

Н. А. Поклонский

ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

*Допущено Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов учреждений,
обеспечивающих получение высшего образования
по специальности “Физика”*

**Минск
БГУ
2003**

УДК 512.542(075.8)+51:53(075.8)

ББК 22.144я73

П48

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор *Д. С. Умрейко*;
кандидат физико-математических наук *А. Т. Власов*;
кафедра теоретической физики Гродненского
государственного университета им. Янки Купалы
(зав. кафедрой доктор физико-математических наук,
профессор *В. А. Лиопо*)

Поклонский Н. А.

П48 Точечные группы симметрии: Учеб. пособие / Н. А. Поклонский. — Мн.: БГУ, 2003. — 222 с.: ил.
ISBN 985-445-965-9.

В учебном пособии излагаются основы теории конечных групп преобразований евклидова пространства с ее приложениями к атомным и молекулярным системам, кристаллам. Пособие написано на основе курса лекций для студентов специальности “физика” и включает выводы аналитических соотношений и примеры их практического применения. Предназначено для студентов физических специальностей университетов.

УДК 512.542(075.8)+51:53(075.8)
ББК 22.144я73

ISBN 985-445-965-9

© Поклонский Н. А., 2003
© БГУ, 2003

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Глава 1. Начала теории групп преобразований	
§ 1.1. Введение в группы симметрии.....	7
§ 1.2. Основные понятия теории групп.....	10
§ 1.3. Группа перестановок. Теорема Кэли.....	17
Глава 2. Точечная симметрия	
§ 2.1. Оси и плоскости симметрии.....	21
§ 2.2. Группы преобразований C_n , S_n , C_{nh} , C_{nv} , D_n , D_{nh} , D_{nd} , T , T_d , T_h , O , O_h , Y , Y_h	24
§ 2.3. Алгоритм идентификации точечных групп.....	32
Глава 3. Теория представлений конечных групп	
§ 3.1. Регулярное представление.....	36
§ 3.2. Представления групп.....	36
§ 3.3. Соотношения ортогональности. Леммы Шура.....	38
§ 3.4. Базисные функции неприводимых представлений.....	49
§ 3.5. Регулярное представление и построение базисных функций неприводимых представлений.....	52
§ 3.6. Двумерное представление группы D_3	57
§ 3.7. Применение теории групп для определения мод колебаний трехатомной молекулы (симметрия D_3).....	58
§ 3.8. Классификация молекулярных колебаний. Классическое рассмотрение системы взаимодействующих частиц.....	68
§ 3.9. Моды колебаний молекулы воды.....	72
Глава 4. Симметрия уравнения Шредингера	
§ 4.1. Классификация стационарных состояний квантовых систем.....	77
§ 4.2. Симметрия иона H_2^+ : потенциальная энергия.....	80
§ 4.3. Симметрия иона H_2^+ : кинетическая энергия.....	83
§ 4.4. Преобразование пространственной инверсии гамильтониана.....	84
§ 4.5. Прямое произведение неприводимых представлений.....	87
§ 4.6. Правила отбора для матричных элементов переходов системы между ее квантовыми состояниями.....	88
§ 4.7. Характеристики некоторых групп и преобразование декартовых координат при операциях симметрии.....	91
§ 4.8. Нарушение симметрии квантовой системы.....	96
§ 4.9. Применение группы вращений для определения расщепления уровней энергии примесного атома в кристалле.....	97
§ 4.10. Правила отбора для электрических дипольных переходов в поле кубической симметрии.....	101

Глава 5. Симметрия химической связи в молекулах	
§ 5.1. Преобразования симметрии молекулы NH_3	102
§ 5.2. Базисные функции неприводимых представлений. Метод молекулярных орбиталей	104
§ 5.3. Теория направленных валентностей. sp^3 -Гибридизация в молекуле CH_4	108
§ 5.4. Рассмотрение sp^3 -гибридизации с помощью теории групп.....	112
Глава 6. Трансляционная симметрия кристаллов	
§ 6.1. Группы (решетки) Браве и сингонии	114
§ 6.2. Пространственная группа кристалла	120
§ 6.3. Точечная симметрия и анизотропия кристаллов	129
Глава 7. Применение теории групп для описания электронов проводимости в кристаллах	
§ 7.1. Обратная решетка.....	132
§ 7.2. Циклические граничные условия. Неприводимые представления группы трансляций. Зона Бриллюэна	133
§ 7.3. Классификация стационарных состояний электрона в периодическом поле решетки	136
§ 7.4. Звезда волнового вектора электрона в двумерной плоской квадратной решетке	141
Приложение А. Словарь терминов.....	153
Приложение Б. Начала теории конечных групп.....	169
Приложение В. Матрицы	186
Приложение Г. Действие точечных операций симметрии на полярный и аксиальный векторы.....	198
Приложение Д. Проекционные операторы	201
Приложение Е. Применение проекционных операторов для определения мод колебаний молекулы H_2O.....	203
Приложение Ж. “Двойные” группы.....	212
Упражнения	218
Литература.....	222

ПРЕДИСЛОВИЕ

Симметрия — согласованность частей целого — одно из важнейших свойств природы. Понятие симметрии входит во все представления, развиваемые человеком в его противостоянии хаосу. Симметрией объекта называют преобразование, переводящее объект в эквивалентную конфигурацию. Все симметрии объекта образуют его группу симметрии.

Идеи теории групп, математического фундамента симметрии, появились в математике в начале XIX в., а теория представлений групп — на сто лет позже, когда создавалась квантовая теория. Развитие физики связано с расширением используемых групповых конструкций: группа Галилея (законы сохранения энергии, импульса, момента импульса), группа Лоренца (объясняет спин и существование античастиц), унитарные группы (классификация элементарных частиц), калибровочные группы (фундаментальные взаимодействия), суперсимметрия (симметрия между бозонами и фермионами). Существует лишь 14 типов конечных групп симметрии молекул. В основе классической кристаллографии лежат 230 пространственных групп.

В последнее время роль теории групп возрастает в нанотехнологии, молекулярном зодчестве. Например, эпитаксиальный рост кристаллических пленок алмаза (на поверхности природного монокристалла) из молекул метана CH_4 объясняется “адаптированностью” молекул метана к точечной симметрии поверхности кристалла алмаза, насыщенной атомами водорода.

Учебное пособие написано на основе курса лекций для студентов физического факультета Белорусского государственного университета. Излагаются элементы теории конечных групп, их представлений и приложения к молекулам и кристаллам. Задача пособия — повысить математический уровень студентов, специализирующихся по экспериментальной физике, и подготовить их к изучению специальной литературы по применению групповых методов.

Основное внимание уделено группам преобразований, оставляющим систему в исходной конфигурации, — группам симметрии молекул и кристаллов. Большая часть пособия посвящена рассмотрению объектов с дискретными элементами симметрии и объяснению прямых методов получения физических следствий симметрии. Уровень изложения материала предполагает у читателя лишь начальные знания по линейной алгебре и квантовой механике. Приложения должны облегчить понимание основного текста.

Пособие состоит из семи *глав*, главы разбиты на параграфы. Первая глава является введением в теорию конечных групп. Во второй главе рас-

смотрены все типы точечных групп. В третьей главе изложены основы теории представлений конечных групп и теории характеров. Главы 4–7 посвящены приложениям групповых методов, общему анализу следствий существования симметрии. В них даны примеры, которые показывают, как групповые методы вносят общность в исследование сложных квантовомеханических систем. Рассматриваемый здесь круг явлений — молекулярные колебания, состояния электронов в молекулах, затем (гл. 6) вводятся дискретные трансляции (переносы) и их применение к кристаллическим структурам.

Упражнения достаточно просты и предназначены для самостоятельной работы, часть из них снабжена указаниями к решению. В конце пособия приводится *список литературы*, рекомендуемой для дальнейшего чтения.

Рисунки и таблицы нумеруются в пределах каждой главы, например, рис. 3.12 — это рис. 12 в гл. 3.

Формулы пронумерованы в пределах каждого параграфа. Например, отсылка (2.3.5) означает формулу (5) в § 3 гл. 2. При ссылках на формулы внутри главы номер главы опускается. Например, ссылка (4.7) означает формулу (7) в § 4 той же главы.

Замечания нумеруются в пределах каждой главы или приложения (например, запись #5.3. в начале строки — это замечание 3 в гл. 5; конец замечания отмечается знаком “☒”). *Подстрочные сноски* имеют сквозную нумерацию по всему тексту пособия.

Группы симметрии, как правило, обозначаются прописными полужирными курсивными буквами, их элементы — прописными светлыми курсивными буквами. *Векторы* обозначены полужирными символами с прямым начертанием, *операторы* (преобразования симметрии) — прописными светлыми курсивными буквами латинского алфавита. Используемые обозначения (номенклатура) по возможности согласованы с литературой по прикладным аспектам теории групп и квантовой механики.

Искренне признателен А. Т. Власову за обсуждение групповых методов в теоретической физике и написание Приложения Б. Выражаю благодарность С. А. Вырко и Е. Ф. Кислякову за помощь в оформлении книги и конструктивные советы.

Н. А. Поклонский

ГЛАВА 1

НАЧАЛА ТЕОРИИ ГРУПП ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

§ 1.1. Введение в группы симметрии

Многие реальные системы (объекты) обладают симметрией — самоогласованностью частей целого. *Движением* пространства называется взаимно однозначное отображение пространства на себя, сохраняющее расстояния между точками. Если в результате преобразования хотя бы одна точка остается на месте, преобразование называется *точечным*. В общем случае любое движение пространства является поворотом вокруг некоторой оси, поворотом с отражением или параллельным переносом (трансляцией) на некоторый вектор (см. Приложение А).

Однородность и изотропность пространства означают, что группа движений трехмерного евклидова пространства является группой симметрии физической теории. То есть результаты измерений прибором D объекта O полностью совпадают с измерениями прибором RD объекта RO (рис. 1.1).

Движение R трехмерного евклидова пространства называется *симметрией* физического объекта O , если преобразованный объект RO физически не отличается от O . То есть результаты измерений прибором D объекта O полностью совпадают с измерениями тем же прибором D объекта RO .

Если символы S и T , которыми обозначены различные операции симметрии объекта, входят в математические выражения, то они удовлетворяют и некоторым правилам самоогласования. Например, композиция $S \circ T$, означающая результат последовательного применения сначала операции T и затем S , также будет некоторой операцией R симметрии объекта. Кроме того, набор операций содержит в качестве своего элемента тождественное преобразование E , оставляющее все неизменным. Наконец, всегда можно “нейтрализовать” действие любого преобразования обратным, так что $S \circ S^{-1} = E$. Эти правила вместе с ассоциативным законом для операций $S \circ (T \circ R) = (S \circ T) \circ R$ составляют аксиомы теории групп. Если композиция элементов группы обозначена как умножение, то пишут $S \circ T \equiv S \cdot T \equiv ST$, если как сложение элементов, то $S \circ T$ записывают так: $S + T$.

Бинарную операцию \circ на некотором множестве принято называть умножением (произведением) и обозначать точкой, которую можно не писать, также как и знак обычного умножения в алгебре и арифметике.

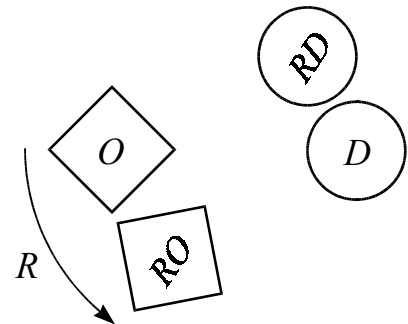


Рис. 1.1. Схема действия преобразования R на объект O и прибор D

Таблица 1.1

Преобразования симметрии и их обозначения

Обозначения		Преобразование
Шёнфлиса	Германа – Могена	
E	1	Тождественное преобразование объекта
C_n	n	Поворот на угол $2\pi/n$. Ось с максимальным значением n называют главной осью (порядка n)
C_2', U_2	2	Поворот на угол π вокруг оси второго порядка, перпендикулярной главной оси
σ_h	$1/m$	Зеркальное отражение относительно плоскости, перпендикулярной главной оси
σ_v	m	Зеркальное отражение относительно плоскости, содержащей главную ось
σ_d	m	Зеркальное отражение относительно плоскости, содержащей главную ось и делящей пополам угол между двумя осями, перпендикулярными или наклонными к главной оси
S_n	$n/m = \bar{n}$	Зеркальное отражение относительно плоскости, перпендикулярной оси вращения C_n
$I = S_2$	$\bar{2}$	Инверсия относительно начала координат (центр симметрии)

Термин *ось* обозначает поворот вокруг оси, а иногда и ось, вокруг которой производится вращение. Бывают *вертикальные*, *горизонтальные* и *наклонные оси* (см. табл. 1.1).

В системе обозначений Шёнфлиса используется одна прописная буква с одним или двумя подстрочными индексами. Буква **C** (от слова *cyclic* — циклическая) употребляется в записи тех точечных групп, которые имеют только главную ось; буква **D** (*diagonal* — диагональная) — для точечных групп с одной или более осями C_2' , перпендикулярными главной оси; буква **S** (*sphenoidal* — клиновидная) — для точечных групп с зеркально-поворотной осью. Буквы **T** и **O** (*tetrahedral* — тетраэдрическая и *octahedral* — октаэдрическая) используются только для обозначения кубических групп. Буква **Y** (*icosahedral* — икосаэдрическая) обозначает группу симметрии икосаэдра или додекаэдра. Подстрочные (нижние) индексы, следующие за прописной буквой, могут быть цифрами или буквами. Индексы $n = 1, 2, 3, \dots$ при буквах **C**, **D**, **S** указывают порядок n главной оси. Буквенные индексы могут быть такие: *i*, *s*, *h*, *v* и *d*. Они означают соответственно: *i* (*inversion*) — центр симметрии, *s* (*single*) — единственную плоскость симметрии, *h* (*horizontal*) — горизонтальную плоскость симметрии, *v* (*vertical*) — вертикальную плоскость симметрии, *d* (*diagonal*) — “диагональную” плоскость, т. е. делящую пополам угол между двумя осями, перпендикулярными (или наклонными) к главной оси.

В международной системе обозначений Германа–Могена сначала записывают число — порядок главной оси симметрии (1, 2, 3, ...), затем пишут символы m или 2 столько раз, сколько плоскостей или осей C_2' существует наряду с главной осью. Если плоскость симметрии перпендикулярна главной оси, то перед ее символом m ставят косую черту, если она параллельна, то черту не ставят. Таким образом, запись $4mm$ обозначает группу с одной осью 4-го порядка и двумя плоскостями симметрии, пересекающимися по этой оси; $4/m$ — группу, которой отвечает одна ось 4-го порядка с перпендикулярной ей плоскостью симметрии. Символами $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ обозначают инверсионно-поворотные оси симметрии. В системе Германа–Могена обозначений элементов симметрии указывается минимальное число элементов, достаточное для того, чтобы определить точечную группу симметрии.

В образовании большинства кристаллографических терминов используются греческие слова: *моно* — один; *ди* — два; *три* — три; *тетра* — четыре; *пента* — пять; *гекса* — шесть; *окта* — восемь; *дека* — десять; *додека* — двенадцать; *эдра* — грань; *гония* — угол; *клино* — наклоняю; *пинакс* — доска; *скалена* — косою, неровный; *трапеца* — четырехугольник; *геми* — половина; *голо* — полный, совершенный; *энантио* — противоположный, обратный; *морфо* — форма, образ, вид; *энантиоморфизм* — зеркальное равенство; *сингония* — сходноугольность; *икосаэдр* (*eikosi* — двадцать + *hedra* — грань, поверхность).

При описании физических свойств кристаллов постулируют: при измерении в направлении, заданном относительно фиксированной в пространстве системы координат, физическое свойство сохраняет свой знак и величину, если ориентацию кристалла изменять соответственно любому его элементу симметрии. Например, измерим теплопроводность кристалла, имеющего ось симметрии C_2 . После поворота кристалла вокруг оси на угол π повторим измерение теплопроводности в том же направлении, что и прежде. Результаты обоих измерений совпадут. Этот подход применим ко всем физическим свойствам и ко всем видам и комбинациям элементов симметрии.

Физическое свойство (например, электрический дипольный момент), которое можно охарактеризовать направленным отрезком, называется векторным. Кристалл, обнаруживающий векторное свойство, не может иметь центра симметрии, так как полярность (типа плюс-минус) несовместима с центром симметрии (пространственной инверсией). Действительно, если бы такой кристалл обладал центром симметрии, то на его противоположных гранях непременно должны были бы располагаться одинаковые полюса, и если говорить, например, о зарядах, то их распределение было бы типа плюс-плюс или минус-минус, что физически невозможно.

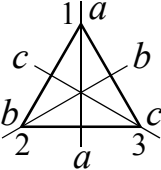
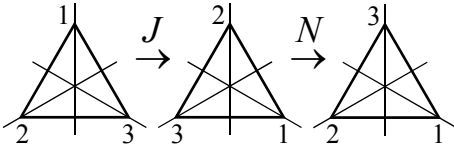
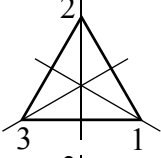
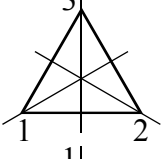
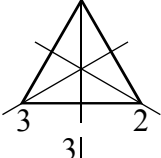
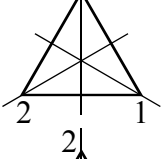
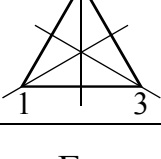
§ 1.2. Основные понятия теории групп

Группа преобразований множества Y состоит из группы G , элементы которой можно умножать (символ \circ) друг на друга, и преобразований множества Y в себя, сопоставленных элементам группы G . Умножение элементов в группе должно быть согласованным с композицией соответствующих этим элементам преобразований, и это можно выполнить двумя способами: записывая символ преобразования (оператор) или слева $J(Ny) = (J \circ N)y$, или справа $(yJ)N = y(J \circ N)$ от преобразуемого элемента y множества Y , где J, N — элементы группы G .

Здесь и далее операторы записываются слева, поэтому произведение $J \circ N$ означает последовательное выполнение вначале преобразования N , а затем преобразования J ; см. табл. 1.2.

Таблица 1.2

Группа D_3 симметрии правильного треугольника

Элементы группы D_3		Пример композиции $N \circ J = M$																																																	
	<p>E: треугольник не изменяет положения (тождественный элемент)</p>																																																		
	<p>$J (= C_3)$: поворот треугольника на угол $2\pi/3$ по часовой стрелке</p>	<p>Таблица умножения элементов группы D_3</p> <table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="padding: 5px;">D_3</th> <th style="padding: 5px;">E</th> <th style="padding: 5px;">J</th> <th style="padding: 5px;">K</th> <th style="padding: 5px;">L</th> <th style="padding: 5px;">M</th> <th style="padding: 5px;">N</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 5px;">E</td> <td style="padding: 5px;">E</td> <td style="padding: 5px;">J</td> <td style="padding: 5px;">K</td> <td style="padding: 5px;">L</td> <td style="padding: 5px;">M</td> <td style="padding: 5px;">N</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">J</td> <td style="padding: 5px;">J</td> <td style="padding: 5px;">K</td> <td style="padding: 5px;">E</td> <td style="padding: 5px;">M</td> <td style="padding: 5px;">N</td> <td style="padding: 5px;">L</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">K</td> <td style="padding: 5px;">K</td> <td style="padding: 5px;">E</td> <td style="padding: 5px;">J</td> <td style="padding: 5px;">N</td> <td style="padding: 5px;">L</td> <td style="padding: 5px;">M</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">L</td> <td style="padding: 5px;">L</td> <td style="padding: 5px;">N</td> <td style="padding: 5px;">M</td> <td style="padding: 5px;">E</td> <td style="padding: 5px;">K</td> <td style="padding: 5px;">J</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">M</td> <td style="padding: 5px;">M</td> <td style="padding: 5px;">L</td> <td style="padding: 5px;">N</td> <td style="padding: 5px;">J</td> <td style="padding: 5px;">E</td> <td style="padding: 5px;">K</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">N</td> <td style="padding: 5px;">N</td> <td style="padding: 5px;">M</td> <td style="padding: 5px;">L</td> <td style="padding: 5px;">K</td> <td style="padding: 5px;">J</td> <td style="padding: 5px;">E</td> </tr> </tbody> </table>	D_3	E	J	K	L	M	N	E	E	J	K	L	M	N	J	J	K	E	M	N	L	K	K	E	J	N	L	M	L	L	N	M	E	K	J	M	M	L	N	J	E	K	N	N	M	L	K	J	E
D_3	E		J	K	L	M	N																																												
E	E		J	K	L	M	N																																												
J	J		K	E	M	N	L																																												
K	K		E	J	N	L	M																																												
L	L		N	M	E	K	J																																												
M	M	L	N	J	E	K																																													
N	N	M	L	K	J	E																																													
	<p>$K (= C_3^2)$: поворот треугольника на $4\pi/3$ по часовой стрелке</p>																																																		
	<p>$L (= C'_{2a})$: поворот треугольника на π вокруг оси $a-a$</p>																																																		
	<p>$M (= C'_{2b})$: поворот треугольника на π вокруг оси $b-b$</p>																																																		
	<p>$N (= C'_{2c})$: поворот треугольника на π вокруг оси $c-c$</p>																																																		

Группа D_3 симметрии правильного треугольника содержит шесть элементов: тождественное преобразование E , два вращения третьего порядка J, K и три вращения второго порядка L, M, N . Например, вращение J , за

которым следует вращение N , представляется в виде $N \circ J = M$ (комбинация двух элементов дает третий элемент). Группа D_3 некоммутативна ($N \circ J \neq J \circ N$), поэтому ее таблица умножения несимметрична относительно главной диагонали.

