии:

Таблица 6.1

D	$\varphi(a)$	$\varphi(b)$	$\varphi(c)$
E	$\varphi(a)$	$\varphi(b)$	$\varphi(c)$
R	$\varphi(b)$	$\varphi(c)$	$\varphi(a)$
R	$\varphi(c)$	$\varphi(a)$	$\varphi(b)$
R	$\varphi(b)$	$\varphi(a)$	$\varphi(c)$
R	$\varphi(c)$	$\varphi(b)$	$\varphi(a)$
R	$\varphi(a)$	$\varphi(c)$	$\varphi(b)$

Например, $T(R_2)\varphi(b) = \varphi(a)$, $T(R_5)\varphi(c) = \varphi(b)$, и т.д. Из этой таблицы легко получается таблица характеров:

D_3	E	R_1, R_2	R_3, R_4, R_5
χ	3	0	1

Приводимое представление T , задаваемое табл. 6.1 распадается на два неприводимых представления группы D_3 : $T = A_1 \oplus E$ (A_1 – одномерное, E – двумерное).

Применив проекционный оператор с $\alpha = A_1$, имеем

$$P^{(A_1)}\varphi(a) = \frac{1}{3}(\varphi(a) + \varphi(b) + \varphi(c)).$$

Действие $P^{(A_1)}$ на $\varphi(b)$ и $\varphi(c)$ не дает ничего нового. Положив $\alpha = E$, получаем

$$P^{(E)}\varphi(a) = \frac{1}{3}(2\varphi(a) - \varphi(b) - \varphi(c)), \quad (6.13)$$

$$P^{(E)}\varphi(b) = \frac{1}{3}(2\varphi(b) - \varphi(c) - \varphi(a)), \quad (6.14)$$

$$P^{(E)}\varphi(c) = \frac{1}{3}(2\varphi(c) - \varphi(a) - \varphi(b)), \quad (6.15)$$

Среди функций (6.13 – 6.15) независимых только две. Выберем из них первую, а вместо второй или третьей возьмем их разность

$$P^{(E)}\varphi(b) - P^{(E)}\varphi(c) = \varphi(b) - \varphi(c).$$

Таким образом, для нормированных молекулярных орбиталей молекулы H_3 имеем

$$\psi^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi(a) + \varphi(b) + \varphi(c)),$$

$$\psi_1^{(E)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi(a) - \varphi(b) - \varphi(c)),$$

$$\psi_2^{(E)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi(b) - \varphi(c)).$$

Глава 7. Теория групп в физике твердого тела

§ 1. Неприводимые представления группы трансляций. Зона Бриллюэна

Кристаллы, как и молекулы, обладают симметрией. Однако, в отличие от молекул, для кристаллов характерно наличие трансляционной симметрии. Это означает, что атомы или ионы, из которых состоит кристалл, упорядоченно расположены в некоей пространственной решетке, узлы которой определяются векторами

$$\vec{r} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3,$$

где n_i – целые числа ($n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$), а некопланарные векторы $\vec{a}_i$ называются векторами основных трансляций. Параллелепипед, построенный на векторах $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, называется элементарной ячейкой. В простейших кристаллах, состоящих из атомов одного сорта, в каждом узле расположен точно один атом. В общем же случае с каждым узлом решетки связана некоторая совокупность атомов с определенным расположением. Определяемая векторами $\vec{r}$ пространственная решетка простирается, очевидно, до бесконечности, хотя реальные кристаллы, разумеется, конечны; мы для наших целей ограничимся, тем не менее, рассмотрением модели бесконечного кристалла.

Симметрия бесконечного кристалла определяется, как уже упоминалось, как вращениями, так и трансляциями, совмещающими кристалл с самим собой и образующими так называемые пространственные (кристаллические) группы. В данном пособии мы остановимся лишь на рассмотрении трансляционной симметрии и ее проявлении в квантовой механике кристаллов.

Трансляционная симметрия определяет группу трансляций $\mathcal{T}(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ (являющейся вообще подгруппой некоторой пространственной группы) как группу операторов трансляций $P(\vec{r}) \equiv P(n_1, n_2, n_3)$, смещающих произвольную точку $\vec{r}$ в точку $\vec{r} + \vec{r}$:

$$P(\vec{r})\vec{r} = \vec{r} + \vec{r} = \vec{r} + n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3.$$

Число элементов этой группы, очевидно, бесконечно велико.