Для объекта O все движения пространства, переводящие O в себя, образуют группу преобразований, которую называют *группой симметрии* (объекта) O . Основные понятия теории групп представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Определения основных понятий теории групп

№	Термин	Определение, примечания	Примеры для D_3																																																	
1	Группа	Конечная группа G есть множество различных элементов $\{X_1 = E, X_2, X_3, \dots, X_g\}$ и одна бинарная операция их композиции, которые удовлетворяют аксиомам: 1) замкнутости, 2) ассоциативности, 3) существования единичного элемента E , 4) существования обратного элемента X^{-1} такого, что $X^{-1}X = E$	D_3 <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td></td> <td>E</td> <td>J</td> <td>K</td> <td>L</td> <td>M</td> <td>N</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>E</td> <td>J</td> <td>K</td> <td>L</td> <td>M</td> <td>N</td> </tr> <tr> <td>J</td> <td>J</td> <td>K</td> <td>E</td> <td>M</td> <td>N</td> <td>L</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>K</td> <td>E</td> <td>J</td> <td>N</td> <td>L</td> <td>M</td> </tr> <tr> <td>L</td> <td>L</td> <td>N</td> <td>M</td> <td>E</td> <td>K</td> <td>J</td> </tr> <tr> <td>M</td> <td>M</td> <td>L</td> <td>N</td> <td>J</td> <td>E</td> <td>K</td> </tr> <tr> <td>N</td> <td>N</td> <td>M</td> <td>L</td> <td>K</td> <td>J</td> <td>E</td> </tr> </table>		E	J	K	L	M	N	E	E	J	K	L	M	N	J	J	K	E	M	N	L	K	K	E	J	N	L	M	L	L	N	M	E	K	J	M	M	L	N	J	E	K	N	N	M	L	K	J	E
	E	J	K	L	M	N																																														
E	E	J	K	L	M	N																																														
J	J	K	E	M	N	L																																														
K	K	E	J	N	L	M																																														
L	L	N	M	E	K	J																																														
M	M	L	N	J	E	K																																														
N	N	M	L	K	J	E																																														
2	Порядок группы G (обозначается g или $ G $)	Число g различных элементов в группе G . (Группы обозначаются заглавными буквами, а их порядки — строчными)	$g = 6$																																																	
3	Порядок элемента X (обозначается $\text{ord}(X)$)	Наименьшее число p такое, что $X^p = E$. Подмножество $\{X, X^2, \dots, X^p = E\}$ называется <i>периодом элемента X</i> , или циклической подгруппой, порожденной элементом X	Порядок элемента J равен 3, его период есть $\{J, K, E\}$																																																	
4	Подгруппа	Подмножество $H \subset G$, элементы которого образуют группу относительно операции композиции группы G	Подмножества $\{E, J, K\}$, $\{E, L\}$, $\{E, M\}$, $\{E, N\}$																																																	
5	Собственная подгруппа	Любая подгруппа, не совпадающая с G и $\{E\}$ (подгруппы G и $\{E\}$ именуется <i>несобственными</i> , или тривиальными)	$H_1 = \{E, J, K\}$, $H_2 = \{E, L\}$, $H_3 = \{E, M\}$, $H_4 = \{E, N\}$																																																	
6	Абелева, или коммутативная группа	Для всех элементов группы G имеет место равенство $X_i X_j = X_j X_i$, где $i, j = 1, \dots, g$	Группа D_3 не абелева. Все ее собственные подгруппы абелевы																																																	

Продолжение табл. 1.3

№	Термин	Определение, примечания	Примеры для D_3
7	Внутреннее умножение (произведение) подмножеств	Пусть даны подмножества $\{X_i, X_j, \dots\}$ и $\{X_k, X_l, \dots\}$ группы G , тогда их внутреннее произведение $\{X_i, X_j, \dots\}\{X_k, X_l, \dots\} = \{X_i X_k, X_i X_l, \dots, X_j X_k, X_j X_l, \dots\}$, где учитываются <i>только различные</i> элементы	$\{J, K\}\{L, M\} = \{L, M, N\}$
8	Правый (или левый) смежный класс по подгруппе H , определенный элементом $X \in G$	Внутреннее произведение вида HX (или XH). Множество правых смежных классов подгруппы H в группе G обозначается $H \backslash G$ (левых — G/H). Каждый смежный класс группы H содержит h элементов	Левые смежные классы подгруппы $H_4 = \{E, N\}$ суть $\{E, N\}, \{J, L\}, \{K, M\}$; правые смежные классы подгруппы H_4 — $\{E, N\}, \{J, M\}, \{K, L\}$
9	Индекс $n := [G:H]$ подгруппы H группы G	$n = g/h$ — отношение порядка g группы G к порядку h подгруппы H . По теореме Лагранжа n — целое число	Индекс подгруппы $H_1 = \{E, J, K\}$ равен 2
10	Циклическая группа (обозначается \mathbb{Z}_g)	Группа G , все элементы которой могут быть представлены в виде $X^m, m = 1, 2, \dots, g$, для некоторого $X \in G; X^g = E$. Элемент X называется <i>генератором (образующей) группы G</i>	Все собственные подгруппы H_1, H_2, H_3, H_4 группы D_3 — циклические
11	Сопряженные элементы группы G	Элемент X_i называется <i>сопряженным</i> элементу X_j , если найдется такой элемент $X \in G$, что $X_j = X^{-1} X_i X$. Если $X_i = X^{-1} X_i X$ для всех элементов X группы G , то X_i называют <i>самосопряженным (центральным)</i> элементом	Элементы L и N — сопряженные, так как $K^{-1} L K = N$; самосопряженных элементов (кроме E) нет
12	Класс сопряженных элементов (обозначается \mathcal{C}_i)	Множество всех сопряженных друг другу элементов. Класс самосопряженного элемента содержит только этот элемент. В частности, это относится к тождественному элементу и пространственной инверсии (центру симметрии)	Классы: $\mathcal{C}_1 = \{E\},$ $\mathcal{C}_2 = \{J, K\},$ $\mathcal{C}_3 = \{L, M, N\}$

Продолжение табл. 1.3

№	Термин	Определение, примечания	Примеры для D_3									
13	Умножение классов сопряженных элементов	Для определения произведения классов сопряженных элементов вводится формальная сумма всех элементов класса, обозначаемая так же, как класс. Произведение классов $\mathcal{C}_i \mathcal{C}_j$ есть формальная сумма попарных произведений элементов из \mathcal{C}_i и \mathcal{C}_j . Произведение классов является суммой классов с целыми неотрицательными коэффициентами (см. Упражнения)	$\mathcal{C}_2 \mathcal{C}_3 = 2\mathcal{C}_3$, где множитель 2 означает, что элементы класса \mathcal{C}_3 входят в произведение $\mathcal{C}_2 \mathcal{C}_3$ дважды. $\mathcal{C}_2 \mathcal{C}_2 = (J + K)^2 = J^2 + JK + KJ + K^2 = 2\mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2$									
14	Сопряженные подгруппы	Подгруппы H и H' группы G называются <i>сопряженными</i> , если существует такой элемент X группы G , что $H' = X^{-1}HX$ (имеется в виду <i>внутреннее</i> произведение)	Подмножества $H_2 = \{E, L\}$ и $H_4 = \{E, N\}$ представляют собой сопряженные подгруппы (в этом можно убедиться, взяв в качестве X элемент K)									
15	Нормальная (или инвариантная) подгруппа	Подгруппа H группы G называется <i>нормальной</i> , если $H = X^{-1}HX$ для всех элементов X из группы G (имеется в виду <i>внутреннее произведение</i>), т. е. правые и левые смежные классы идентичны: $HX = XH$. Группы, не имеющие инвариантных подгрупп, отличных от тривиальных (E и G), называются <i>простыми</i>	Подгруппа элементов $H_1 = \{E, J, K\}$ — нормальная									
16	Фактор-группа G/H группы G по нормальной подгруппе H	Внутреннее произведение левых (или совпадающих с ними правых) смежных классов по подгруппе H определяет на их множестве $G/H (= HG)$ структуру группы, которая называется фактор-группой. Порядок фактор-группы равен индексу $n := [G:H]$ подгруппы H	Подгруппа $H_1 = \{E, J, K\}$ и ее смежный класс $\mathcal{C}_3 = \{L, M, N\} = H_1L$ образуют таблицу умножения: <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>D_3</td> <td>H_1</td> <td>\mathcal{C}_3</td> </tr> <tr> <td>H_1</td> <td>H_1</td> <td>\mathcal{C}_3</td> </tr> <tr> <td>\mathcal{C}_3</td> <td>\mathcal{C}_3</td> <td>H_1</td> </tr> </table>	D_3	H_1	\mathcal{C}_3	H_1	H_1	\mathcal{C}_3	\mathcal{C}_3	\mathcal{C}_3	H_1
D_3	H_1	\mathcal{C}_3										
H_1	H_1	\mathcal{C}_3										
\mathcal{C}_3	\mathcal{C}_3	H_1										

Окончание табл. 1.3

№	Термин	Определение, примечания	Примеры для D_3
17	Прямое произведение групп	Прямое произведение $G \times G'$ есть группа, содержащая все возможные упорядоченные пары (X_i, X'_j) , где $X_i \in G$, $X'_j \in G'$. Умножение элементов в группе $G \times G'$ задается равенством $(X_i, X'_j) \cdot (X_k, X'_l) = (X_i X_k, X'_j X'_l)$. Порядок группы $G \times G'$ равен gg'	Прямое произведение групп $H_1 = \{E, J, K\}$ и $H_2 = \{E, L\}$, подгрупп в D_3 , изоморфно группе $C_6 = H_1 \times H_2 = \{(E, E), (E, L), (J, E), (J, L), (K, E), (K, L)\}$ шестого порядка. Группа C_6 циклическая и порождается элементом (J, L)
18	Изоморфизм (обозначается символом \cong)	Взаимно однозначное соответствие между элементами двух групп, сохраняющее умножение. Таблицы умножения изоморфных групп можно сделать идентичными, поменяв обозначения. Фактически изоморфные группы отождествляются	Группы D_3 и $C_6 = H_1 \times H_2$ (см. выше) не изоморфны. Однако подгруппа $H_1 = \{E, J, K\}$ группы D_3 изоморфна подгруппе $\{(E, E), (J, E), (K, E)\}$ группы C_6
19	Гомоморфизм (обозначается $f: G \rightarrow G'$)	Отображение f множества G в множество G' , сохраняющее умножение, т. е. $f(X_i X_j) = f(X_i) f(X_j)$ для всех $X_i, X_j \in G$ (образ произведения равен произведению образов). Обратимый гомоморфизм называется изоморфизмом	Отображение $D_3 \rightarrow H_2$, переводящее E, J, K в E , а L, M, N — в L , определяет гомоморфизм группы D_3 в ее подгруппу $H_2 = \{E, L\}$, например, $MN \rightarrow LL = E$ согласуется с $MN = K \rightarrow E$
20	Представление Γ группы G в векторном пространстве V	Гомоморфизм Γ группы G в группу линейных операторов (автоморфизмов) в пространстве V , т. е. $\Gamma: G \rightarrow \text{Aut}(V)$. Множество матриц (операторов), которое подчиняется таблице умножения группы. Размерностью представления Γ называется размерность пространства V	Отображение $E \rightarrow 1, L \rightarrow -1, J \rightarrow 1, M \rightarrow -1, K \rightarrow 1, N \rightarrow -1$ является одномерным представлением группы D_3
21	Подпредставление Γ' представления Γ группы G	Пусть Γ' и Γ — представления групп G в векторных пространствах V' и V соответственно. Тогда Γ' называется подпредставлением представления Γ , если $V' \subset V$ и для всех $X \in G$ и $v \in V'$ имеем $\Gamma'(X)v = \Gamma(X)v$, т. е. для всех $X \in G$ оператор $\Gamma'(X) = \Gamma(X) _{V'}$	Пусть $\Gamma = \Gamma' \oplus \Gamma''$, тогда Γ' и Γ'' — подпредставления представления Γ . (Пример: разложение регулярного представления на неприводимые подпредставления)

#1.1. Множество \mathbf{G} элементов E, A, B, C, \dots с заданной на нем двухместной (бинарной) операцией композиции \circ называется группой, если:

- 1) операция композиции определена для любой пары A и B элементов множества и $A \circ B \in \mathbf{G}$;
- 2) операция композиции ассоциативна, т. е. $(A \circ B) \circ C = A \circ (B \circ C)$;
- 3) в \mathbf{G} существует единица E , т. е. $E \circ A = A = A \circ E$ для всех A из \mathbf{G} ;
- 4) каждый элемент $A \in \mathbf{G}$ обратим, т. е. существует такой элемент $A^{-1} \in \mathbf{G}$, что $A^{-1} \circ A = E$.

Для конечных групп существование обратных элементов является следствием трех других аксиом: $A^p = E$; $A^{-1} = A^{p-1}$, где p — порядок элемента A .

При ослаблении одного (нескольких) условий 1)–4) получаются различные обобщения понятия группы. В частности, если выполнены условия 1), 2), 3), то \mathbf{G} называется полугруппой. \boxtimes

#1.2. Существуют два обозначения (табл. 1.4) для групповой операции: умножение или сложение (обычно в коммутативных группах).

Таблица 1.4

Умножение	Сложение
Произведение: $A \cdot B \equiv AB$	Сумма: $A + B$
Единичный элемент: E	Нулевой элемент: 0
Обратный элемент: A^{-1}	Противоположный элемент: $-A$

Единичный (нулевой) элемент в группе может быть только один (действительно, если E_1 и E_2 — единичные элементы, то $E_1 = E_1 E_2 = E_2 = E$), и для каждого элемента A обратный к нему элемент тоже только один (действительно, если X и Y обратные к A , то $X = XE = X(AY) = (XA)Y = EY = Y$), поэтому обозначения E и A^{-1} корректны. Во всякой группе $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$, но в общем случае $(AB)^{-1} \neq A^{-1}B^{-1}$. \boxtimes

Теорема. В любом столбце (строке) таблицы умножения группы каждый элемент встречается один и только один раз.

Доказательство. Для элементов группы $\mathbf{G} = \{G_1 = E, G_2, \dots, G_g\}$, где g — порядок группы, справедливо утверждение: если G_a пробегает все элементы группы один раз, а G_b — некоторый фиксированный элемент группы, то произведения $G_b G_a$ (или $G_a G_b$) также пробегает всю группу один раз. Действительно, любой элемент G_c группы может быть получен умножением справа G_b на $G_a = G_b^{-1} G_c$. При этом среди произведений $G_b G_a$ не может быть повторяющихся. Так, если $G_b G_a = G_b G_c$, то, умножая это равенство на G_b^{-1} слева, получим $G_a = G_c$, что невозможно. Следовательно, для разных G_a все $G_b G_a$ разные. (Имеется в виду внутреннее произведение.)

Следствие: для произвольной функции f , определенной на элементах группы, $\sum_{G_a} f(G_a G_b) = \sum_{G_a} f(G_a)$, т. е. сумма по всем элементам группы (усреднение по группе \mathbf{G}) не зависит от элемента G_b .

Утверждение. Все группы третьего порядка изоморфны.

Доказательство. Различные элементы группы обозначим A, B, E . “Произведение” $A \circ B = A \cdot B = AB$ не равно A (или B), так как иначе $B = E$ (или $A = E$). Следовательно, $AB = E$. Аналогично, $BA = E$. Произведение $AA \neq E$, так как иначе $A = A^{-1}$, и, следовательно, $A = B$ или $A = E$, что противоречит исходному условию. Если же $AA = A$, то $A = E$, что также неверно. Значит $AA = B$. Аналогично $BB = A$. Итак, абстрактная группа третьего порядка имеет лишь одну таблицу умножения. Постройте ее.

#1.3. Смежные классы группы G по подгруппе H

Теорема Лагранжа. Порядок подгруппы делит порядок группы. В частности, порядок элемента делит порядок группы.

Доказательство. Пусть $H = \{H_1 = E, H_2, H_3, \dots, H_h\}$ — подгруппа порядка h группы G порядка g и X_2 — элемент группы G . Рассмотрим множество

$$X_2H = \{X_2, X_2H_2, X_2H_3, \dots, X_2H_h\}.$$

Если элемент X_2 содержится в H , то X_2H совпадает с H . Если элемент X_2 не входит в H , то X_2H образует левый смежный класс группы G по подгруппе H , определенный элементом X_2 , так как из неравенства $H_2 \neq H_3$ следует неравенство $X_2H_2 \neq X_2H_3$.

Отметим, что смежный класс не является группой (в частности, он не содержит единичный элемент E). Множества H и X_2H не имеют общих элементов. В самом деле, из равенства $X_2H_j = H_k$ следует равенство $X_2 = H_kH_j^{-1}$, и элемент X_2 должен был бы принадлежать группе H , поскольку $H_kH_j^{-1}$ принадлежит ей, но предполагалось, что X_2 не входит в H . Следовательно, смежные классы либо совпадают, либо не пересекаются.

Выберем элемент X_3 группы G , который не содержался бы ни в подгруппе H , ни в X_2H . Можно построить левый смежный класс X_3H , не имеющий общих элементов ни с H , ни с X_2H . Продолжая так же далее, в конце концов исчерпаем всю группу G . Получаем разбиение $G = H \cup X_2H \cup \dots \cup X_nH$ группы на непересекающиеся подмножества. (Если $X_kH_i = X_kH_j$, то $H_i = H_j$, т. е. все элементы смежного класса различны.)

Поскольку каждый смежный класс содержит h отличных друг от друга элементов, имеем $g = nh$. Итак, порядок конечной группы есть целое кратное порядка любой ее подгруппы. \square

Примеры групп

Циклическая группа порядка g . В множестве $\{0, 1, \dots, g-1\}$ целых неотрицательных чисел определим закон композиции как арифметическую сумму по модулю g , т. е. для $G_a = a$, $G_b = b$ композиция

$$G_a \circ G_b = a \circ b = \begin{cases} a + b, & \text{если } a + b < g, \\ 0, & \text{если } a + b = g, \\ a + b - g, & \text{если } a + b > g. \end{cases}$$

Единичный элемент, очевидно, равен 0, имеем $a \circ E = a + 0 = a$.

Обратный элемент a^{-1} определяется условием:

$$a \circ a^{-1} = E = 0 = a - a = a + g - a,$$

т. е. $a^{-1} = -a = g - a$.

Эта группа называется циклической группой порядка g и часто записывается в виде фактор-группы $\mathbb{Z}_g = \mathbb{Z}/g\mathbb{Z}$ группы целых чисел \mathbb{Z} по подгруппе $g\mathbb{Z}$ чисел, кратных g .

Циклическая группа коммутативна (абелева). Ее можно рассматривать как циклическую группу порядка g элемента 1. Действительно,

$$1^a = 1 + 1 + \dots + 1 = a; \quad 1^g = g = 0 = E.$$

Циклические группы порядков $g = 12$ и $g = 24$ связаны с часовым циферблатом. Для группы \mathbb{Z}_{12} имеем: $1 + 1 = 2$; $1 + 1 + 1 = 3$; $6 + 7 = 12 + 1 = 1$. Подгруппами группы \mathbb{Z}_{12} являются циклы элементов 2, 3, 4, 6-го порядков, именно: 6, 12 (= 0); 4, 8, 12 (= 0); 3, 6, 9, 12 (= 0); 2, 4, 6, 8, 10, 12 (= 0).

Группа корней из единицы $\sqrt[g]{1}$. Закон композиции элементов этой группы — умножение. По формуле Эйлера $\exp(i2\pi) = \cos 2\pi + i \sin 2\pi = 1$, поэтому $\sqrt[g]{1} = \exp(i2\pi/g)$, где $i^2 = -1$. Образующей (генератором) циклической группы \mathbb{Z}_g (порядка g) является элемент $\exp(i2\pi/g)$. Степени этого элемента дают последовательность: $\exp(i2\pi/g)$, $\exp(i4\pi/g)$, $\exp(i6\pi/g)$, ..., $\exp(ig2\pi/g) = \exp(i2\pi) = 1$. Произвольный элемент группы имеет вид $G_k = \exp(ik2\pi/g)$, обратный ему элемент $G_k^{-1} = \exp(i(g-k)2\pi/g)$. Элементы этой группы лежат в вершинах правильного g -угольника в комплексной плоскости с центром в нуле. Любая циклическая группа порядка g изоморфна группе комплексного корня степени g из 1. Пусть $g = 4$. Тогда группа состоит из элементов i , -1 , $-i$, 1 , т. е. является циклической группой мнимой единицы. Заметим, что $i^i = \exp(-\pi/2)$.

§ 1.3. Группа перестановок. Теорема Кэли

Симметрической группой $S(n)$ (группой перестановок) называется группа взаимно однозначных отображений множества $\{1, \dots, n\}$ на себя. Композиция $f \circ g$ двух отображений f и g из $S(n)$ является отображением, переводящим число i в число $f(g(i))$. Элементы симметрической группы называются перестановками, так как любое отображение f из группы $S(n)$ можно интерпретировать как перестановку чисел в упорядоченном наборе $(1, 2, \dots, n)$, располагающую их в новом порядке $(f(1), f(2), \dots, f(n))$. Порядок группы $S(n)$ равен числу перестановок, т. е. $n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot n$. Часто

вместо функции f используют последовательность a_1, a_2, \dots, a_n , где $a_i = f(i)$, а соответствующую перестановку записывают в виде матрицы

$$P_a = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ a_1 & a_2 & \dots & a_n \end{pmatrix},$$

где индекс у P обозначает последовательность $a = (a_1, a_2, \dots, a_n)$. Перестановка P_a переводит 1 в число a_1 , 2 — в число a_2 , ..., n — в число a_n . Перестановка вполне определена, если для каждого числа $k = 1, 2, \dots, n$ указано значение a_k . Поэтому несущественно, в каком порядке записаны числа в верхней строке, а важно только, что под числом k записано именно a_k . Следовательно, при изменении порядка столбцов перестановка не изменяется. Число переставляемых объектов n называется степенью группы перестановок $S(n)$.

Транспозицией называется перестановка, меняющая два элемента местами друг с другом и оставляющая остальные элементы на своих местах. Любая перестановка раскладывается в произведение транспозиций. Перестановка называется *четной*, если число транспозиций, в произведение которых раскладывается перестановка, четно. Группа всех четных перестановок называется *знакопеременной группой* и обозначается $A(n)$. Группа $A(n)$ имеет порядок $n!/2$ и является максимальной нормальной подгруппой симметрической группы $S(n)$.

Симметрическая группа $S(n)$ состоит из различных перестановок P_a . Композиция $P_a P_b$ перестановок, определяемая как последовательное применение сначала P_b , а затем P_a , переводит число i в число a_j , где $j = b_i$. Перестановка с одинаковыми строками называется тождественной, или единичной.

Докажем, что множество $S(n)$ перестановок удовлетворяет четырем групповым аксиомам.

1) Композиция взаимно однозначных отображений, которыми являются перестановки, всегда взаимно однозначна. Действительно, если композиция $f \circ g$ переводит две точки x и y в одну, то $f(g(x)) = f(g(y))$. Тогда из взаимной однозначности отображения f следует, что $g(x) = g(y)$. Аналогично, взаимная однозначность отображения g приводит к равенству $x = y$.

2) Композиция любых отображений ассоциативна. Действительно, оба отображения $(f \circ g) \circ h$ и $f \circ (g \circ h)$ вычисляются в точке x одинаково $f(g(h(x)))$. Поэтому композиция перестановок ассоциативна: $(P_a P_b) P_c = P_a (P_b P_c)$.

3) Тождественная перестановка имеет вид $P_E = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ 1 & 2 & \dots & n \end{pmatrix}$. Это единичный элемент E группы перестановок $S(n)$.

4) Каждая перестановка P_a имеет обратную перестановку

$$P_a^{-1} = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \dots & a_n \\ 1 & 2 & \dots & n \end{pmatrix}.$$

Действительно, $P_a P_a^{-1} = P_E = P_a^{-1} P_a$.

Итак, множество $S(n)$ всех $n!$ перестановок n элементов образует группу, которая называется симметрической группой.

Каждой перестановке P_a можно сопоставить ее четность, обозначается $q(P_a)$, равную $+1$ или -1 в зависимости от того, на четное или нечетное число транспозиций она раскладывается. Это соответствие q является гомоморфизмом симметрической группы $S(n)$ в группу из двух элементов $\{1, -1\}$ (циклическую группу \mathbb{Z}_2 второго порядка). Понятие четности перестановки встречается в теории определителей матриц: применение перестановки P_a к строкам или столбцам матрицы приводит к умножению ее определителя на четность перестановки.

Теорема Кэли. Всякая конечная группа \mathbf{G} порядка g изоморфна некоторой подгруппе группы перестановок $S(g)$.

Следовательно, симметрические группы содержат в качестве подгрупп все (с точностью до изоморфизма) конечные группы.

Доказательство. Пусть $\mathbf{G} = \{X_1 = E, \dots, X_g\}$ — некоторая конечная группа порядка g , где $X_1 = E$ — единичный элемент. Выбранная нумерация элементов группы переносит бинарную операцию группы \mathbf{G} с элементов группы на числа, так что паре чисел $i, j = 1, \dots, g$ сопоставляется число k такое, что $X_i X_j = X_k$.

1) Сопоставим элементу X_i группы \mathbf{G} перестановку Q_i из $S(g)$, переводящую число j в число k , однозначно определяемое равенством $X_i X_j = X_k$. Взаимная однозначность этого отображения следует из существования X_i^{-1} , так как $X_j = X_i^{-1} X_k$. Зависимость k от i и j — это фактически закон композиции в группе \mathbf{G} .

Докажем, что множество перестановок $\{Q_1, \dots, Q_g\}$ является подгруппой в $S(g)$ и сопоставление $X_i \rightarrow Q_i$ является изоморфизмом группы \mathbf{G} на эту подгруппу $\{Q_1, \dots, Q_g\}$.

2) Среди перестановок Q_1, Q_2, \dots, Q_g есть тождественная перестановка. Очевидно, это Q_1 , так как $X_1 X_j = X_j$.

3) Замкнутость $\{Q_1, \dots, Q_g\}$ относительно композиции. Композиция перестановок $Q_i Q_j$ переводит число k в число m , получаемое следующим образом. Перестановка Q_j переводит число k в число l , определяемое равенством $X_j X_k = X_l$, а перестановка Q_i переводит число l в число m , определяемое равенством $X_i X_l = X_m$. Подставляя в последнее равенство $X_j X_k$ вместо X_l , получаем $X_i X_j X_k = X_m$. Следовательно, перестановка $Q_i Q_j$, соответствующая элементу $X_i X_j$, переводит k в m . Отсюда следует, что композиция $Q_i Q_j$ соответствует элементу $X_i X_j$ группы \mathbf{G} .

4) Существование обратного элемента. Пусть X_j — обратный элемент к X_i . Тогда Q_j будет обратным к Q_i , так как по утверждению 3) элементу $X_j X_i = X_1$ соответствует $Q_j Q_i$, а композиции $X_i X_j$ — элемент $Q_i Q_j$. Значит, $Q_j Q_i = Q_i Q_j = Q_1$.

Следовательно, подмножество $\{Q_1, \dots, Q_g\}$ является подгруппой в $S(g)$.

5) Докажем, что подгруппа $\{Q_1, \dots, Q_g\}$ изоморфна \mathbf{G} . Но это уже доказано, так как 3) означает, что произведению элементов в множестве \mathbf{G} соответствует произведение их образов.

Итак, теорема Кэли доказана.

Фактически в приведенном доказательстве показано, что действие (см. определение *действия группы на множестве* в Приложении Б) группы \mathbf{G} на себе левыми сдвигами определяет вложение \mathbf{G} в группу перестановок элементов группы \mathbf{G} . (В гл. 3 эта идея используется при определении регулярного представления группы.)

Много ли существует различных (здесь и далее, с точностью до изоморфизма) групп данного порядка? Структура группы на конечном множестве X из g элементов однозначно определяется композицией, т. е. отображением прямого произведения $X \times X$ в X . Всего таких отображений (X -значных функций на множестве из g^2 элементов) существует g^{g^2} . Отображений, удовлетворяющих аксиомам группы, значительно меньше. А некоторые различные функции дают изоморфные группы. Все зависит от разложения числа g на простые множители. Например, если g — простое число, то существует единственная группа порядка g , циклическая. Для малых g можно найти все различные группы порядка g .

1.4. Рассмотрим симметрическую группу $S(3)$ и сопоставим ее с группой правильного треугольника \mathbf{D}_3 (см. § 1.2). Элементы группы $S(3)$:

$$P_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} = E; \quad P_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} = J; \quad P_3 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} = K;$$

$$P_4 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = L; \quad P_5 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} = M; \quad P_6 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} = N.$$

Произведение перестановок $P_2 P_4 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} = P_5 = JL = M$.

Вычисляя все остальные произведения элементов групп, убеждаемся, что установленное соответствие является изоморфизмом группы \mathbf{D}_3 с группой перестановок $S(3)$ третьего порядка.

Элементы, которые остаются при перестановке без изменения, опускаются, тогда P_4 записывается как $P_4 = \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 3 & 2 \end{pmatrix}$, так что $P_2 P_4 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 3 & 2 \end{pmatrix}$.

Перестановка P_2 раскладывается в произведение двух транспозиций:

$$P_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 3 & 2 \end{pmatrix}, \text{ т. е. перестановка } P_2 \text{ — четная. } \square$$

ГЛАВА 2

ТОЧЕЧНАЯ СИММЕТРИЯ

§ 2.1. Оси и плоскости симметрии

Подгруппа группы движений трехмерного евклидова пространства называется точечной группой, а ее элементы — точечными преобразованиями (точечными симметриями), если существует точка, которая остается на месте при всех преобразованиях этой подгруппы. Любое точечное преобразование симметрии представимо в виде композиции преобразований двух типов: вращений и/или отражений в плоскости.

Движения объекта конечных размеров (например, молекулы), которые приводят к совпадению его с самим собой (самосовпадению), образуют точечную группу. Следовательно, существует точка пространства, неподвижная при всех преобразованиях симметрии, эту неподвижную точку обычно совмещают с началом координат.

Поворот на угол $2\pi/n$ обозначается C_n (ось вращения), поворот на угол $p(2\pi/n)$ — C_n^p . Если n кратно p , то $C_n^p = C_{n/p}$. Очевидно, $C_n^n = E$ — единичный элемент, так как соответствует повороту на угол $n2\pi/n = 2\pi$, или отсутствию поворота, поэтому $C_1 = E$; $(C_n^k)^{-1} = C_n^{-k} = C_n^{n-k}$, где $k = 1, 2, \dots, n-1$. Поворот на угол, отличный от угла, кратного π , определяет направление оси, которое выбирается так, чтобы поворот совершался против часовой стрелки, если смотреть вдоль оси, против ее направления (*правило правого винта*). Группа вращений направление оси не выделяет, так как с каждым поворотом группа содержит и поворот, обратный ему.

Зеркальное отражение в плоскости σ обозначается тем же символом — σ ; очевидно, $\sigma^2 = E$ — единичный элемент. Ось наиболее высокой симметрии (с наибольшим n) называют главной осью и обычно располагают ее вертикально. Плоскость отражения, проходящую через главную ось, обозначают σ_v (*vertical*), а плоскость отражения, перпендикулярную к этой оси, — σ_h (*horizontal*).

Зеркально-поворотное преобразование S_n является композицией поворота и зеркального отражения:

$$\sigma_h C_n = C_n \sigma_h = S_n. \quad (1)$$

Преобразование (ось) S_n поворачивает каждую точку P объекта (на рис. 2.1 объект не показан) вокруг оси симметрии на угол $2\pi/n$ и после этого зеркально отражает в плоскости σ_h , перпендикулярной к оси C_n .

Из определения (1) следует:

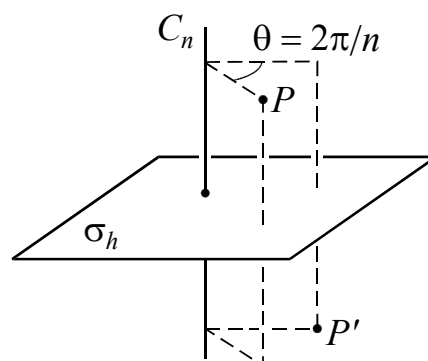


Рис. 2.1

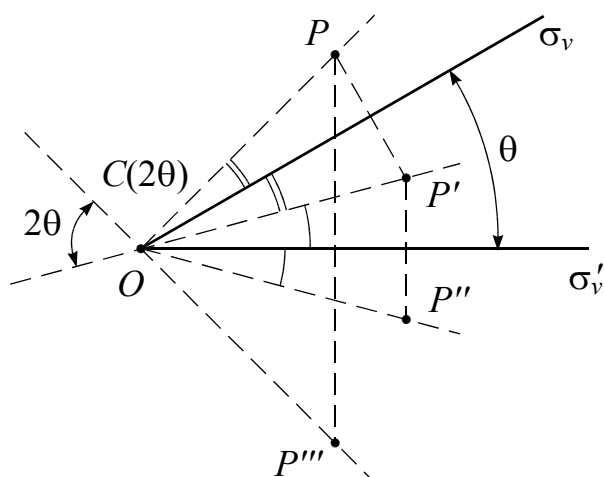


Рис. 2.2

$$\sigma_h C_2 = C_2 \sigma_h = S_2 = I, \quad (2)$$

где I — операция *инверсии*; $S_1 = \sigma_h$. Под действием оператора инверсии I декартовы координаты x, y, z меняют знак, т. е. $I\{x, y, z\} = \{-x, -y, -z\}$, поэтому правая координатная система переходит в левую. Из (2) следуют соотношения: $I\sigma_h = C_2$ и $I C_2 = \sigma_h$ между тремя элементами симметрии C_2, σ_h и I . Наличие любых двух из них в группе симметрии приводит к наличию и третьего.

Два последовательных поворота вокруг пересекающихся осей эквивалентны одному повороту вокруг оси, проходящей через точку их пересечения. При этом результирующий поворот зависит от порядка, в котором производятся оба поворота (т. е. повороты на конечные углы не коммутируют).

Композиция отражений в двух пересекающихся под углом θ плоскостях $\sigma_v' \sigma_v$ является поворотом на угол 2θ вокруг оси, совпадающей с прямой пересечения плоскостей, т. е.

$$\sigma_v' \sigma_v = C(2\theta). \quad (3)$$

Доказательство формулы (3) вытекает из рис. 2.2 (заметим, что изменение порядка отражений меняет знак вращения).

Умножая (3) справа на σ_v и учитывая, что $\sigma_v^2 = E$, получим

$$\sigma_v' = C(2\theta) \sigma_v, \quad (3a)$$

т. е. произведение отражения в плоскости σ_v и поворота $C(2\theta)$ эквивалентно отражению в плоскости σ_v' , проходящей через ту же ось и образующую с плоскостью σ_v угол θ , равный половине угла поворота. При этом точка P переходит в точку P''' . Итак, если через ось C_n проходит плоскость σ_v , то “возникают” еще $n - 1$ плоскостей отражения, проходящих через ту же ось, так что углы между ними равны π/n . Аналогично можно показать, что наличие оси C_2' , перпендикулярной к оси C_n , приводит к появлению еще $n - 1$ осей C_2' , перпендикулярных к C_n , так что углы между ними равны π/n . Например, равносторонний треугольник имеет ось симметрии C_3 и три перпендикулярных к ней оси C_2' (см. § 1.2).

Хотя композиция двух преобразований, вообще говоря, зависит от их порядка, но в следующих случаях операции коммутативны (переместительны):

- 1) два поворота вокруг одной и той же оси;
- 2) два поворота на угол π вокруг взаимно перпендикулярных осей;
- 3) два отражения во взаимно перпендикулярных плоскостях;
- 4) поворот и отражение в плоскости, перпендикулярной к оси поворота;

5) любой поворот (или отражение) и инверсия в точке, лежащей на оси вращения (или плоскости отражения), т. е. инверсия I коммутирует с любым преобразованием точечной группы симметрии и всегда составляет сама по себе класс.

На примере группы D_3 видно “подобие” элементов, принадлежащих к одному классу сопряженности (§ 1.2). Обобщим это.

Пересечение $\mathcal{C} \cap H$ класса сопряженных элементов \mathcal{C} группы G с подгруппой H , вообще говоря, распадается на несколько классов сопряженных элементов подгруппы H . Рассмотрим условие принадлежности к одному классу сопряженных элементов точечной группы симметрии двух поворотов на одинаковый угол вокруг двух пересекающихся прямых.

Докажем, что два поворота на одинаковый угол вокруг разных осей (или два отражения в непараллельных плоскостях) принадлежат к одному классу точечной группы, если среди элементов группы есть операция, совмещающая разные оси поворота (или разные плоскости отражения). На рис. 2.3 изображены оси a и b , элемент R точечной группы переводит ось a в ось b , $C_n(a)$ и $C_n(b)$ — повороты на угол $2\pi/n$ вокруг осей a и b . Произведение $R^{-1}C_n(b)R$ поворачивает ось a до совпадения ее с осью b , производит поворот на угол $2\pi/n$, после чего ось a возвращается в исходное положение. Очевидно, что результат есть вращение на угол $2\pi/n$ вокруг оси a , т. е. $C_n(a) = R^{-1}C_n(b)R$. Но это и означает, что $C_n(a)$ и $C_n(b)$ принадлежат к одному классу сопряженных элементов группы. Доказательство для отражения в двух непараллельных плоскостях аналогично.

Оси и плоскости симметрии, которые совмещаются одним из элементов группы, называются эквивалентными.

Рассмотрим сопряженность поворотов в противоположные стороны вокруг одной и той же оси (рис. 2.3). Легко видеть, что обратным к k -й степени C_n^k ($k = 1, 2, \dots, n - 1$) поворота C_n вокруг оси симметрии n -го порядка является $C_n^{-k} = C_n^{n-k}$, т. е. поворот на угол $(n - k)(2\pi/n)$ в том же направлении (или поворот на угол $2k\pi/n$ в обратном направлении). Если в числе преобразований группы есть поворот на угол π вокруг перпендикулярной оси (такой поворот меняет направление рассматриваемой оси на противоположное), то, согласно доказанному выше правилу, повороты C_n^k и C_n^{-k} принадлежат к одному классу сопряженных элементов группы. Отражение σ_h в плоскости, перпендикулярной к оси, тоже меняет ее направление на обратное; однако

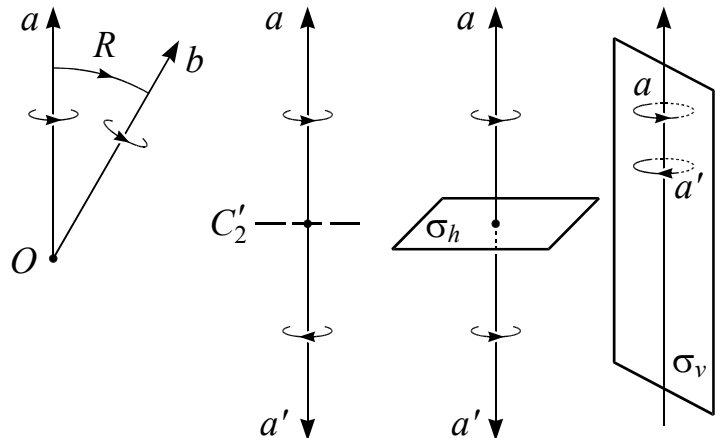


Рис. 2.3

надо иметь в виду, что отражение σ_h меняет также и направление вращения. Поэтому наличие σ_h не делает элементы C_n^k и C_n^{-k} сопряженными. Отражение же σ_v в плоскости, проходящей через ось, не меняет направление оси, но меняет направление вращения, и потому $C_n^{-k} = \sigma_v C_n^k \sigma_v^{-1}$; при наличии плоскости $\sigma_v = \sigma_v^{-1}$ повороты C_n^k и C_n^{-k} относятся к одному классу. Если повороты вокруг одной оси на одинаковый угол в противоположных направлениях сопряжены, то ось называется *двухсторонней*.

§ 2.2. Группы преобразований

$C_n, S_n, C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh}, D_{nd}, T, T_d, T_h, O, O_h, Y, Y_h$

В этом параграфе описаны 14 типов точечных групп, являющихся группами симметрии молекулярных систем. Для любой точечной группы G существует объект M с полной группой симметрии G . Действительно, чтобы получить M с группой симметрии G , достаточно взять объединение всех образов несимметричного объекта (группа симметрии C_1) относительно преобразований группы G .