Закон умножения для трансляций сразу же следует из их определения, а именно

$$P(\vec{m})P(\vec{n})\vec{r} = P(\vec{m})(\vec{r} + \vec{n}) = \vec{r} + \vec{n} + \vec{m} = \vec{r} + (\vec{n} + \vec{m}) = P(\vec{n} + \vec{m})\vec{r}.$$

Группа трансляций, очевидно, абелева; в частности, трансляции в направлениях всех трех основных векторов $\vec{a}_i$ коммутируют друг с другом. Таким образом, группу трансляций можно рассматривать как прямое произведение трех подгрупп трансляций вдоль основных направлений. Рассмотрим одну из таких подгрупп, например, $\mathcal{T}(\vec{a}_1, 0, 0)$. Она абелева, и потому ее неприводимые представления одномерны, причем

$$T(n_1, 0, 0)T(m_1, 0, 0) = T(n_1 + m_1, 0, 0). \quad (7.1)$$

Представления группы трансляций обычно обозначают для простоты как $T(\vec{r}) \equiv T(n_1, n_2, n_3)$ вместо $T(P(\vec{r}))$. Учитывая, что единичному элементу $P(0, 0, 0)$ соответствует единичный матричный элемент, т.е. $T(0, 0, 0) = 1$, и определив постоянную α равенством $\alpha = T(1, 0, 0)$, из равенства (7.1) получаем, что $T(n_1, 0, 0) = \alpha^{n_1}$. Для того, чтобы представление T было унитарным, величина α должна быть комплексным числом с

модулем, равным единице; ее удобно записать в виде $\alpha = \exp(-2\pi i k_1)$, k_1 – действительное число, используемое в качестве индекса представления. Таким образом,

$$T^{(k_1, 0, 0)}(n_1, 0, 0) = \exp(-2\pi i k_1 n_1) \quad (7.2)$$

Поскольку n_1 – всегда целое число, отсюда следует, что два представления с индексами k_1 и $k'_1 = k + p$ тождественны, если p – целое число. Поэтому для описания всех унитарных неприводимых представлений необходимо, чтобы индекс k_1 принимал любые значения в пределах интервала единичной длины. Оказывается, однако, что очевидный интервал $0 \leq k_1 < 1$ не всегда наиболее удобен.

Неприводимые представления полной группы трансляций $\mathcal{T}(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ получаются как прямые произведения представлений вида и поэтому являются одномерными; они характеризуются тремя параметрами k_1, k_2, k_3 и имеют вид

$$\begin{aligned} T^{(\vec{k})}(\vec{n}) &= T^{(k_1, 0, 0)}(n_1, 0, 0) \otimes T^{(0, k_2, 0)}(0, n_2, 0) \otimes T^{(0, 0, k_3)}(0, 0, n_3) = \\ &= \exp[-2\pi i (k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3)]. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Определим векторы $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ с помощью уравнений

$$\vec{b}_i \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (7.4)$$

и назовем их векторами базиса в так называемом пространстве обратной решетки. Легко убедиться, что

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}{\vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}, \quad (7.5)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]}{\vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}, \quad (7.6)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}{\vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]} \quad (7.7)$$

Введя векторы

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3,$$

соотношение (7.3) можно записать в виде

$$T^{(\vec{k})}(\vec{n}) = \exp(-i \vec{k} \vec{n}),$$

где $\vec{n}$ обозначает элемент группы, а $\vec{k}$ играет роль индекса неприводимого представления.

Как было отмечено, в одномерном случае все представления с индексом $k_2 + p$, где p – любое целое число, тождественно представлению с индексом k_1 ; в трехмерном случае то же будет справедливо для представлений, полученных добавлением целых чисел к любому из k_i . Этот результат удобно сформулировать, если ввести обратную решетку как совокупность точек, определяемых векторами

$$\vec{K}_m = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3,$$

где m_i – целые числа. Отсюда видно, что представления с индексами $\vec{k}$ и $\vec{k} + \vec{K}_m$ эквивалентны:

$$T^{(\vec{k} + \vec{K}_m)} = \exp \left[-i (\vec{k} + \vec{K}_m) \cdot \vec{r} \right] = \exp (-i \vec{k} \cdot \vec{r}) = T^{(\vec{k})}(\vec{r}).$$

Имеет место простое правило для построения прямого произведения представлений группы трансляций, а именно

$$\begin{aligned} T^{(\vec{k})}(\vec{r}) \otimes T^{(\vec{k}')}(\vec{r}) &= \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{r}) \exp(-i \vec{k}' \cdot \vec{r}) = \\ &= \exp \left[-i (\vec{k} + \vec{k}') \cdot \vec{r} \right] = T^{(\vec{k} + \vec{k}')}(\vec{r}). \end{aligned}$$