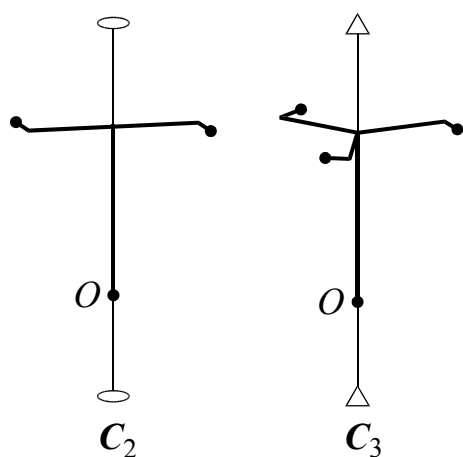


Рис. 2.4

I. Группы C_n . Группа C_n порождена одной осью симметрии n -го порядка, т. е. поворотом вокруг оси на угол $2\pi/n$. Группа C_n циклическая, состоящая из n элементов: $C_n, C_n^2, \dots, C_n^n = E$. Число классов сопряженных элементов ν равно порядку группы n . Группа C_1 тривиальна, состоит из одного элемента $C_1 = E$. При изображении оси симметрии ее порядок часто обозначается специальным символом (многоугольником) на концах оси: эллипс — 2, треугольник — 3, квадрат — 4 и т. д. На рис. 2.4 показаны объекты с симметрией C_2 и C_3 .

II. Группы S_n . Группа S_n порождена зеркально-поворотной осью $S_n = C_n \sigma_h$. При нечетном $n = 2p + 1$ она является прямым произведением двух циклических подгрупп, порожденных осью симметрии C_{2p+1} и перпендикулярной к ней плоскостью симметрии σ_h . Действительно, $S_{2p+1}^{2p+1} = \sigma_h^{2p+1} = \sigma_h$, что соответствует группе C_{nh} (см. ниже); порядок группы $g = 2(2p + 1)$, так как $S_{2p+1}^{2(2p+1)} = C_{2p+1}^{4p+2} = E$.

Группа S_{2p} циклическая, состоящая из $2p$ элементов: $S_{2p}, S_{2p}^2, \dots, S_{2p}^{2p} = E$, каждый из которых является отдельным классом. Группа S_2 состоит из двух элементов: $S_2 = C_2 \sigma_h = I$ — инверсии и $S_2^2 = E$ — единичного элемента; обозначается C_i . Если $n = 4p + 2$, то $(S_{4p+2})^{2p+1} = C_2 \sigma_h = I$. Эта группа является прямым произведением: $S_{4p+2} = C_{2p+1} \times C_i = C_{2p+1, i}$.

Объект, имеющий симметрию S_4 , при вращении на угол $2\pi/4$ и отражении в плоскости σ_h , проходящей через центр O и перпендикулярной

оси, совпадает со своим начальным положением (рис. 2.5, а). Объект, который не имеет ни оси, ни плоскости симметрии, но обладает центром симметрии, относится к группе C_i .

III. Группы C_{nh} . Группа C_{nh} порождается осью C_n и перпендикулярной к ней плоскостью σ_h . Группа содержит $2n$ элементов: n поворотов вокруг

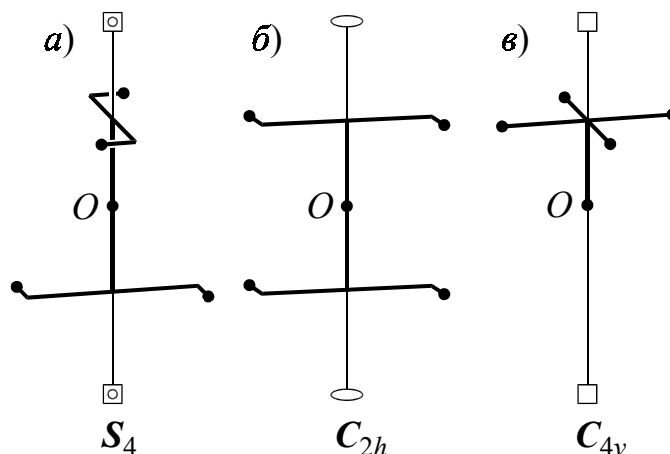


Рис. 2.5

вокруг оси C_n и еще n зеркальных поворотов: $C_n^k \sigma_h$, где $k = 1, n$; при $k = n$ имеем отражение $C_n^n \sigma_h = \sigma_h$. Группа абелева (коммутативна), число классов равно числу элементов ($\nu = 2n$). Группа C_{1h} содержит два элемента: E и σ_h ; ее обозначают C_s . Если n нечетно ($n = 2p + 1$), то группу C_{nh} можно представить в виде прямого произведения $C_n \times C_s$. Если n четно ($n = 2p$), то группа C_{nh} содержит центр симметрии (инверсию): $C_{2p}^p \sigma_h = C_2 \sigma_h = I$. При четном $n = 2p$ группа $C_{2p,h} = C_{2p} \times C_i$, где $C_i = \{E, I\}$. Объект с симметрией C_{2h} изображен на рис. 2.5, б. Если объект не имеет оси симметрии, но обладает плоскостью симметрии, то он относится к группе C_s .

IV. Группы C_{nv} . Группа C_{nv} порождена осью C_n и проходящей через нее плоскостью σ_v . Группа содержит еще $n - 1$ плоскостей, проходящих через ось C_n , углы между ними равны π/n . Группа C_{nv} содержит $2n$ элементов: n вращений вокруг оси C_n и n отражений в плоскостях σ_v . Наличие плоскостей σ_v делает ось C_n двухсторонней.

Рассмотрим классы сопряженных элементов группы C_{nv} для четных и нечетных n .

Если n нечетно ($n = 2p + 1$), то последовательные повороты совмещают все плоскости σ_v друг с другом и, следовательно, n отражений принадлежат одному классу. Так как ось C_n двухсторонняя, то каждая пара вращений (C_{2p+1}^k и C_{2p+1}^{-k} , где $k = 1, 2, \dots, p$) принадлежит к одному классу, общее число которых равно p . Наконец, $C_{2p+1}^{2p+1} = E$ — единичный элемент — тоже отдельный класс. Таким образом, имеем всего $\nu = p + 2$ класса.

Если n четно ($n = 2p$), то последовательными поворотами можно совместить только чередующиеся через одну плоскости; в этом случае имеются две системы эквивалентных плоскостей и, следовательно, два класса. Что касается поворотов вокруг оси, то $C_{2p}^{2p} = E$ и $C_{2p}^p = C_2$ образуют каждый сам по себе класс, а остальные $(2p - 2)$ поворотов попарно сопряжены и дают еще $(p - 1)$ класс. Таким образом, полное число классов в группе $C_{2p,\nu}$ есть $\nu = 2 + 2 + (p - 1) = p + 3$.

На рис. 2.5, в изображен объект, обладающий симметрией C_{4v} (две плоскости σ_v проходят через ось симметрии и линию $\bullet\text{---}\bullet$; две другие плоскости делят пополам углы, образованные первыми плоскостями).

V. Группы D_n . Группа D_n порождена вертикальной осью симметрии C_n и перпендикулярной к ней горизонтальной осью C_2' . Группа содержит еще $n - 1$ горизонтальную ось C_2' , углы между ними равны π/n (см. § 2.1). Число элементов группы $g = 2n$, имеется n поворотов вокруг C_n и n вращений вокруг осей C_2' .

Как и в группе C_{nv} , ось n -го порядка C_n является двухсторонней. Если $n = 2p + 1$, то все горизонтальные оси C_2' эквивалентны, если $n = 2p$ —

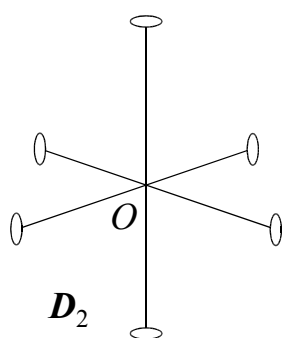
 D_2

Рис. 2.6

образуют два неэквивалентных набора. Группа D_{2p+1} имеет $(p + 2)$ класса: E , $(2p + 1)$ поворотов C_2' и p классов по два поворота вокруг вертикальной оси. Группа D_{2p} имеет $(p + 3)$ класса: E , 2 класса по p поворотов C_2' в каждом, поворот C_2 и $(p - 1)$ класс по два поворота вокруг вертикальной оси.

Заметим, что D_3 является группой симметрии правильного треугольника (см. § 1.2). Группа D_2 (иногда обозначается V) состоит из трех взаимно перпендикулярных осей второго порядка (рис. 2.6).

VI. Группы D_{nh} . Группа D_{nh} получается добавлением к образующим группы D_n горизонтальной плоскости отражения σ_h . Это приводит к появлению n вертикальных плоскостей σ_v , проходящих через ось C_n и одну из перпендикулярных к ней осей C_2' (это следует из (2.1.3a), если заменить σ_v на σ_h и $2\theta = \pi$). Получающаяся при этом группа D_{nh} содержит $4n$ элементов: $2n$ элементов группы D_n плюс n отражений σ_v и n зеркально-поворотных преобразований $C_n^k \sigma_h$. Это группа симметрии правильной n -угольной призмы. На рис. 2.7 изображен объект, обладающий симметрией группы D_{2h} .

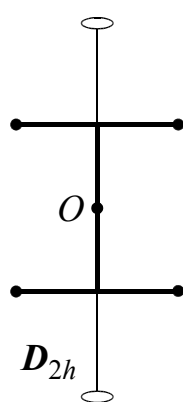
 D_{2h}

Рис. 2.7

Отражение σ_h коммутирует со всеми остальными элементами группы, поэтому D_{nh} является прямым произведением $D_n \times C_s$ (или $C_{nv} \times C_s$), где $C_s = \{E, \sigma_h\}$. При $n = 2p$, когда группа $D_{2p,h}$ содержит инверсию I , имеем $D_{2p,h} = D_{2p} \times C_i$.

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} . Группа D_{nd} получается добавлением к группе D_n плоскости симметрии, проходящей через ось C_n группы D_n , так чтобы она

делила пополам угол между соседними осями C_2' . Это приводит к появлению еще $(n - 1)$ плоскостей, проходящих через ось C_n . D_{nd} является группой симметрии двух правильных n -угольных призм, поставленных друг на друга и повернутых одна относительно другой на угол π/n . На рис. 2.8 изображен объект, обладающий симметрией D_{2d} .

Группа D_{nd} содержит $4n$ элементов: $2n$ элементов группы D_n плюс n отражений в вертикальных плоскостях, обозначаемых σ_d (*diagonal*), и n преобразований вида $C_2'\sigma_d$. Согласно формуле (2.1.3) можно написать $C_2' = \sigma_h\sigma_v$, где σ_v — отражение в вертикальной плоскости, проходящей через ось C_2' . Тогда получаем $C_2'\sigma_d = \sigma_h\sigma_v\sigma_d$ (*преобразований σ_v , σ_h самих по себе в числе элементов группы D_{nd} нет*). Плоскости отражений σ_v и σ_d пересекаются друг с другом вдоль оси n -го порядка, образуя угол $(\pi/2n) \cdot (2k + 1)$, где $k = 1, 2, \dots, (n - 1)$. Поскольку угол между соседними плоскостями σ_d и σ_v равен $\pi/2n$, то согласно (2.1.3) имеем $\sigma_v\sigma_d = C_{2n}^{2k+1}$. Таким образом, находим, что $C_2'\sigma_d = \sigma_h C_{2n}^{2k+1} = S_{2n}^{2k+1}$, т. е. эти элементы представляют собой зеркально-поворотные преобразования вокруг вертикальной оси, которая оказывается не простой осью симметрии n -го порядка, а зеркально-поворотной осью $2n$ -го порядка.

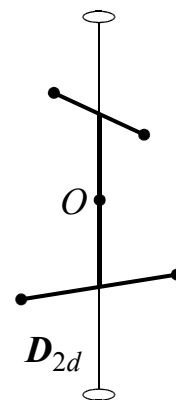


Рис. 2.8

Диагональные плоскости отражают две соседние горизонтальные оси второго порядка друг в друга, поэтому в рассматриваемых группах все оси второго порядка эквивалентны (как при нечетных, так и при четных n). Аналогично, эквивалентны все диагональные плоскости. Зеркально-поворотные преобразования S_{2n}^{2k+1} и S_{2n}^{-2k-1} попарно сопряжены друг с другом: $\sigma_d S_{2n}^{2k+1} \sigma_d^{-1} = \sigma_d \sigma_h C_{2n}^{2k+1} \sigma_d^{-1} = \sigma_h \sigma_d C_{2n}^{2k+1} \sigma_d^{-1} = \sigma_h C_{2n}^{-2k-1} = S_{2n}^{-2k-1}$.

При нечетном $n = 2p + 1$ в числе элементов группы имеется инверсия (это видно из того, что одна из горизонтальных осей C_2' в этом случае перпендикулярна к вертикальной плоскости σ_d), поэтому можно написать $D_{2p+1,d} = D_{2p+1} \times C_i$, так что группа $D_{2p+1,d}$ содержит $\nu = 2p + 4$ классов, получающихся непосредственно из $(p + 2)$ классов группы D_{2p+1} .

При четном $n = 2p$ группа $D_{2p,d}$ содержит следующие $\nu = 2p + 3$ классов: E , поворот C_2 вокруг оси n -го порядка, $(p - 1)$ класса по два сопряженных поворота вокруг той же оси, класс $2p$ поворотов C_2' , класс $2p$ отражений σ_d и p классов по два зеркально-поворотных преобразования.

VIII. Группа T . Группа T порождена вертикальной (главной) осью C_3 и наклонной осью C_2 , взаимное расположение которых определяется правильным тетраэдром, как это показано на рис. 2.9, *a*, где сплошными линиями изображено по одной из каждого рода осей симметрии. На рис. 2.9, *б* эти оси показаны в кубе (оси C_2 перпендикулярны граням куба, оси C_3 совпадают с его объемными диагоналями). Эта группа содержит 12 элементов: $E, 3C_2, 4C_3, 4C_3^2 (=4C_3^{-1})$. Три оси C_2 эквивалентны (сопряжены), а оси C_3 тоже эквивалентны, но не являются двухсторонними, так как

$C_3 \not\subset C_2$. Поэтому группа T имеет четыре класса сопряженных элементов: E ; $3C_2$; $4C_3$; $4C_3^2$.

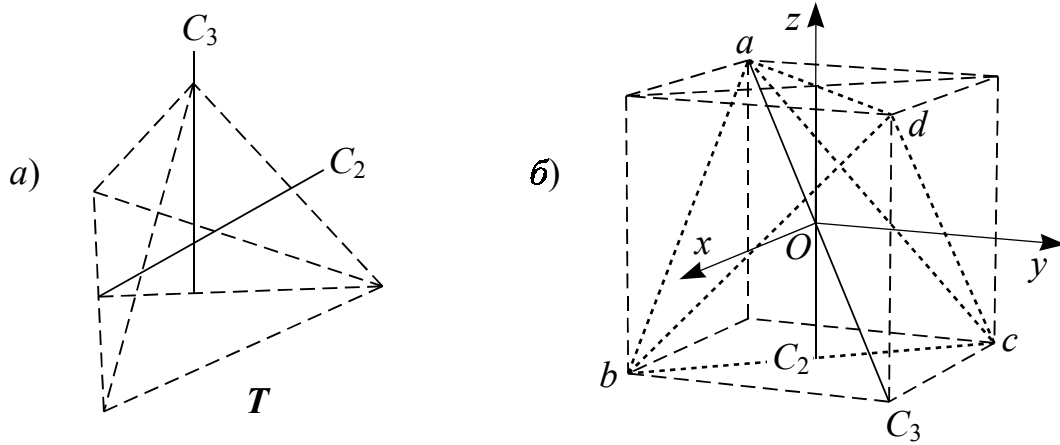


Рис. 2.9

Группа T не является полной группой симметрии тетраэдра (см. группу T_d). Для того чтобы получить объект, обладающий симметрией T , достаточно произвольный объект (с группой симметрии C_1) объединить с его образами относительно преобразований группы T .

IX. Группа T_d . Группа T_d является группой симметрии правильного тетраэдра. Образующими этой группы являются ось C_2 , ось C_3 и проходящая через них плоскость отражения σ_d . На рис. 2.10, а, б плоскость симметрии σ_d , как и оси, обозначена сплошными линиями. В группе T_d имеются зеркально-поворотные оси $S_4 = C_4\sigma_h$.

С одной стороны, произведение $C_2^{(x)}\sigma_d$ поворота $C_2^{(x)}$ вокруг оси x (рис. 2.9, б) и отражения σ_d в плоскости aOd (плоскости σ_d) перемещает вершины тетраэдра следующим образом: $a \rightarrow c, b \rightarrow c \rightarrow a, c \rightarrow b \rightarrow d, d \rightarrow b$. С другой стороны, произведение $C_4^{(z)}\sigma_h = S_4$ поворота $C_4^{(z)}$ вокруг оси z на угол $\pi/2$ по часовой стрелке (если смотреть вдоль оси против ее направления) и отражения в плоскости σ_h (плоскости xy) перемещает вершины тетраэдра так: $a \rightarrow c, b \rightarrow a, c \rightarrow d, d \rightarrow b$, что совпадает с результатом действия $C_2^{(x)}\sigma_d$. Следовательно, $S_4 \in T_d$, но операции симметрии C_4 и σ_h в отдельности не принадлежат группе T_d .

Поскольку плоскости симметрии проходят через оси C_3 , последние

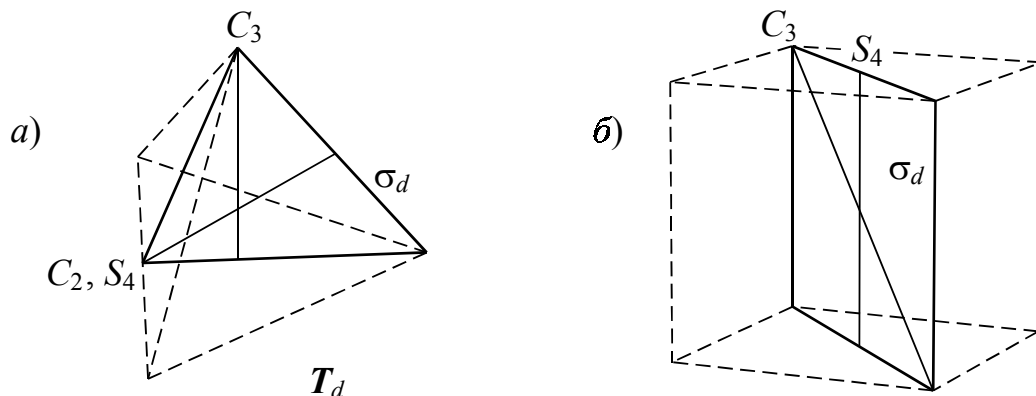


Рис. 2.10

становятся двухсторонними и, следовательно, элементы C_3 и $C_3^2 = C_3^{-1}$ принадлежат к одному классу. Все плоскости и оси каждого рода эквивалентны. Группа T_d содержит 24 элемента и пять классов сопряженных элементов: E , $8(C_3, C_3^2)$, $6\sigma_d$, $6(S_4, S_4^3)$, $3C_2$, где $8(C_3, C_3^2) = 4C_3 + 4C_3^2$, $6(S_4, S_4^3) = 3S_4 + 3S_4^3$, $C_2 = S_4^2$. Как абстрактная группа она изоморфна симметрической группе $S(4)$.

Х. Группа T_h . Группа T_h получается добавлением к группе T центра симметрии (инверсии), так что $T_h = T \times C_i$. Группа содержит три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии σ_h , проходящие через каждые две оси C_2 , а оси C_3 становятся зеркально-поворотными осями шестого порядка S_6 . Эта группа содержит 24 элемента и 8 классов сопряженных элементов (рис. 2.11, а, б).

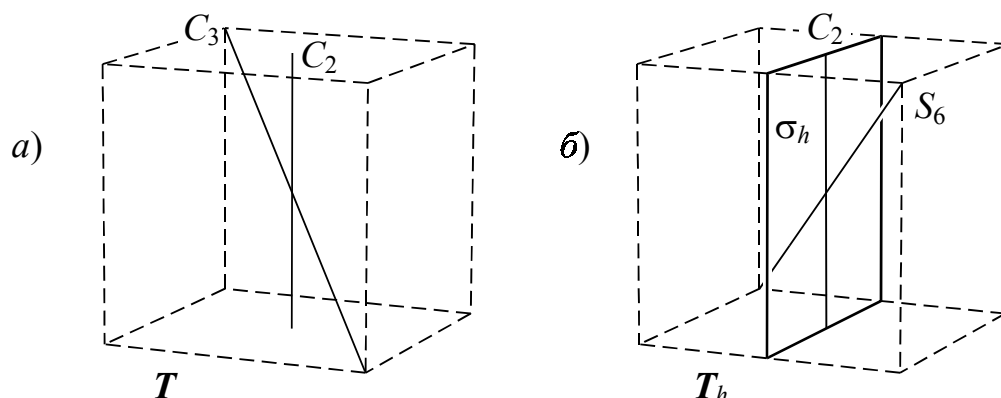


Рис. 2.11

XI. Группа O . Группа O является группой вращательных симметрий гексаэдра (куба). Ее образующими являются ось C_4 , проходящая через центр противоположных граней, ось C_3 , проходящая через противоположные вершины, и ось $C_{2d} = C_2'$, проходящая через середины противоположных ребер (рис. 2.12, а).

Все оси одинакового порядка эквивалентны, и все оси двухсторонние. Группа O содержит 24 элемента и пять классов сопряженных элементов: E , $8(C_3, C_3^2)$, $3(C_2 = C_4^2)$, $6C_{2d}$, $6(C_4, C_4^3)$.

Абстрактная группа O изоморфна группе тетраэдра T_d .

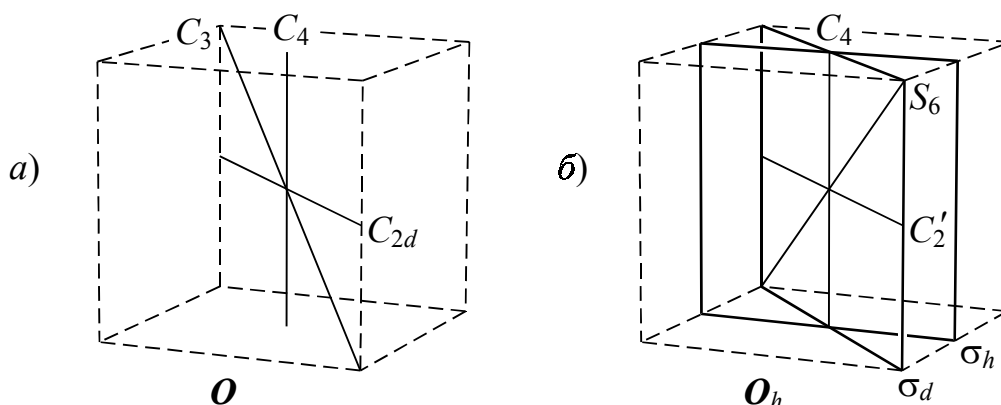


Рис. 2.12

ХII. Группа O_h . Группа O_h является группой полной симметрии октаэдра или куба (гексаэдра). Кроме осей симметрии куба она содержит еще центр симметрии (инверсию). Так как инверсия I коммутирует со всеми элементами подгруппы O , то $O_h = O \times C_i$. Можно показать, что группа O_h может быть представлена и как прямое произведение групп T_d и $C_i = \{E, I\}$, т. е. $O_h = T_d \times C_i$. Число элементов группы O_h равно 48 ($= 24 \times 2$), число классов сопряженных элементов — 10 ($= 5 \times 2$). Все элементы и классы группы O_h могут быть получены умножением элементов и классов группы O (или T_d) на E и I (отсюда следует, что половина элементов и классов группы O_h совпадает с элементами и классами групп O (или T_d), а остальные — получаются умножением на I). Добавление центра симметрии I приводит к появлению шести плоскостей отражения σ_d , проходящих через противоположные ребра (это можно показать, используя формулу (1.2)).

Оси C_3 превращаются в зеркально-поворотные оси S_6 (рис. 2.12, б), а оси 4-го порядка в зеркально-поворотные оси S_4 , в результате чего появляются еще три плоскости отражения σ_h , перпендикулярные этим осям, т. е. параллельные граням куба.

ХIII. Группа Y . Группа Y является группой осей симметрии икосаэдра или додекаэдра; $Y = \{E, 12C_5, 12C_5^2, 15C_2, 20C_3\}$. Она содержит 60 поворотов вокруг осей симметрии икосаэдра (правильного 20-гранника с треугольными гранями) или додекаэдра (правильного 12-гранника с пятиугольными гранями), причем имеется 6 осей пятого порядка, 10 — третьего и 15 — второго. Группа Y — простая. Как абстрактная группа она изоморфна знакопеременной группе перестановок $A(5)$ (см. Приложение Б).

ХIV. Группа Y_h . Группа Y_h получается добавлением к группе Y центра симметрии: $Y_h = Y \times C_i$ и представляет собой полную группу симметрии икосаэдра или додекаэдра, состоящую из 120 элементов (рис. 2.13).

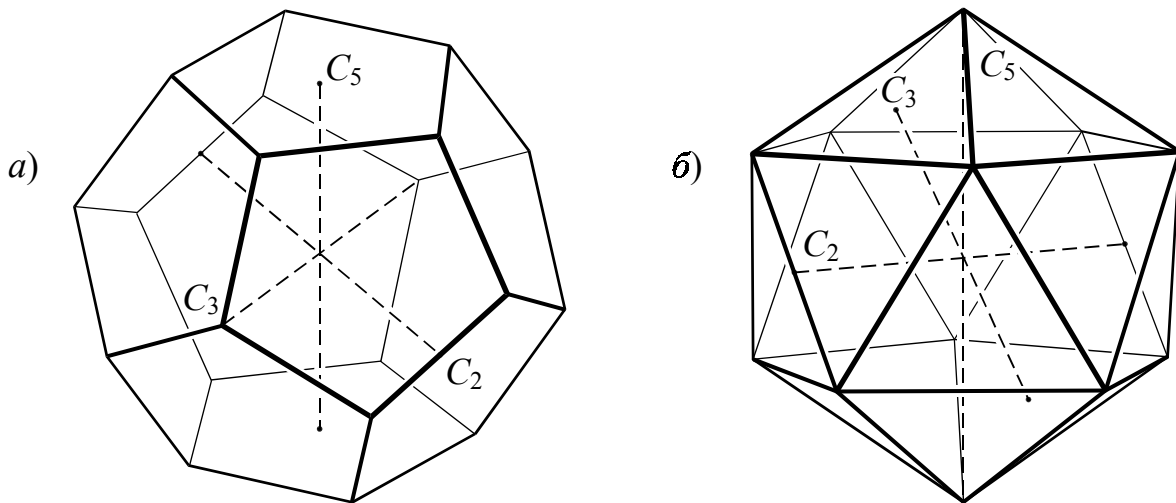


Рис. 2.13. Многогранники с полной икосаэдрической симметрией (Y_h): а) додекаэдр (12 пентагональных граней, 30 ребер и 20 вершин); б) икосаэдр (20 треугольных граней, 30 ребер и 12 вершин). Штриховыми линиями изображены по одной из каждого рода осей симметрии

Рассмотренные 14 типов точечных групп (C_n, \dots, Y_h) исчерпывают все возможные точечные группы, содержащие конечное число элементов. Имеются также непрерывные точечные группы, содержащие бесконечное число элементов, например, группы симметрии шара, цилиндра, конуса.

#2.1. Правильные многогранники

Группа симметрии правильного многогранника переводит любую его вершину (ребро, грань) в любую другую вершину (ребро, грань). Такое действие группы называют транзитивным. Существует только 5 видов правильных многогранников (по Платону): тетраэдр, куб (гексаэдр), октаэдр, додекаэдр, икосаэдр. Действительно, сумма углов n -угольников, сходящихся в вершине многогранника, должна быть меньше 2π , и в каждой вершине должны сходиться не меньше трех граней: $3\pi(n-2)/n < 2\pi$. Поэтому $n < 6$, т. е. грань правильного многогранника может быть только треугольником, четырех- или пятиугольником. В вершине многогранника могут сходиться 3, 4 или 5 треугольников (тетраэдр, октаэдр, икосаэдр), 3 четырехугольника (куб), 3 пятиугольника (додекаэдр). Так что локальное условие в вершине многогранника приводит к тому, что не может быть больше 5 правильных многогранников. Дальнейшее однозначное приклеивание граней показывает, что все эти 5 возможностей осуществляются. (Две оси симметрии, взятые для одной грани и ребра правильного многогранника, порождают группу, которая действует транзитивно на вершинах, ребрах и гранях.)

Для выпуклого многогранника, имеющего p вершин, r ребер и s граней, справедлива формула Эйлера: $p - r + s = 2$. Для доказательства ее воспользуемся элементами теории графов. Конечный связный граф состоит из конечного числа p вершин (узлов) и соединяющих их r ребер. Если ребра пересекаются только в вершинах, граф называется плоским и делит плоскость на конечное число s областей — граней. Каждая грань плоского графа окружена замкнутой цепью (циклом) из его ребер. Операция стягивания состоит из последовательности следующих двух операций: убираем внешние ребра с узлом (точкой) на внешнем конце, числа $(p - r)$ и s не изменяются; убираем внешние ребра, ограничивающие грань, числа p и $(s - r)$ не изменяются. Очевидно, что стягиванием любой граф можно привести к одной вершине. В процессе стягивания величина $p - r + s$ не изменяется, следовательно, формула $p - r + s = 1$, верная для одновершинного графа, выполняется и для исходного графа на плоскости.

На рис. 2.14 изображен процесс стягивания графа, состоящего из $p = 9$ вершин, $r = 15$ ребер и $s = 7$ граней, к одной вершине.

Если граф на плоскости перенести на сферу, то область, лежащая вне графа, дает новую грань. Итак, для графа на сфере получаем формулу Эйлера: $p - r + s = 2$. Ясно, что она выполняется для любого выпуклого многогранника, вписанного в сферу.

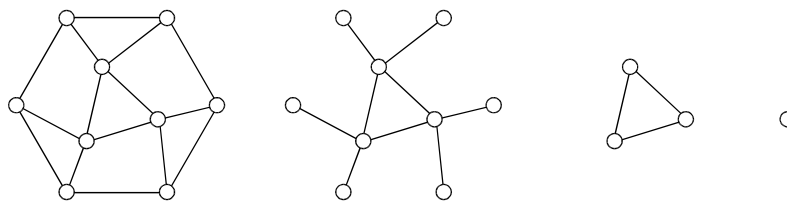


Рис. 2.14. Процесс стягивания плоского графа к одной вершине

Для многогранника, состоящего из n пятиугольников и v шестиугольников, $p = (5n + 6v)/3$, $r = (5n + 6v)/2$, $s = n + v$. Подставим эти значения в формулу Эйлера $(5n + 6v)/3 + n + v - (5n + 6v)/2 = 2$; видно, что $n = 12$, а v — произвольно. При $v = 0$ получается додекаэдр: $s = 12$, $r = 30$, $p = 20$.

Для многогранника, состоящего из максимального числа n правильных треугольников, $p = 3n/5$, $r = 3n/2$, $s = n$; из формулы Эйлера находим $n = 20$, что соответствует икосаэдру: 20 треугольных граней, 30 ребер и 12 вершин. ☒

#2.2. Фуллерены — аллотропные молекулярные формы углерода, в которых атомы С расположены в вершинах полых многогранников. Например, фуллерен C_{60} представляет собой усеченный икосаэдр, имеющий 60 вершин, так что каждый атом С принадлежит двум 6-угольникам и одному правильному 5-угольнику. Атомы углерода расположены в вершинах усеченного икосаэдра (отсекаются все 12 вершин) и образуют 12 пятиугольников и 20 шестиугольников, а также 60 ребер на границе пяти- и шестиугольников и 30 ребер на границе только шестиугольников. Диаметр описанной вокруг C_{60} сферы равен 0.71 нм. Фуллерен не является правильным многогранником, но обладает центром симметрии. Группа симметрии фуллерена совпадает с группой икосаэдра Y_h . Фуллерены образуются при дуговом разряде между графитовыми электродами в инертной атмосфере (при этом возникают и углеродные нанотрубки — тубулены). Следы фуллеренов присутствуют в природных минералах (например, в шунгите). В твердом агрегатном состоянии фуллерены формируют молекулярные кристаллические структуры — фуллериты. Легированные (допированные) фуллериты называют фуллеридами. ☒

§ 2.3. Алгоритм идентификации точечных групп

Операции, которые порождают какую-либо группу, называются генераторами этой группы (табл. 2.1). Следовательно, любой элемент (конечной) группы является произведением ее генераторов. Группы с одним генератором называются *циклическими*. Обычно выбор генераторов неоднозначен.

Рассмотрим на примере D_{3d} построение элементов симметрии группы из трех ее генераторов C_3 , C_2' и σ_d . Первым генератором является элемент C_3 , порождающий циклическую подгруппу $C_3 = \{E, C_3, C_3^2\}$. Вторым гене-

Таблица 2.1

Генераторы точечных групп (обозначения Шенфлиса)

Группа	Генераторы	Примечания
C_n	$\{C_n\}$	C_1 — группа системы без симметрии
S_{2n}	$\{S_{2n}\}$	Группа $C_i = \{E, I\}$ (иногда обозначается S_2)
C_{nh}	$\{C_n, \sigma_h\}$	Группа $C_s = \{E, \sigma\}$ (иногда обозначается C_{1h})
C_{nv}	$\{C_n^{(z)}, \sigma_v\}$	
D_n	$\{C_n^{(z)}, C_2\}$	
D_{nd}	$\{C_n, C_2', \sigma_d\}$	
D_{nh}	$\{C_n, C_2', \sigma_h\}$	
T	$\{C_2^{(x)}, C_3^{(xyz)}\}$	T — основная подгруппа всех кубических групп; индекс xyz обозначает ось, направленную по пространственной диагонали куба
T_d	$\{S_4^{(z)}, C_3^{(xyz)}\}$	
T_h	$\{C_2^{(z)}, C_3^{(xyz)}, I\}$	
O	$\{C_4^{(z)}, C_3^{(xyz)}\}$	
O_h	$\{C_4^{(z)}, C_3^{(xyz)}, I\}$	Группа симметрии куба (гексаэдра)
Y	$\{C_5, C_3, C_2\}$	
Y_h	$\{C_5, C_3, C_2, I\}$	Группа симметрии икосаэдра

ратор — это C_2' . Его (правый) смежный класс (множество элементов вида GC_2' для всех G подгруппы C_3) состоит из трех осей C_2' , каждая из которых повернута на угол 60° по отношению к другим. Это дает расширенную группу $D_3 = \{E, 2C_3, 3C_2'\}$. Последний генератор — это σ_d . Его смежный класс состоит из произведения циклической подгруппы C_3 и σ_d (это приводит к трем плоскостям σ_d , расположенным под углом 60° относительно друг друга) и операций $\sigma_d C_2'$. Рассмотрим объект на рис. 2.15, где штриховые линии (отрезки 4–6) находятся под горизонтальной плоскостью σ_h , а сплошные линии (отрезки 1–3) — над σ_h . Последовательное применение операций C_2' и σ_d поворачивает объект на угол 60° против часовой стрелки и отражает его в горизонтальной плоскости (операция S_6). Три элемента, полученными с помощью произведения операций $\sigma_d C_2'$, являются S_6, S_6^3 (или S_2 , или I) и S_6^5 . В результате для группы D_{3d} получаем элементы $\{E, 2C_3, 3C_2', 3\sigma_d, I, 2S_6\}$.

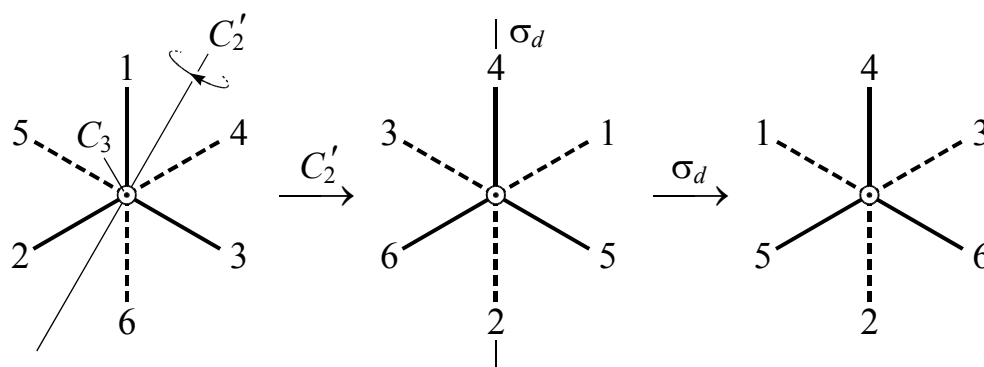


Рис. 2.15. Действие генераторов группы D_{3d} на объект из шести отрезков

Генераторы групп даны в табл. 2.2 и 2.3. В табл. 2.4 предложен алгоритм классификации всех 14 типов точечных групп симметрии.

Таблица 2.2

Обозначения Шенфлиса и международные для элементов точечных групп

Элемент группы симметрии	Обозначение	
	Шенфлиса	Международное
Собственная ось поворота порядка n (поворот на угол $2\pi/n$)	C_n	n
Несобственная ось поворота порядка $p = 2n$	S_p	\bar{n} , если n нечетно; \bar{p} , если n четно (называется <i>осью инверсии</i>)
Плоскость симметрии, содержащая главную ось	σ_v или σ_d	m (для зеркальной плоскости)
Плоскость симметрии, перпендикулярная главной оси (с наибольшим n)	σ_h	$1/m$ (оба типа зеркальных плоскостей могут быть отнесены к некоторой собственной оси)
Точка инверсии	I	$\bar{2}$

Таблица 2.3

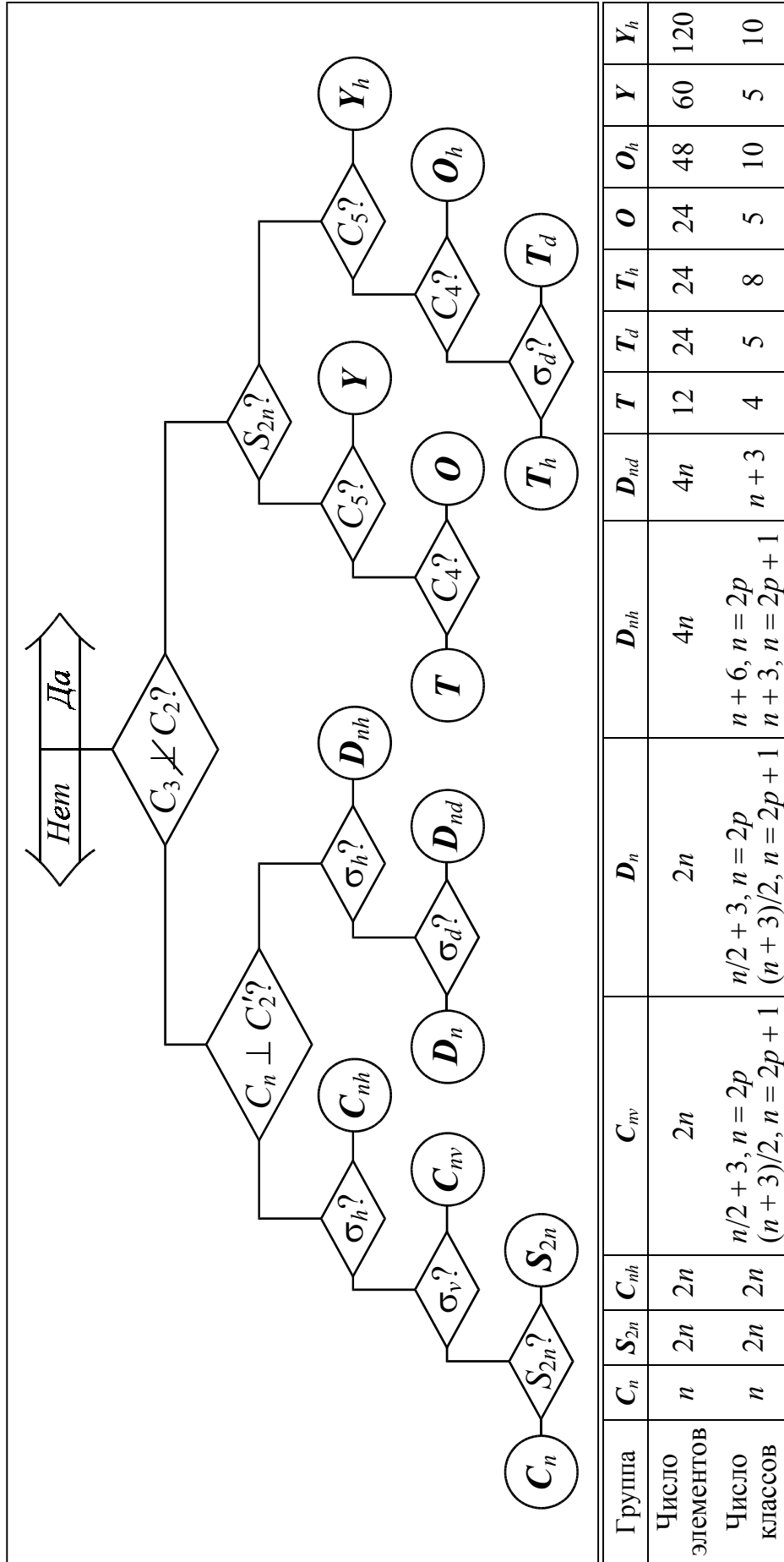
Примеры обозначений некоторых групп и их генераторов

Обозначения Шенфлиса (генераторы групп)	Пример	Международные обозначения	Пример	Примечания
$C_n (C_n)$	C_5	n	5	\bar{n} , если n нечетно; \bar{p} , если n четно ($p = 2n$) C_i (или S_2) часто обозначается $\bar{2}$ или m ; C_s обозначается $\bar{1}$
$S_p (S_p)$	S_4	\bar{n} или \bar{p}	$\bar{4}$	
	S_6		$\bar{3}$	
$C_{nh} (C_n, \sigma_h)$	C_{5h}	n/m	$5/m$	C_{2v} обозначается mm или $2mm$
$C_{nv} (C_n, \sigma_v)$	C_{3v}	nm	$3m$	
$D_n (C_n, C_2')$	D_4	n_2	4_2	\bar{p} — соответствующая несобственная ось $D_{6h} = 6/mmm$
$D_{nd} (C_n, C_2', \sigma_d)$	D_{3d}	$\bar{p}2m$	$\bar{3}2m$	
$D_{nh} (C_n, C_2', \sigma_h)$	D_{6h}	$n/m 2/m 2/m$	$6/m 2/m 2/m$	

#2.3. Правила умножения операций симметрии можно проверить, используя метод стереографических проекций. Построение стереографических проекций вкратце состоит в следующем. Представим себе молекулу, помещенную в полую сферу таким образом, что центр масс молекулы совпадает с центром сферы. Тогда у всех плоскостей и осей симметрии есть общая точка пересечения в центре. Стереографическая проекция вводится с целью двумерного изображения точечных элементов симметрии. ☒

Таблица 2.4

Алгоритм идентификации 14 типов точечных групп по критерию: есть ли указанные в точках вхождения элементы симметрии или отношения между ними?