К индексу получающегося представления можно, очевидно, не изменяя результата, добавить вектор обратной решетки:

$$T^{(\vec{k})} \otimes T^{(\vec{k}')} = T^{(\vec{k} + \vec{k}' + \vec{K}_m)}.$$

§ 2. Зона Бриллюэна

Различные представления можно получать, изменяя параметры k_1, k_2, k_3 в интервале единичной длины. Этим условием определяется область нахождения вектора $\vec{k}$. Если выбрать интервалы $0 \leq k_i < 1$, то областью вектора $\vec{k}$ будет параллелепипед, построенный на базисных векторах $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$. Удобнее, однако, выбирать область, максимально симметричную относительно начала координат, допуская тем самым отрицательные значения величин k_i . Полученная таким образом область изменения вектора $\vec{k}$ называется зоной Бриллюэна. Зона Бриллюэна определяется как область, ограниченная плоскостями, которые делят пополам векторы, соединяющие начало координат со всеми ближайшими узлами обратной решетки, и при этом ортогональны этим векторам.

На рис.7.1 приведены некоторые примеры двумерных решеток совместно с их обратными решетками и зонами Бриллюэна. В этих примерах непосредственно использовалось соотношение (7.4), определяющее векторы $\vec{b}_i$.

	Простая прямоугольная	Гексагональная	Центрированная квадратная
Пространственная решетка			
Обратная решетка и первая зона Бриллюэна (заштрихована)	 $ b_1 = 2\pi/ a_1 $	 $ b_1 = 4\pi/\sqrt{3} a_1 $	 $ b_1 = 2\sqrt{2}\pi/ a_1 $

Рис.7.1.

Легко показать, что точечная симметрия обратной решетки совпадает с точечной симметрией пространственной решетки. Действительно, векторы обратной решетки $\vec{K}_m$ удовлетворяют условию

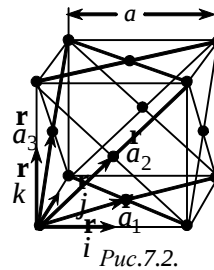
$$\exp(i \vec{K}_m \cdot \vec{r}) = 1$$

для всех узлов решетки $\mathbf{\hat{n}}$. Очевидно, и, наоборот, любой вектор удовлетворяющий этому условию, для всех $\mathbf{\hat{n}}$, должен быть вектором обратной решетки. Если выбрать вращение R_i , принадлежащее точечной группе, которая оставляет неизменной пространственную решетку, то точка $R_i^{-1}\mathbf{\hat{n}}$ тоже будет узлом решетки, так что $\exp(i\mathbf{\hat{K}}_m \cdot R_i^{-1}\mathbf{\hat{n}}) = 1$. Скалярное произведение в показателе экспоненты можно записать как $R_i \mathbf{\hat{K}}_m \cdot \mathbf{\hat{n}}$; поэтому $\exp(iR_i \mathbf{\hat{K}}_m \cdot \mathbf{\hat{n}}) = 1$. Это означает, что точка $R_i \mathbf{\hat{K}}_m$ тоже является узлом обратной решетки. Таким образом, любой элемент R_i точечной группы переводит все векторы обратной решетки в такие же векторы; следовательно, обратная решетка обладает той же симметрией, что и пространственная решетка.

§ 3. Построение зоны Бриллюэна для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки

ГЦК-решетку имеют алмаз, а также кремний и германий. Условная элементарная не базисная ячейка для этой решетки имеет форму куба с ребром a (рис.7.2); $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ – орты декартовой прямоугольной системы координат. Векторы $\mathbf{\hat{a}}_1, \mathbf{\hat{a}}_2, \mathbf{\hat{a}}_3$ определяют базисную (примитивную) ячейку, ее объем в четыре раза меньше объема из рис.7.2 видно, что

$$\begin{aligned}\mathbf{\hat{a}}_1 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j}), \quad \mathbf{\hat{a}}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k}), \\ \mathbf{\hat{a}}_3 &= \frac{a}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{i}); \text{ отсюда для проекций} \\ \mathbf{\hat{a}}_1 &= \frac{a}{2}\{1;1;0\}, \quad \mathbf{\hat{a}}_2 = \frac{a}{2}\{0;1;1\}, \\ \mathbf{\hat{a}}_3 &= \frac{a}{2}\{1;0;1\}.\end{aligned}$$



векторов $\mathbf{\hat{a}}_1, \mathbf{\hat{a}}_2, \mathbf{\hat{a}}_3$ имеем:

Для объема базисной ячейки получаем:

$$V_a = |\mathbf{\hat{a}}_1 [\mathbf{\hat{a}}_2 \times \mathbf{\hat{a}}_3]| = \frac{a^3}{8} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{a^3}{4}.$$

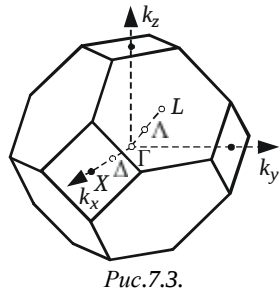
Из (7.4 – 7.7) для векторов обратной решетки имеем:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{\hat{b}}_1 &= \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}), \\ \mathbf{\hat{b}}_2 &= \frac{2\pi}{a}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}), \\ \mathbf{\hat{b}}_3 &= \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}) \end{aligned} \right\} \quad (7.8)$$

Заметим, что векторы $\mathbf{\hat{a}}_1, \mathbf{\hat{a}}_2, \mathbf{\hat{a}}_3$, а также векторы $\mathbf{\hat{b}}_1, \mathbf{\hat{b}}_2, \mathbf{\hat{b}}_3$ не являются взаимно перпендикулярными. Семь вершин параллелепипеда, построенного на векторах $\mathbf{\hat{b}}_1, \mathbf{\hat{b}}_2, \mathbf{\hat{b}}_3$, характеризуются относительно начало O векторами $\mathbf{\hat{b}}_1, \mathbf{\hat{b}}_2, \mathbf{\hat{b}}_3$, $\mathbf{\hat{b}}_1 + \mathbf{\hat{b}}_2, \mathbf{\hat{b}}_1 + \mathbf{\hat{b}}_3, \mathbf{\hat{b}}_2 + \mathbf{\hat{b}}_3, \mathbf{\hat{b}}_1 + \mathbf{\hat{b}}_2 + \mathbf{\hat{b}}_3$; их выражения через $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ имеют вид (7.8), и

$$\begin{aligned} \mathbf{\hat{b}}_1 + \mathbf{\hat{b}}_2 &= \frac{2\pi}{a} \cdot 2\mathbf{j}, \quad \mathbf{\hat{b}}_1 + \mathbf{\hat{b}}_3 = \frac{2\pi}{a} \cdot 2\mathbf{i}, \\ \mathbf{\hat{b}}_2 + \mathbf{\hat{b}}_3 &= \frac{2\pi}{a} \cdot 2\mathbf{k}, \quad \mathbf{\hat{b}}_1 + \mathbf{\hat{b}}_2 + \mathbf{\hat{b}}_3 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}). \end{aligned}$$

Разделим эти векторы на 2 и обозначим в порядке очередности как $\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \vec{q}_{12}, \vec{q}_{13}, \vec{q}_{23}$ и $\vec{q}_{123}$; последние, очевидно, суть нормали к плоскостям, которые делят расстояние от точки O до семи вышеупомянутых углов. Векторы $\vec{q}_{12}, \vec{q}_{13}, \vec{q}_{23}$ взаимно перпендикулярны; они направлены по $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ к центрам квадратных граней зоны Бриллюэна. На рис.7.3 указаны для примера грани зоны Бриллюэна, нормали к которым есть $\vec{q}_{13}, \vec{q}_{123}$ и $\vec{q}_{12\bar{3}} = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$.



Задача построения зоны Бриллюэна заключается в определении координат вершин зоны. Найдем для иллюстрации координаты точки A . Заметим, прежде всего, что, если $\vec{q}$ – нормаль к некоторой плоскости, а $\vec{p}$ – ее текущий радиус-вектор, то уравнение плоскости записывается в виде

$$\vec{p}\vec{q} = pq \cos \varphi = q^2.$$

Ясно, что координаты вершины $A \{p_1, p_2, p_3\}$ мы найдем, решая совместно уравнения

$$\left. \begin{aligned} \vec{p}\vec{q}_{13} &= q_{13}^2, \\ \vec{p}\vec{q}_{123} &= q_{123}^2, \\ \vec{p}\vec{q}_{12\bar{3}} &= q_{12\bar{3}}^2 \end{aligned} \right\},$$

где $\vec{p} = \{p_1, p_2, p_3\}$. Далее имеем:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= \frac{2\pi}{a}, \\ p_1 + p_2 + p_3 &= \frac{2\pi}{a} \cdot 3 \cdot \frac{1}{2}, \\ p_1 + p_2 - p_3 &= \frac{2\pi}{a} \cdot 3 \cdot \frac{1}{2}, \end{aligned} \right\}$$

откуда получаем

$$p_1 = \frac{2\pi}{a}, p_2 = \frac{\pi}{a}, p_3 = 0.$$

Аналогично находятся координаты других вершин; задача решена.