Примечание. $S_{2n} = C_i = \{E, I\}$; $C_{nv} = \{C_n, n\sigma_v\}$; $C_{nh} = \{C_n, \sigma_h\}$; $C_{1h} = C_s = \{E, \sigma_h\}$; $D_n = \{C_n, nC_2\}$; $D_{nh} = D_n \cup \{n\sigma_v, \sigma_h\}$; $D_{nd} = D_n \cup \{n\sigma_d\}$; $S_{2n} = C_{2n}\sigma_h$; $I = C_2\sigma_h$.

ГЛАВА 3

ТЕОРИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ КОНЕЧНЫХ ГРУПП

§ 3.1. Регулярное представление

Представлением группы \mathbf{G} называется гомоморфизм группы \mathbf{G} в группу матриц. Представление определяет множество квадратных матриц, подчиненное таблице умножения группы.

Рассмотрим *регулярное представление*, в котором элементы группы $\mathbf{G} = \{X_1 = E, X_2, \dots, X_g\}$ отождествляются с базисными векторами пространства регулярного представления. Введем матрицу с одной строкой (матрица $(1 \times g)$) из этих базисных векторов (см. Приложение В). Линейному оператору, равному умножению базисных векторов слева на элемент X_i группы \mathbf{G} , соответствует матрица $\Gamma_{\text{reg}}(X_i)$.

Например, для группы \mathbf{D}_3 (см. § 1.2) и ее элемента J получаем:

$$J(E, J, K, L, M, N) = (J, K, E, M, N, L) = (E, J, K, L, M, N) \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\Gamma_{\text{reg}}(J)}.$$

Набор из g матриц размера $(g \times g)$, построенных указанным способом, называют регулярным представлением и обозначают Γ_{reg} . Ясно, что $\Gamma_{\text{reg}}(E)$ есть единичная матрица. У остальных $(g - 1)$ матриц диагональные элементы равны нулю (см., например, $\Gamma_{\text{reg}}(J)$).

§ 3.2. Представления групп

Пусть V — векторное пространство с базисом $\{\psi_n\}$. Представление группы $\mathbf{G} = \{X_1 = E, X_2, \dots, X_g\}$ в V является гомоморфизмом Γ группы \mathbf{G} в группу линейных преобразований пространства V , сопоставляющим элементу $X \in \mathbf{G}$ линейный оператор $\Gamma(X)$ (часто для упрощения формул вместо $\Gamma(X)$ пишут X), матрица которого в базисе $\{\psi_n\}$ также обозначается $\Gamma(X)$. Размерность векторного пространства V называется *размерностью представления* Γ и обозначается $\dim(\Gamma)$.

Если $\{\psi_n\}$ — ортонормированный базис в V , то матричные элементы матрицы $\Gamma(X)$ имеют вид $\Gamma_{mn}(X) \equiv \langle \psi_m | X | \psi_n \rangle$, где $n, m = 1, 2, \dots, l \leq g$. Эти матричные элементы можно определить, рассматривая X как линейное

преобразование в унитарном пространстве, порожденном ψ_n :

$$X\psi_n \equiv \sum_m \Gamma_{mn}(X)\psi_m.$$

Групповая операция в \mathbf{G} и умножение матриц $\{\Gamma(X)\}$ связаны следующими соотношениями:

$$\Gamma(X)\Gamma(X') = \Gamma(XX'); \quad \Gamma(X^{-1}) = (\Gamma(X))^{-1}, \quad (1)$$

т. е. умножение матриц подчиняется закону умножения в группе.

Если элементы X и X' группы \mathbf{G} сопряжены: $X' = U^{-1}XU$, тогда из (1) следует:

$$\Gamma(X') = \Gamma(U^{-1})\Gamma(X)\Gamma(U) = (\Gamma(U))^{-1}\Gamma(X)\Gamma(U), \quad (2)$$

где U — некоторый элемент группы.

Две матрицы $\Gamma(X')$ и $\Gamma(X)$, связанные между собой соотношением (2), называют *подобными*, а матрица $\Gamma(U)$ называется преобразованием подобия (сопряжения). Очевидно, можно записать

$$\Gamma_{mn}(X') = \langle \psi_m | U^{-1}XU | \psi_n \rangle = \langle \psi_m U^{-1} | X | U\psi_n \rangle = \langle \psi'_m | X | \psi'_n \rangle = \Gamma'_{mn}(X), \quad (3)$$

где $\psi'_n = U\psi_n$, а $\Gamma'(X)$ — представление элемента $X \in \mathbf{G}$ в пространстве, порожденном набором $\{\psi'_n\}$. Согласно (2) и (3), имеем

$$\Gamma'(X) = (\Gamma(U))^{-1}\Gamma(X)\Gamma(U). \quad (4)$$

Эквивалентность представлений. Два представления Γ и Γ' группы \mathbf{G} в векторных пространствах V и V' соответственно, связанные соотношением

$$\Gamma'(X) = P^{-1}\Gamma(X)P,$$

где P — изоморфизм $V \rightarrow V'$, называются *эквивалентными*.

Эквивалентные представления считаются неразличимыми. В теории представлений групп представления изучаются с точностью до эквивалентности. (Сколько в группе классов сопряженных элементов — столько и неэквивалентных неприводимых представлений.)

Прямая сумма представлений. Два представления Γ' и Γ'' группы \mathbf{G} в векторных пространствах V' и V'' соответственно определяют новое представление в пространстве $V' \oplus V''$, которое называется прямой суммой представлений Γ' и Γ'' и обозначается $\Gamma = \Gamma' \oplus \Gamma''$. По определению имеем

$$\Gamma(X) = \begin{pmatrix} \Gamma'(X) & 0 \\ 0 & \Gamma''(X) \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Иногда вместо символа \oplus пишут $+$.

Представление Γ , которое можно привести к виду (5), называется *приводимым*. Если представление Γ не содержит нетривиальных подпред-

ставлений (нет инвариантных подпространств, отличных от 0 и всего пространства V), оно называется *неприводимым*.

Если представление $\bar{\Gamma}$ приводимо, то существует преобразование P , применение которого к набору матриц $\{\bar{\Gamma}(X)\}$ приводит их к блочно-диагональному виду

$$P^{-1}\bar{\Gamma}(X)P = \begin{pmatrix} (m_1 \times m_1) & & & 0 \\ & (m_2 \times m_2) & & \\ & & (m_3 \times m_3) & \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix} \equiv \Gamma(X), \quad (6)$$

где за исключением элементов блоков размерности $m_p \times m_p$ ($p = 1, 2, \dots$), стоящих на диагонали, все остальные элементы матрицы $\Gamma(X)$ равны нулю. При этом каждый блок дает неприводимое представление.

Не существует общего метода нахождения матрицы преобразования P , которая превращает $\bar{\Gamma}$ в прямую сумму неприводимых представлений.

Тензорное (прямое) произведение представлений. Два представления Γ' и Γ'' группы \mathbf{G} в векторных пространствах V' и V'' соответственно определяют новое представление в пространстве $V' \otimes V''$, которое называется тензорным (прямым) произведением представлений Γ' и Γ'' и обозначается $\Gamma = \Gamma' \otimes \Gamma''$. По определению имеем

$$\Gamma(X) = \Gamma'(X) \otimes \Gamma''(X).$$

Характер представления. Вид матриц представления существенно зависит от выбора базиса, а замена базиса приводит к эквивалентному матричному представлению. *Характер* χ_Γ представления Γ не зависит от выбора базиса, он является функцией на группе \mathbf{G} , принимающей на произвольном элементе $X \in \mathbf{G}$ значение

$$\chi_\Gamma(X) = \text{Sp } \Gamma(X) \equiv \text{Tr } \Gamma(X),$$

где Sp обозначает *след матрицы* (= сумме ее диагональных элементов).

Характеры эквивалентных представлений равны. Характер принимает одинаковые значения на элементах класса сопряженных элементов группы. Значение $\chi_\Gamma(E)$ характера на тождественном элементе E равно *размерности* представления, т. е. $\chi_\Gamma(E) = \dim(V) = \dim(\Gamma)$. Характер прямой суммы представлений равен сумме характеров слагаемых, т. е. $\chi_{\Gamma' \oplus \Gamma''} = \chi_{\Gamma'} + \chi_{\Gamma''}$. Характер тензорного (прямого) произведения представлений равен произведению характеров сомножителей, т. е. $\chi_{\Gamma' \otimes \Gamma''} = \chi_{\Gamma'} \chi_{\Gamma''}$.

§ 3.3. Соотношения ортогональности. Леммы Шура

Задача теории представлений — найти все неприводимые представления данной группы \mathbf{G} с точностью до эквивалентности и научиться раскладывать любое представление на неприводимые представления. В ре-

шении этой задачи важную роль играют характеры представлений. Оказывается, что характер определяет представление с точностью до эквивалентности. Для конечной группы можно найти характеры всех ее неприводимых представлений. Они образуют ортонормированный базис в пространстве всех функций на группе, постоянных на классах сопряженных элементов. Важную роль для получения всех этих результатов играют соотношения ортогональности. Они выводятся ниже из лемм Шура. (Леммой в математике называют промежуточное утверждение, необходимое при доказательстве теоремы.)

Первая лемма Шура. Пусть Γ — неприводимое представление группы $\mathbf{G} = \{G_1 = E, \dots, G_a, \dots, G_g\}$ в пространстве L , и A — любой оператор в пространстве L , коммутирующий с операторами группы, т. е. для всех элементов G_a группы \mathbf{G} выполняется равенство $\Gamma(G_a)A = A\Gamma(G_a)$. Тогда оператор A кратен тождественному (единичному) оператору $\mathbb{1}$, т. е. $A = \lambda\mathbb{1}$, где λ — число.

Доказательство. Пусть \mathbf{r} — собственный вектор оператора A в пространстве L с собственным значением λ , так что $A\mathbf{r} = \lambda\mathbf{r}$. Тогда вектор $\mathbf{r}_a = \Gamma(G_a)\mathbf{r}$ также будет собственным вектором оператора A с тем же собственным значением λ , поскольку

$$A\mathbf{r}_a = A\Gamma(G_a)\mathbf{r} = \Gamma(G_a)A\mathbf{r} = \Gamma(G_a)\lambda\mathbf{r} = \lambda\Gamma(G_a)\mathbf{r} = \lambda\mathbf{r}_a.$$

Если G_a пробегает всю группу \mathbf{G} , то набор векторов \mathbf{r}_a должен порождать инвариантное подпространство, так как для любого $G_b \in \mathbf{G}$ имеем:

$$\Gamma(G_b)\mathbf{r}_a = \Gamma(G_b)\Gamma(G_a)\mathbf{r} = \Gamma(G_bG_a)\mathbf{r} = \Gamma(G_c)\mathbf{r} = \mathbf{r}_c,$$

где $G_bG_a = G_c$ определяется из групповой таблицы умножения. Но пространство L по определению неприводимо и не может содержать инвариантного подпространства. Таким образом, пространство, порожденное векторами \mathbf{r}_a , обязано совпадать со всем пространством L . Следовательно, в L любой вектор $\sum_a c_a \mathbf{r}_a$, где c_a — постоянные, является собственным вектором оператора A :

$$A \sum_a c_a \mathbf{r}_a = \sum_a c_a A\mathbf{r}_a = \sum_a c_a \lambda \mathbf{r}_a = \lambda \sum_a c_a \mathbf{r}_a,$$

но так как $\sum_a c_a \mathbf{r}_a$ — произвольный вектор пространства L , то $A = \lambda\mathbb{1}$. В матричной форме оператор A равен единичной матрице, умноженной на постоянную λ .

Из первой леммы Шура следует, что неприводимое представление абелевой группы одномерно. Пусть, например, Γ — неприводимое представление абелевой группы \mathbf{G} . Так как по определению элементы абелевой группы коммутируют, для любых G_a и G_b из \mathbf{G} имеем: $\Gamma(G_a)\Gamma(G_b) = \Gamma(G_b)\Gamma(G_a)$. Отсюда следует, что $\Gamma(G_b)$ отличается от единичного опера-

тора постоянным множителем, т. е. $\Gamma(G_b) = \lambda_b \mathbb{1}$. Таким образом, оператор $\Gamma(G_b)$ для всех G_b является диагональным, и поэтому всякое подпространство инвариантно. Поскольку представление неприводимо, пространство одномерно.

Вторая лемма Шура. Пусть Γ_1 и Γ_2 — неэквивалентные неприводимые представления группы \mathbf{G} в пространствах L_1 и L_2 размерностей l_1 и l_2 соответственно. И пусть A — линейный оператор (отображение) из пространства L_2 в L_1 , коммутирующий с операторами группы, т. е. для всех элементов G_a группы \mathbf{G} выполняется равенство $\Gamma_1(G_a)A = A\Gamma_2(G_a)$. Тогда $A = 0$ (нулевой оператор).

Доказательство. Рассмотрим отношения между размерностями l_1 и l_2 .

1) Если $l_2 \leq l_1$, то оператор A переводит L_2 в подпространство L_A размерности $l_A \leq l_2 \leq l_1$ в пространстве L_1 . Подпространство L_A состоит из векторов $A\mathbf{r}$, где \mathbf{r} — произвольный вектор в L_2 . Отсюда следует, что пространство L_A инвариантно относительно преобразований группы \mathbf{G} , поскольку

$$\Gamma_1(G_a)A\mathbf{r} = A\Gamma_2(G_a)\mathbf{r} = A\mathbf{r}_a,$$

и этот вектор принадлежит пространству L_A , так как вектор $\mathbf{r}_a = \Gamma_2(G_a)\mathbf{r}$ принадлежит L_2 . Однако представление Γ_1 по определению неприводимо, поэтому L_1 не может иметь инвариантного подпространства. Таким образом, приходим к противоречию, если только L_A не является ни нульмерным пространством ($l_A = 0$), ни полным пространством L_1 ($l_A = l_1$). Иными словами, либо а) $A\mathbf{r} = 0$ для любых \mathbf{r} в L_2 , т. е. $A = 0$, либо б) $l_A = l_1 = l_2$, что вытекает из неравенства $l_A \leq l_2$ и условия $l_2 \leq l_1$.

Альтернатива б) исключается в силу условия, что Γ_1 и Γ_2 — неэквивалентные представления. Поскольку она означала бы, что L_1 и L_2 имеют одинаковую размерность, то отсюда следовало бы существование оператора A^{-1} , обратного оператору A , и поэтому из допущения $\Gamma_1(G_a)A = A\Gamma_2(G_a)$ следовало бы, что $\Gamma_1(G_a) = A\Gamma_2(G_a)A^{-1}$, т. е. что представления Γ_1 и Γ_2 эквивалентны. Остается заключить, что справедлива альтернатива а), т. е. $A = 0$.

2) Если $l_2 > l_1$, то для размерности l_A подпространства L_A в пространстве L_1 имеем $l_A < l_2$. Поэтому в L_2 должны существовать ненулевые векторы \mathbf{r} , которые переводятся оператором A в нуль, т. е. для которых $A\mathbf{r} = 0$. Подпространство этих векторов в L_2 обозначим через L_B , его размерность будет равна $l_2 - l_A$. Тогда пространство L_B обязано быть инвариантным, так как если $\mathbf{r}_a = \Gamma_2(G_a)\mathbf{r}$, то $A\mathbf{r}_a = A\Gamma_2(G_a)\mathbf{r} = \Gamma_1(G_a)A\mathbf{r} = 0$, из чего видно, что \mathbf{r}_a тоже принадлежит пространству L_B . Это противоречит условию неприводимости представления Γ_2 , если только не выполняется равенство $L_B = L_2$, другими словами, $A\mathbf{r} = 0$ для всех векторов \mathbf{r} в L_2 . Таким образом, снова приходим к выводу, что $A = 0$.

Вывод соотношений ортогональности неприводимых матричных представлений из лемм Шура

Конечная группа G имеет конечное число неприводимых представлений с точностью до эквивалентности. Пусть $\{\Gamma_\alpha; \alpha = 1, \dots, \nu\}$ — все эти неприводимые представления группы G с числом классов сопряженных элементов ν .

Рассмотрим два неприводимых представления Γ_α и Γ_β группы G в пространствах L_α и L_β соответственно. Пусть Y — некоторый оператор, отображающий пространство L_β в пространство L_α . Тогда оператор

$$A = \sum_b \Gamma_\alpha(G_b) Y \Gamma_\beta(G_b^{-1}), \quad (1)$$

полученный из Y усреднением по группе, коммутирует с операторами группы, как в леммах Шура. Действительно,

$$\begin{aligned} \Gamma_\alpha(G_a) A &= \sum_b \Gamma_\alpha(G_a) \Gamma_\alpha(G_b) Y \Gamma_\beta(G_b^{-1}) = \sum_b \Gamma_\alpha(G_a G_b) Y \Gamma_\beta(G_b^{-1}) \Gamma_\beta(G_a^{-1}) \Gamma_\beta(G_a) = \\ &= \sum_b \Gamma_\alpha(G_a G_b) Y \Gamma_\beta((G_a G_b)^{-1}) \Gamma_\beta(G_a) = \sum_c \Gamma_\alpha(G_c) Y \Gamma_\beta(G_c^{-1}) \Gamma_\beta(G_a) = A \Gamma_\beta(G_a), \end{aligned}$$

где использовано то свойство группы, что произведение $G_a G_b = G_c$ (в котором элемент G_a фиксирован, а G_b пробегает всю группу один раз) пробегает все групповые элементы и притом по одному разу (см. § 1.2).

Рассмотрим два случая: 1) представления Γ_α и Γ_β совпадают, $\alpha = \beta$, тогда по 1-й лемме Шура $A = \lambda \mathbb{1}$; 2) представления Γ_α и Γ_β различны, $\alpha \neq \beta$, тогда по 2-й лемме Шура $A = 0$. Эти два случая можно записать в виде одного равенства

$$A = \lambda \delta_{\alpha\beta} \mathbb{1}, \quad (2)$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера, т. е. $\delta_{\alpha\beta} = 0$, когда неприводимые представления Γ_α и Γ_β неэквивалентны, и $\delta_{\alpha\beta} = 1$, когда Γ_α и Γ_β совпадают.

Содержание обеих лемм Шура при выборе оператора A в форме (1) с учетом (2) можно свести к одному равенству

$$\sum_{a=1}^g \sum_{m=1}^{l_\beta} \sum_{k=1}^{l_\alpha} \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(G_a) Y_{km} \Gamma_{mj}^{(\beta)}(G_a^{-1}) = A_{ij} = \lambda(Y) \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}, \quad (3)$$

где Y_{km} — элементы произвольной прямоугольной матрицы Y ; постоянная λ зависит от выбора Y .

Воспользуемся свободой выбора матрицы Y и положим ее элементы равными $Y_{km} = \delta_{kp} \delta_{qm}$, т. е. все элементы нули, кроме одного единственного элемента, расположенного на пересечении p -й строки с q -м столбцом.

Для такого Y обозначим $\lambda_{pq} = \lambda(Y)$, в формуле (3) исчезнут два знака суммирования, и останется выражение

$$\sum_{a=1}^g \Gamma_{ip}^{(\alpha)}(G_a) \Gamma_{qj}^{(\beta)}(G_a^{-1}) = \lambda_{pq} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}. \quad (4)$$

Просуммируем (4) по всем значениям индексов $\alpha = \beta$ и $i = j$, получим

$$\sum_{i=1}^{l_\alpha} \sum_{a=1}^g \Gamma_{ip}^{(\alpha)}(G_a) \Gamma_{qi}^{(\alpha)}(G_a^{-1}) = \lambda_{pq} \sum_{i=1}^{l_\alpha} 1 = \lambda_{pq} l_\alpha,$$

т. е.

$$\sum_{a=1}^g \Gamma_{qp}^{(\alpha)}(E) = \lambda_{pq} l_\alpha,$$

и, следовательно,

$$\lambda_{pq} = \frac{g}{l_\alpha} \delta_{pq},$$

так как образом тождественной операции E является единичная матрица. Подставляя это выражение в формулу (4) для λ_{pq} , получаем

$$\sum_{a=1}^g \Gamma_{ip}^{(\alpha)}(G_a) \Gamma_{qj}^{(\beta)}(G_a^{-1}) = \frac{g}{l_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{pq}. \quad (5)$$

Если матричное представление Γ_β унитарно, то (5) упрощается. Так как

$$\Gamma_\beta(G_a^{-1}) \Gamma_\beta(G_a) = \Gamma_\beta(E) = 1, \quad \Gamma_\beta(G_a^{-1}) = (\Gamma_\beta(G_a))^{-1},$$

а поэтому если матрица Γ унитарна ($\Gamma^\dagger = \Gamma^{-1}$), то

$$\Gamma_{qj}^{(\beta)}(G_a^{-1}) = \Gamma_{jq}^{(\beta)}(G_a)^*,$$

и при подстановке в равенство (5) получим

$$\sum_{a=1}^g \Gamma_{ip}^{(\alpha)}(G_a) \Gamma_{jq}^{(\beta)}(G_a)^* = \frac{g}{l_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{pq}. \quad (6)$$

Заметим, что индексы i, j, p, q матричных элементов в левой части соотношения ортогональности (6) выбраны совершенно произвольно, а суммирование производится только по элементам группы. Соотношение (6) показывает, что получаемая сумма обращается в нуль, если $\alpha \neq \beta$. Даже если $\alpha = \beta$, сумма остается нулевой, пока в левую часть входят различные матричные элементы, т. е. если $i \neq j$ или $p \neq q$. Только если $\alpha = \beta$, $i = j$, $p = q$, сумма в (6) отлична от нуля:

$$\sum_{a=1}^g |\Gamma_{ip}^{(\alpha)}(G_a)|^2 = \frac{g}{l_\alpha}; \quad \alpha = 1, 2, \dots, v.$$

Использование термина “соотношение ортогональности” для формулы (6) оправдывается, если рассматривать набор матричных элементов $\Gamma_{ip}^{(\alpha)}(G_a)$ для фиксированных α , i и p как обозначенные индексом α компоненты вектора в g -мерном пространстве. Скалярное произведение двух векторов определяется в этом пространстве обычным образом: как сумма произведений компонент. Тогда формула (6) констатирует ортогональность таких векторов с разными наборами индексов α , i и p . Соотношение ортогональности выполняется только для неприводимых представлений.

Отметим, что в пространстве V комплекснозначных функций ψ , φ на группе G определено естественное эрмитово скалярное произведение:

$$(\psi, \varphi) = \frac{1}{g} \sum_{a=1}^g \psi(G_a) \varphi(G_a)^*.$$

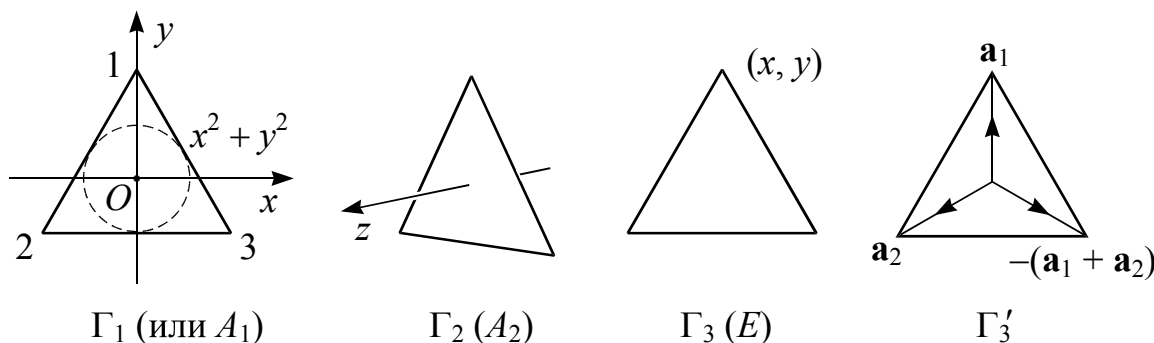
Матричные элементы $\Gamma_{ip}^{(\alpha)}$ представлений группы G являются функциями из V , а левая часть формулы (6) и есть это скалярное произведение.

Таблица 3.1

Представления группы D_3

Представления	Элементы группы D_3					
	E	J	K	L	M	N
	\mathcal{C}_1	$2C_3 = \mathcal{C}_2$		$3C_2' = \mathcal{C}_3$		
Γ_1 A_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2 A_2	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3 E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}$
Γ_3'	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

Группа D_3 симметрии правильного треугольника имеет три класса сопряженных элементов: \mathcal{C}_1 , \mathcal{C}_2 , \mathcal{C}_3 , так что число неприводимых представлений^{a)} равно 3. Функции $x^2 + y^2$; z ; x , y и векторы \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 — базисы неприводимых представлений группы D_3 :



^{a)} Представление Γ_3' эквивалентно Γ_3 , т. е. существует матрица U , связывающая эти представления: $\Gamma_3' = U\Gamma_3U^{-1}$. Представление Γ_3' неунитарно, оно удовлетворяет соотношению ортогональности (5), но не (6).

Докажем ортогональность неприводимых представлений группы D_3 ; тождественное $\Gamma_1 (= A_1)$, одномерное $\Gamma_2 (= A_2)$, двумерное $\Gamma_3 (= E)$ представления даны в табл. 3.1 (см. также § 3.6). Представления Γ_1 , Γ_2 и Γ_3 являются неприводимыми (§ 3.2) и могут использоваться для иллюстрации соотношения ортогональности (6). Размерности представлений, очевидно, равны $l_1 = 1$, $l_2 = 1$ и $l_3 = 2$, а порядок группы $g = 6$.

Применяя формулу (6) к данному случаю, получаем:

$$\sum_{a=1}^6 [\Gamma_{ip}^{(3)}(G_a)]^2 = 3 \text{ при любых } i \text{ и } p;$$

$$\sum_{a=1}^6 \Gamma_{ip}^{(3)}(G_a) \Gamma_2(G_a) = 0 \text{ при любых } i \text{ и } p.$$

#3.1. Пример построения двумерного неприводимого представления Γ_3' группы D_3 (табл. 3.1): использование в качестве базиса двух произвольных линейно независимых векторов \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 на плоскости xy .

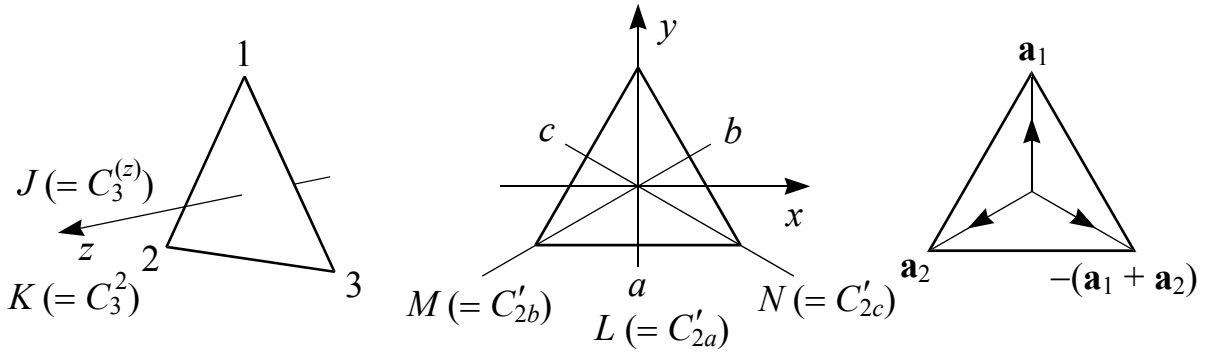


Рис. 3.1

Матрицы представления Γ_3' связаны с геометрией правильного треугольника. Зафиксируем два вектора \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 в вершинах 1 и 2 треугольника (рис. 3.1). Повернем треугольник на угол $2\pi/3$ по часовой стрелке. Тогда векторы \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 изменяются при действии элемента $J = C_3$ группы D_3 следующим образом (см. Приложение В):

$$(\mathbf{a}_1; \mathbf{a}_2) \xrightarrow{J=C_3} (-\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2; \mathbf{a}_1) = (\mathbf{a}_1; \mathbf{a}_2) \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = (\mathbf{a}_1; \mathbf{a}_2) \Gamma_3'(J).$$

Аналогично для элемента K получаем:

$$(\mathbf{a}_1; \mathbf{a}_2) \xrightarrow{K=C_3^2} (\mathbf{a}_2; -\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) = (\mathbf{a}_1; \mathbf{a}_2) \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = (\mathbf{a}_1; \mathbf{a}_2) \Gamma_3'(K).$$

Композиция $L \circ J$ преобразований действует следующим образом:

$$(\mathbf{a}_1; \mathbf{a}_2) \xrightarrow{L \circ J} L((\mathbf{a}_1; \mathbf{a}_2) \Gamma_3'(J)) = (\mathbf{a}_1; \mathbf{a}_2) \Gamma_3'(L) \Gamma_3'(J). \quad \boxtimes$$

#3.2. Свойства неприводимых представлений

Обозначения:

g — порядок (число элементов) группы $\mathbf{G} = \{G_1 = E, G_2, \dots, G_g\}$;

ν — число классов сопряженных элементов группы;

h_i — число элементов в классе \mathcal{C}_i ;

Γ_α — одно из ν неприводимых представлений группы \mathbf{G} в векторном пространстве V_α ; это представление группы называют представлением Γ_α (иногда обозначают D_α или просто α);

l_α — размерность представления Γ_α ;

$\Gamma_\alpha(R)$ — оператор (или матрица, если в V_α выбран базис) представления Γ_α , соответствующий элементу $R (= G_r$ для некоторого r) группы;

$\Gamma_{ij}^{(\alpha)}(R)$ — матричный элемент матрицы $\Gamma_\alpha(R)$.

Первая лемма Шура: для неприводимого представления Γ_α матрицы, коммутирующие с $\Gamma_\alpha(R)$ для всех R , суть скалярные матрицы; $M_{ij} = M_0 \delta_{ij}$.

Вторая лемма Шура: пусть заданы два неприводимых представления Γ_α и Γ_β и матрица M такая, что $M\Gamma_\alpha(R) = \Gamma_\beta(R)M$ для всех элементов R данной группы. Тогда: а) если $\alpha \neq \beta$, то матрица M равна нулю; б) если $\alpha = \beta$, то квадратная матрица M диагональна.

Соотношение ортогональности для неприводимых представлений группы (*теорема ортогональности Вигнера*):

$$\sum_{R \in \mathbf{G}} \Gamma_{ip}^{(\alpha)}(R) \Gamma_{jq}^{(\beta)}(R^{-1}) = \frac{g}{l_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{pq},$$

где сумма берется по всем элементам группы \mathbf{G} .

Если представления Γ_α и Γ_β унитарны, то:

$$\sum_R \Gamma_{ip}^{(\alpha)}(R) \Gamma_{jq}^{(\beta)}(R)^* = \frac{g}{l_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{pq}; \quad \sum_R \chi_\alpha(R) \chi_\beta(R)^* = \sum_{i,j} \frac{g}{l_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{ij} = g \delta_{\alpha\beta}. \quad \square$$

#3.3. Из первой леммы Шура следует, что любое неприводимое представление абелевой группы одномерно. Характер одномерного представления является гомоморфизмом группы в группу \mathbf{S}^1 комплексных чисел, равных по модулю 1 (единичная окружность на комплексной плоскости). При таком гомоморфизме элемент X порядка n отображается в корень степени n из единицы. Наоборот, каждый гомоморфизм f циклической группы \mathbb{Z}_n порядка n в группу \mathbf{S}^1 определяется корнем ζ степени n из единицы: $f(X^m) = \zeta^m$ для любого целого числа m , где X — образующая группы \mathbb{Z}_n . Так получается взаимно однозначное соответствие между n неприводимыми представлениями циклической группы \mathbb{Z}_n и n корнями $\zeta_k = \exp(2\pi i k/n)$, $k = 0, 1, \dots, n-1$, степени n из единицы (вершины правильного n -угольника, вписанного в единичную окружность $\mathbf{S}^1 \subset \mathbb{C}$). \square

#3.4. Покажем, что характеры неприводимых представлений классов сопряженных элементов образуют ортонормированный базис в ν -мерном

пространстве комплекснозначных функций на группе, постоянных на классах сопряженных элементов группы.

Матрицы, представляющие элементы группы одного класса, имеют одинаковые характеры, так как преобразования подобия не меняют шпур (сумму диагональных элементов) матрицы. Допустим, что группа состоит из ν классов, и что i -й класс содержит h_i элементов. Следовательно, $\sum_{i=1}^{\nu} h_i = g$, где суммирование проведено по всем классам.

Суммируя в формуле (6) по $i = p$ и $j = q$, с учетом $G_a \equiv R$ получаем соотношение

$$\sum_R \chi_\alpha(R) \chi_\beta(R)^* = \sum_i h_i \chi_\alpha(\mathcal{C}_i) \chi_\beta(\mathcal{C}_i)^* = g \delta_{\alpha\beta}, \quad (7)$$

где первое суммирование проведено по всем элементам группы, а второе — по всем классам; $\chi_\alpha(R)$ соответствует характеру матрицы, представляющей элемент R в неприводимом представлении α . Из соотношения (7) получаем

$$\sum_{i=1}^{\nu} \chi_\alpha(\mathcal{C}_i) \sqrt{\frac{h_i}{g}} \chi_\beta(\mathcal{C}_i)^* \sqrt{\frac{h_i}{g}} = \delta_{\alpha\beta}. \quad (8)$$

Если обозначить $\chi_\alpha(\mathcal{C}_i) \sqrt{h_i/g}$ как $U_{\alpha i}$, то вместо (8) можно записать

$$\sum_{i=1}^{\nu} U_{\alpha i} U_{\beta i}^* = \delta_{\alpha\beta}, \quad (9)$$

откуда видно, что величины $U_{\alpha i}$ и $U_{\beta i}^*$ образуют систему ортонормированных векторов в ν -мерном пространстве классов сопряженных элементов группы; $i = \overline{1, \nu}$. Число таких линейно независимых векторов должно равняться ν , т. е. $\alpha = \overline{1, \nu}$; $\beta = \overline{1, \nu}$. Отсюда следует, что число неприводимых представлений группы должно совпадать с числом ее классов, т. е. U является квадратной матрицей. Кроме того, (9) переходит в $\tilde{U} \cdot U^* = E$. Следовательно, матрица U является унитарной и $U \cdot \tilde{U}^* = E$, так что

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \chi_\alpha(\mathcal{C}_i) \sqrt{\frac{h_i}{g}} \chi_\alpha(\mathcal{C}_j)^* \sqrt{\frac{h_i}{g}} = \delta_{ij},$$

где суммирование проведено по неприводимым представлениям группы. \square

#3.5. Свойства характеров неприводимых представлений группы

1. Значение характера χ_Γ представления Γ на элементе R группы равно

$$\chi_\Gamma(R) \equiv \text{Sp } \Gamma(R) = \sum_i \Gamma_{ii}(R).$$

Характер χ_Γ представления Γ является комплекснозначной функцией на группе \mathbf{G} . Эта функция постоянна на классах сопряженных элементов

группы (см. табл. 3.2). Если Γ_α — неприводимое представление из набора всех ν ($=$ число классов) неприводимых представлений (с точностью до эквивалентности) группы \mathbf{G} , то его характер обозначается χ_α .

Таблица 3.2

Характеры неприводимых представлений группы D_3

D_3		E	J	K	L	M	N	Базис
Операции симметрии		E	$2C_3 (= C_3^{(z)}, C_3^2)$		$3C_2'$			
Классы группы		\mathcal{C}_1	\mathcal{C}_2		\mathcal{C}_3			
Γ_1	χ_1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2$
Γ_2	χ_2	1	1	1	-1	-1	-1	z
Γ_3	χ_3	2	-1	-1	0	0	0	x, y

2. Ортогональность характеров

Пусть Γ_α и Γ_β — два унитарных неприводимых представления группы \mathbf{G} порядка g . Тогда и строки, и столбцы в таблице характеров неприводимых представлений образуют систему ортогональных векторов.

Скалярное произведение строк в таблице характеров:

$$\sum_{R \in \mathbf{G}} \chi_\alpha(R) \chi_\beta(R)^* = \sum_{i=1}^{\nu} h_i \chi_\alpha(\mathcal{C}_i) \chi_\beta(\mathcal{C}_i)^* = g \delta_{\alpha\beta},$$

где ν — число классов (равно числу неприводимых представлений), $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера, h_i — число элементов группы в классе \mathcal{C}_i .

Скалярное произведение столбцов в таблице характеров:

$$h_i \sum_{\alpha=1}^{\nu} \chi_\alpha(\mathcal{C}_i) \chi_\alpha(\mathcal{C}_j)^* = g \delta_{ij}.$$

3. Эквивалентность представлений

Два представления Γ и Γ' группы \mathbf{G} эквивалентны тогда и только тогда, когда $\chi_\Gamma = \chi_{\Gamma'}$, т. е. $\chi_\Gamma(R) = \chi_{\Gamma'}(R)$ для всех элементов R группы. Действительно, если $\Gamma' = U^{-1}\Gamma U$, тогда $\text{Sp } \Gamma' = \text{Sp } U^{-1}\Gamma U = \text{Sp } \Gamma U U^{-1} = \text{Sp } \Gamma$.

4. Приведение

Любое представление конечной группы \mathbf{G} можно сделать унитарным в некотором базисе. Следовательно, любой характер представления группы можно считать характером унитарного представления.

Любое представление Γ с характером $\chi_\Gamma(R)$ может быть разложено в прямую сумму неприводимых представлений, где каждое неприводимое представление Γ_α встречается n_α раз (кратность вхождения Γ_α в Γ):

$$\Gamma = n_1 \Gamma_1 + \dots + n_\nu \Gamma_\nu = \sum_{\alpha=1}^{\nu} n_\alpha \Gamma_\alpha, \quad \chi_\Gamma(R) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} n_\alpha \chi_\alpha(R);$$

коэффициенты n_α вычисляются по формуле $n_\alpha = \frac{1}{g} \sum_R \chi_\Gamma(R) \chi_\alpha(R)^*$.

5. Критерий неприводимости

Из ортогональности характеров неприводимых представлений следует, что скалярный квадрат характера χ_Γ имеет вид

$$\frac{1}{g} \sum_{R \in G} \chi_\Gamma(R) \chi_\Gamma(R)^* = \sum_{\alpha=1}^v n_\alpha^2,$$

где n_α — коэффициенты разложения представления по неприводимым. Для неприводимого представления все коэффициенты равны нулю, кроме одного, равного единице, поэтому представление Γ неприводимо тогда и только тогда, когда

$$\sum_R |\chi_\Gamma(R)|^2 = g.$$

6. Разложение регулярного представления

а) Регулярное представление Γ_{reg} приводимо и содержит каждое неприводимое представление Γ_α с кратностью $l_\alpha = \dim(\Gamma_\alpha)$. Действительно,

$$n_\alpha = \frac{1}{g} \sum_R \chi_{\text{reg}}(R) \chi_\alpha(R)^* = \frac{1}{g} \chi_{\text{reg}}(E) \chi_\alpha(E)^* = l_\alpha,$$

где E — единичный элемент группы.

б) Теорема Бернсайда: $\sum_{\alpha=1}^v \chi_\alpha(E) \chi_\alpha(E)^* = \sum_{\alpha=1}^v l_\alpha^2 = g$.

7. Тензорное (прямое матричное) произведение

Прямое матричное произведение $A \otimes B \equiv A \times B$ матриц A и B определяется так, что элемент $(A \otimes B)_{ij,kl}$ равен $A_{ik} B_{jl}$, где ij и kl — соответственно индексы строки и столбца.