§ 4. Теорема Блоха

Одна из центральных задач квантовой физики твердого тела это задача о движении электрона в кристалле. В одноэлектронной модели принимается, что каждый электрон движется независимо от других в некоем периодическом потенциале $V(\vec{r})$, т.е., предполагается, что $V(\vec{r})$ обладает трансляционной симметрией кристалла:

$$V(\vec{r} + \vec{h}) = V(\vec{r}).$$

Действие трансляций на волновую функцию $\phi(\vec{r})$ электрона записывается согласно (Гл. 3, § 3) в виде

$$T(\vec{h})\phi(\vec{r}) = \phi(P^{-1}(\vec{h})\vec{r}) = \phi(\vec{r} - \vec{h}). \quad (7.9)$$

Для этого преобразования $T(\vec{h})$ выполняется групповой закон умножения

$$T(\vec{m})T(\vec{h})\phi(\vec{r}) = \phi(\vec{r} - \vec{m} - \vec{h}) = T(\vec{m} + \vec{h})\phi(\vec{r}),$$

что и требуется в общем случае от любого представления группы. Если в кристалле отсутствует какая-либо симметрия (т.е., отсутствуют какие-либо специальные соотношения между $\vec{a}_i$), то собственные состояния электрона будут преобразовываться по

неприводимым представлениям группы трансляций. Это означает, что такие состояния будут характеризоваться вектором $\mathbf{k}$ и обладать трансформационными свойствами

$$T(\mathbf{n})\varphi^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = T^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r})\varphi^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n})\varphi^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}).$$

Отсюда с учетом (7.9) получаем

$$\varphi^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r} - \mathbf{n}) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n})\varphi^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}). \quad (7.10)$$

Так как представление одномерно, собственное состояние $\varphi^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r})$ должно быть невырожденным. Полученный результат (7.10) называется теоремой Блоха. Смысл ее заключается в том, что если известно, как изменяется собственная функция в одной ячейке кристалла, то характер ее изменения во всех остальных ячейках будет определяться индексом $\mathbf{k}$ и сводиться к простому изменению фазы. Теорему Блоха обычно формулируют как утверждение, что собственная функция $\varphi^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r})$ имеет вид

$$\varphi^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (7.11)$$

где функция $u_{\mathbf{k}}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r})$ инвариантна относительно трансляций:

$$u_{\mathbf{k}}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r} - \mathbf{n}) = U_{\mathbf{k}}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}). \quad (7.12)$$

Эквивалентность этих формулировок вытекает из того, что если $\varphi^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r})$ в виде (7.9) подставить в (7.11), то для $u_{\mathbf{k}}^{\mathbf{r}}$ вытекает свойство (7.12).

Для нахождения функции $u_{\mathbf{k}}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r})$ нужно записать уравнение Шредингера для электрона, движущегося в периодическом потенциале. Гамильтониан в этом случае имеет вид

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2M} + V(\mathbf{r}),$$

где $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{n})$. С учетом (7.12) для $U_{\mathbf{k}}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r})$ получаем

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}),$$

или

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + \varepsilon(\mathbf{k}) - V(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) = 0, \quad (7.13)$$

Поскольку $u_{\mathbf{k}}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r})$ – периодическая функция, уравнение (7.13) можно решать лишь в пределах одной элементарной ячейки. Таким образом, теория групп позволяет свести задачу для всего кристалла к задаче для одной элементарной ячейки. При каждом значении $\mathbf{k}$ уравнение (7.13) будет иметь набор решений $\varepsilon_n(\mathbf{k})$. При непрерывном изменении $\mathbf{k}$ будет непрерывно изменяться и ε_n . При каждом значении n энергии $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ образуют так называемую зону.

Литература

1. Вигнер Е. Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров ИЛ, 1961.
2. Любарский Г.Я. Теория групп и ее применение в физике. – Гостехиздат, 1957.
3. Гельфанд И.М., Минлос Р.А., Шапиро З.Я. Представления группы вращений и группы Лоренца. – Физматгиз, 1958.
4. Хамермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. – МИР, 1966.
5. Эллиот Дж., Добер П. Симметрия в физике. – М.: МИР, 1983. – Т. 1, 2.
6. Ivanov E.N. Stat J. Phys. 8. – 1973. – No. 2. – P. 177.
7. Валиев К.А., Иванов Е.Н. УФН. – 1973. – Т. 109. – Вып. 1. – С. 31.