Пусть A и B — матрицы второго ранга: $A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $B = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$. Тогда прямое произведение этих матриц:

$$A \otimes B = \begin{matrix} & \begin{matrix} 11 & 12 & 21 & 22 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 11 \\ 12 \\ 21 \\ 22 \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & a & b \\ 0 & 0 & c & d \\ a & b & 0 & \boxed{0} \\ c & d & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix}, \quad B \otimes A = \begin{matrix} & \begin{matrix} 11 & 12 & 21 & 22 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 11 \\ 12 \\ 21 \\ 22 \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & a & 0 & b \\ a & 0 & b & 0 \\ 0 & c & 0 & \boxed{d} \\ c & 0 & d & 0 \end{pmatrix} \end{matrix};$$

$$(A \otimes B)_{21,22} = A_{22} B_{12} = 0, \quad (B \otimes A)_{21,22} = B_{22} A_{12} = d.$$

Покажем, что прямое произведение $\Gamma(R) = \Gamma'(R) \otimes \Gamma''(R)$ двух представлений Γ' и Γ'' также будет представлением. Напомним, что набор матриц $\{\Gamma(R)\}$ является представлением группы, если для любой пары элементов R и S группы выполняется соотношение $\Gamma(R)\Gamma(S) = \Gamma(RS)$. То-

гда, вычисляя, в соответствии с определениями, обычные и прямые произведения, доказываем:

$$\begin{aligned}
 \left(\Gamma(R)\Gamma(S) \right)_{ij,kl} &= \sum_m \sum_n \Gamma_{ij,mn}(R)\Gamma_{mn,kl}(S) = \\
 &= \sum_m \sum_n \left(\Gamma'(R) \otimes \Gamma''(R) \right)_{ij,mn} \left(\Gamma'(S) \otimes \Gamma''(S) \right)_{mn,kl} = \\
 &= \sum_m \sum_n \Gamma'_{im}(R)\Gamma''_{jn}(R)\Gamma'_{mk}(S)\Gamma''_{nl}(S) = \\
 &= \sum_m \Gamma'_{im}(R)\Gamma'_{mk}(S) \sum_n \Gamma''_{jn}(R)\Gamma''_{nl}(S) = \Gamma'_{ik}(RS)\Gamma''_{jl}(RS) = \\
 &= \left(\Gamma'(RS) \otimes \Gamma''(RS) \right)_{ij,kl} = (\Gamma(RS))_{ij,kl} \equiv \Gamma_{ij,kl}(RS).
 \end{aligned}$$

Характер прямого произведения двух представлений (не обязательно неприводимых) равен произведению их характеров:

$$\text{Sp}(A \otimes B) = \sum_{ij} (A \otimes B)_{ij,ij} = \sum_i \sum_j A_{ii} B_{jj} = \text{Sp} A \text{Sp} B.$$

Например, для группы D_3 и представления $\Gamma = \Gamma_3 \otimes \Gamma_3$ имеем: $\chi_\Gamma = \chi_3^2$. Можно разложить Γ на неприводимые представления:

$$\Gamma = \Gamma_3 \otimes \Gamma_3 = \sum_{\alpha=1}^3 n_\alpha \Gamma_\alpha = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3, \quad \chi_\Gamma(R) = \sum_{\alpha=1}^3 n_\alpha \chi_\alpha(R),$$

где $n_\alpha = \frac{1}{6} \sum_{R \in D_3} \chi_\Gamma(R) \chi_\alpha(R)^* = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 h_i \chi_\Gamma(\mathcal{C}_i) \chi_\alpha(\mathcal{C}_i)^*$.

Характер прямого произведения $\Gamma = \Gamma_3 \otimes \Gamma_3$ двух двумерных представлений $\Gamma_3 (= E)$ представлен в табл. 3.3, где E в верхней строчке — единичный элемент группы D_3 .

Таблица 3.3

D_3	$\mathcal{C}_1 (= E)$	$\mathcal{C}_2 (= 2C_3)$	$\mathcal{C}_3 (= 3C_2')$
χ_Γ	4	1	0



§ 3.4. Базисные функции неприводимых представлений

Пусть конечная группа $G = \{G_1 = E, \dots, G_r = R, \dots, G_g\}$ из g элементов действует в евклидовом пространстве V . Для определенности представим, что G — точечная группа симметрии, и каждому элементу группы соответствует некоторое преобразование координат x, y, z . Тогда определено представление группы G в бесконечномерном пространстве комплекснозначных функций на V , при котором функция $\psi(x, y, z) = \psi(\mathbf{r})$ под дейст-

вием оператора $R \in \mathbf{G}$, переходит в функцию $R\psi = \psi_R$, определенную равенством¹⁾:

$$R\psi(\mathbf{r}) = \psi(R^{-1}\mathbf{r}) = \psi_R(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где $R^{-1}\mathbf{r}$ — ортогональное преобразование декартовых координат, соответствующее элементу R^{-1} , обратному элементу R . Из (1) следует: $R\psi(R\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$; $R\psi\phi = R\psi \cdot R\phi$; $(R)^{-1}\psi(\mathbf{r}) = \psi(R\mathbf{r})$; $(R)^{-1}\psi(R^{-1}\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$.

Покажем, что при определении (1) операторы R образуют группу, гомоморфную группе \mathbf{G} , т. е.

$$S \cdot R = SR. \quad (1a)$$

Действительно, из (1) следует

$$S \cdot R\psi(\mathbf{r}) = S\psi_R(\mathbf{r}) = \psi_R(S^{-1}\mathbf{r}) = \psi(R^{-1}S^{-1}\mathbf{r}) = \psi((SR)^{-1}\mathbf{r}) = SR\psi(\mathbf{r}).$$

Действие, определенное равенством (1), называется также *левым* действием. Действие оператора R можно определить иначе:

$$R\psi(\mathbf{r}) = \psi(R\mathbf{r}), \quad (1b)$$

т. е. как *правое* действие группы \mathbf{G} в функциональном пространстве V . Но тогда вместо (1a) будет $S \cdot R = RS$. Чтобы по-прежнему выполнялось (1a) операторы следовало бы записывать справа от функции, например, ψ^R вместо $R\psi$ в (1b), что не всегда удобно.

Нас интересуют конечномерные подпредставления в функциональном пространстве V . Действие группы \mathbf{G} в V унитарно, так как движения евклидова пространства сохраняют евклидову меру объема $d^3\mathbf{r} = dx dy dz$. Для любой функции ψ подпространство, порожденное функциями из множества $\mathbf{G}\psi$ (состоящего из g функций вида ψ_R ; $R \in \mathbf{G}$), является минимальным подпредставлением в V , содержащим ψ . Его размерность $l \leq g$; обозначим $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_l$ последовательность l линейно независимых функций из $\mathbf{G}\psi$, причем $\psi_1 = \psi$.

Заменяя при необходимости функции ψ_i , где $i = 1, 2, \dots, l$, их линейными комбинациями, можно считать, что система $\{\psi_i\}$ ортонормирована, и это будет предполагаться в дальнейшем. Функции $\{\psi_i\}$ называются *базисными функциями*, *базисными векторами*, или *базисом*, порожденным функцией ψ , а функция ψ — производящей функцией этого базиса. При другом выборе функции ψ число базисных функций l , вообще говоря, меняется. Имея базис $\{\psi_i\}$, можно найти матрицы подпредставления Γ :

$$S\psi_i = \sum_{k=1}^l \Gamma_{ki}(S) \psi_k, \quad (2)$$

¹⁾ Здесь знак равенства означает одинаковые численные значения рассматриваемой функции ψ в соответствующих точках, но отнюдь не один и тот же функциональный вид ее в разных системах координат; $R\psi(x', y', z') = \psi(x, y, z)$, где $\{x', y', z'\} = R\{x, y, z\}$.

где $\Gamma_{ki}(S)$ — элемент матрицы l -го ранга $\Gamma(S)$. Коэффициенты этого разложения выражаются через эрмитово скалярное произведение:

$$\int \psi_j^*(\mathbf{r}) S \psi_i(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = \sum_{k=1}^l \Gamma_{ki}(S) \int \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = \sum_{k=1}^l \Gamma_{ki}(S) \delta_{jk} = \Gamma_{ji}(S), \quad (3)$$

где используется ортонормированность базиса $\{\psi_i\}$.

Таким образом, элементы матрицы $\Gamma(S)$ в (2) — матричные элементы оператора S в базисе $\{\psi_i\}$. Если к обеим частям равенства (2) применить оператор T , то

$$\begin{aligned} TS \psi_i &= \sum_j \Gamma_{ji}(TS) \psi_j = \sum_k \Gamma_{ki}(S) T \psi_k = \sum_k \Gamma_{ki}(S) \sum_j \Gamma_{jk}(T) \psi_j = \\ &= \sum_j \sum_k \Gamma_{jk}(T) \Gamma_{ki}(S) \psi_j = \sum_j (\Gamma(T) \Gamma(S))_{ji} \psi_j, \end{aligned}$$

или

$$\Gamma(TS) = \Gamma(T) \Gamma(S), \quad (4)$$

т. е. матрица, соответствующая произведению TS , равна произведению матриц для T и S .

Матрицы $\Gamma(S)$ в (2), где S — любой элемент группы, перемножающиеся по той же таблице умножения, что и элементы группы, называются *представлением группы*. Если все матрицы представления различны, то оно называется *точным*, иначе — *неточным*. В первом случае матрицы представления образуют группу, изоморфную исходной группе. Во втором случае элементы группы, переходящие в единичную матрицу, образуют инвариантную подгруппу (ядро представления $\text{Ker}(\Gamma)$) и группа матриц представления изоморфна фактор-группе: $\mathbf{G}/\text{Ker}(\Gamma)$.

Заметим, что если воспользоваться определением оператора (1b), то вместо (4) получим $\Gamma(TS) = \Gamma(S) \Gamma(T)$, т. е. матрицы представлений перемножаются в порядке, обратном элементам группы. Однако транспонированные матрицы представлений и при использовании определения (1b) перемножаются “правильно”: $\tilde{\Gamma}(TS) = \tilde{\Gamma}(T) \tilde{\Gamma}(S)$.

Применяя Γ к равенству $R^{-1}R = E$ и учитывая (4), получаем:

$$\Gamma(E) = \Gamma(R^{-1}) \Gamma(R); \quad \Gamma(R^{-1}) = \Gamma(R)^{-1}, \quad (5)$$

так как единичному элементу E группы соответствует единичная матрица; $\Gamma_{ij}(E) = \delta_{ij}$.

Если функции ортонормированы $(\psi_i^*, \psi_j) = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = \delta_{ij}$, то

$$\begin{aligned} (R \psi_i^*, R \psi_j) &= \sum_k \sum_m \Gamma_{ki}(R)^* \Gamma_{mj}(R) (\psi_k^*, \psi_m) = \\ &= \sum_k \Gamma_{ki}(R)^* \Gamma_{kj}(R) = \sum_k \Gamma_{ik}(R)^\dagger \Gamma_{kj}(R) = (\Gamma(R)^\dagger \Gamma(R))_{ij} = \delta_{ij}, \end{aligned}$$

следовательно, матрицы представления унитарны:

$$\Gamma(R)^\dagger \Gamma(R) = \mathbb{1}.$$

§ 3.5. Регулярное представление и построение базисных функций неприводимых представлений

Регулярное представление. Если функция ψ на евклидовом пространстве не обладает свойствами симметрии по отношению к преобразованиям (операциям) точечной группы $\mathbf{G} = \{G_1 = E, \dots, G_g\}$, то в множестве $\mathbf{G}\psi$ все g функций (для всех $R \in \mathbf{G}$)

$$\psi_R = R\psi \quad (1)$$

образуют базис порожденного ими g -мерного подпространства.

Под действием операций (элементов) группы \mathbf{G} функции ψ_R переходят друг в друга, так как для любых $P, Q, R \in \mathbf{G}$ имеем:

$$Q\psi_R = QR\psi = P\psi \equiv \psi_P. \quad (2)$$

Следовательно, функции (1) образуют базис g -мерного представления группы \mathbf{G} , такое представление называется *регулярным* (см. § 3.1). Согласно (2), матрицы регулярного представления в этом базисе, за исключением матрицы тождественного преобразования E , имеют нулевые диагональные элементы. Тождественное преобразование всегда осуществляется диагональной единичной матрицей. Отсюда следует, что характеры регулярного представления равны

$$\chi_{\text{reg}}(R) = \begin{cases} g, & \text{если } R = E, \\ 0, & \text{если } R \neq E. \end{cases}$$

Отметим, что для построения регулярного представления не обязательно использование базисных функций (1). Таблица умножения группы полностью определяет матрицы регулярного представления (см. § 3.1).

Если производящая функция ψ обладает определенными свойствами симметрии по отношению к операциям группы \mathbf{G} , то векторное пространство, порожденное g функциями $\mathbf{G}\psi$, имеет размерность меньше g . Оно является гомоморфным образом регулярного представления и отличается от него отсутствием некоторых неприводимых подпредставлений (лемма Шура).

Построение базисных функций неприводимых представлений. Рассмотренное регулярное представление определено в g -мерном пространстве, порожденном линейно независимыми функциями ψ_R . Разложение регулярного представления по неприводимым содержит все неприводимые представления конечной группы, и каждое входит с кратностью, равной его размерности. Покажем, что *неприводимые подпредставления, эквивалентные неприводимому представлению Γ_α , порождаются функциями $\psi_{ik}^{(\alpha)}$* (линейными комбинациями базисных функций ψ_R):

$$\psi_{ik}^{(\alpha)} = \frac{l_\alpha}{g} \sum_{R \in G} \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* \psi_R = \frac{l_\alpha}{g} \sum_{R \in G} \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* R \psi \equiv \mathcal{P}_{ik}^{(\alpha)} \psi, \quad (3)$$

где $\Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)$ — матричный элемент матрицы элемента $R \in G$ в неприводимом унитарном представлении Γ_α ; $\mathcal{P}_{ik}^{(\alpha)}$ — элементы матричного оператора $\mathcal{P}^{(\alpha)}$.

Поддействовав на функцию (3) произвольной операцией Q группы G , получим:

$$Q \psi_{ik}^{(\alpha)} = \frac{l_\alpha}{g} \sum_R \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* Q R \psi = \frac{l_\alpha}{g} \sum_P \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(Q^{-1}P)^* P \psi, \quad (4)$$

где $QR = P$; использовано также свойство инвариантности суммирования по элементам группы (см. § 1.2).

Представим далее матричный элемент произведения через произведения матричных элементов и воспользуемся свойством унитарных матриц (см. Приложение В):

$$\Gamma_{ik}^{(\alpha)}(Q^{-1}P)^* = \sum_j \Gamma_{ij}^{(\alpha)}(Q^{-1})^* \Gamma_{jk}^{(\alpha)}(P)^* = \sum_j \Gamma_{ji}^{(\alpha)}(Q) \Gamma_{jk}^{(\alpha)}(P)^*. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (4), окончательно получаем

$$Q \psi_{ik}^{(\alpha)} = \sum_j \Gamma_{ji}^{(\alpha)}(Q) \psi_{jk}^{(\alpha)}. \quad (6)$$

Следовательно, столбцы функциональной матрицы $\psi_{ik}^{(\alpha)}$ преобразуются по неприводимому представлению Γ_α , так что l_α функций $\psi_{ik}^{(\alpha)}$ с фиксированным вторым индексом (столбец) образуют базис неприводимого представления Γ_α . Всего соответственно числу различных индексов k можно образовать l_α базисов различных подпредставлений, эквивалентных Γ_α . Это согласуется с тем, что в разложение регулярного представления каждое неприводимое представление входит с кратностью, равной его размерности (см. § 3.6). Итак, каждому неприводимому представлению Γ_α соответствуют l_α неприводимых подпредставлений (αk) , где k — номер столбца. Это разложение на неприводимые подпредставления зависит от выбора производящей функции.

Из формулы (3) следует, что для получения базисных функций неприводимых подпредставлений, эквивалентных Γ_α , действуют операторами

$$\mathcal{P}_{ik}^{(\alpha)} = \frac{l_\alpha}{g} \sum_R \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* R \quad (7)$$

на некоторую произвольную²⁾ функцию ψ . Для каждого неприводимого представления имеется l_α^2 таких операторов. Они образуют l_α наборов,

²⁾ Функция $\mathcal{P}_{ik}^{(\alpha)} \psi$ может тождественно равняться нулю; нельзя, например, спроектировать d -функцию на s -функцию атома H.

различающихся вторым индексом. Каждый из этих наборов может быть использован для получения l_α базисных функций неприводимого представления Γ_α .

Если производящая функция ψ обладает определенными свойствами симметрии по отношению к операциям группы \mathbf{G} , то функции из $\mathbf{G}\psi$ линейно зависимы и действие на ψ оператора $\mathcal{P}_{ik}^{(\alpha)}$ в некоторых случаях может давать нулевую функцию. Заранее сказать, какие именно функции из $\psi_{ik}^{(\alpha)}$ надо использовать для построения базисов, нельзя. Число неприводимых подпредставлений может быть от 0 до l_α .

Результат действия оператора $\mathcal{P}_{ik}^{(\alpha)}$ на базисную функцию (3) есть:

$$\mathcal{P}_{ik}^{(\alpha)} \psi_{mn}^{(\beta)} = \frac{l_\alpha}{g} \sum_R \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* R \psi_{mn}^{(\beta)} = \frac{l_\alpha}{g} \sum_j \sum_R \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* \Gamma_{jm}^{(\beta)}(R) \psi_{jn}^{(\beta)} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{km} \psi_{in}^{(\alpha)}, \quad (8)$$

где использовано равенство (6) и соотношение ортогональности неприводимых унитарных представлений: $\sum_R \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* \Gamma_{jm}^{(\beta)}(R) = \frac{g}{l_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{km}$.

Из (8) следует, что действие $\mathcal{P}_{ik}^{(\alpha)}$ на базисную функцию неприводимого представления Γ_α дает либо нуль, либо базисную функцию этого же неприводимого представления. При $i = k$ действие оператора $\mathcal{P}_{ii}^{(\alpha)}$ на базисную функцию $\psi_{in}^{(\alpha)}$ дает снова эту же функцию. Операторы, обладающие такими свойствами, называются *операторами проектирования* (см. Приложение Д):

$$\mathcal{P}_{ii}^{(\alpha)} \mathcal{P}_{ii}^{(\alpha)} = \mathcal{P}_{ii}^{(\alpha)}. \quad (9)$$

1) Любую производящую функцию ψ можно представить в виде суммы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям группы, причем

$$\psi = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{i=1}^{l_\alpha} \psi_{ii}^{(\alpha)}, \quad (10)$$

где суммирование по $\alpha = \overline{1, \nu}$ проводится по всем неприводимым представлениям группы, суммирование по $i = \overline{1, l_\alpha}$ — по всем независимым базисным векторам представления Γ_α ; функции $\psi_{ii}^{(\alpha)}$ задаются формулой (3) при $i = k$.

Для доказательства справедливости (10) подставим в него выражение для $\psi_{ii}^{(\alpha)}$ из (3) и воспользуемся определением характера $\chi_\alpha(R)$. В результате получим³⁾

$$\psi = \frac{1}{g} \sum_{\alpha} \sum_R l_\alpha \chi_\alpha(R)^* R \psi. \quad (11)$$

Просуммировав в (11) по $\alpha = \overline{1, \nu}$, где ν — число классов сопряженных элементов группы, получим (с учетом соотношения ортогональности для характеров неприводимого представления Γ_α):

³⁾ Так как ψ — произвольная функция, в качестве ψ можем взять функцию (10).

$$\sum_{\alpha} l_{\alpha} \chi_{\alpha}(R)^* = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(E) \chi_{\alpha}(R)^* = g \delta_{ER}. \quad (12)$$

Подставляя (12) в (11), получаем тождество $\psi \equiv \psi$, что и доказывает справедливость исходного равенства (10).

2) Пусть столбцы функциональной матрицы $\psi_{ik}^{(\alpha)}$ преобразуются по представлению Γ_{α} , в частном случае функции $\psi_{ik}^{(\alpha)}$ могут быть построены по (3).

Докажем, что функции, преобразующиеся по различным неприводимым представлениям либо по различным столбцам одного неприводимого представления, ортогональны друг другу, причем

$$S_{\alpha\beta} = \int \psi_{ik}^{(\alpha)*} \psi_{mn}^{(\beta)} d^3 \mathbf{r} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{im} \begin{cases} S(\alpha; k, n) & \text{для } k \neq n, \\ 1 & \text{для } k = n, \end{cases} \quad (13)$$

где $d^3 \mathbf{r} = dx dy dz$; величина $S(\alpha; k, n)$ определяется выбором базисов k, n и не зависит от i, m .

Для доказательства воспользуемся тем обстоятельством, что интеграл, взятый по всему пространству, инвариантен относительно любого преобразования координат, сохраняющего евклидово расстояние. Поэтому интеграл (13) не изменится, если на подынтегральную функцию подействовать некоторой операцией группы (унитарное преобразование сохраняет неизменным скалярное произведение векторов):

$$S_{\alpha\beta} = \int R \psi_{ik}^{(\alpha)*} R \psi_{mn}^{(\beta)} d^3 \mathbf{r} = \sum_{\mu, \nu} \Gamma_{\mu i}^{(\alpha)}(R)^* \Gamma_{\nu m}^{(\beta)}(R) \int \psi_{\mu k}^{(\alpha)*} \psi_{\nu n}^{(\beta)} d^3 \mathbf{r}, \quad (14)$$

где $R d^3 \mathbf{r} = d^3 \mathbf{r} = dx dy dz$.

Просуммируем равенство (14) по всем операциям группы. Интеграл слева просто умножится на g — порядок группы. К выражению справа применим соотношение ортогональности (3.3.6) для унитарных неприводимых представлений: $\sum_R \Gamma_{\mu i}^{(\alpha)}(R)^* \Gamma_{\nu m}^{(\beta)}(R) = \frac{g}{l_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\nu} \delta_{im}$. В результате получим

$$g S_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{im} \frac{g}{l_{\alpha}} \sum_{\mu=1}^{l_{\alpha}} \int \psi_{\mu k}^{(\alpha)*} \psi_{\mu n}^{(\alpha)} d^3 \mathbf{r}. \quad (15)$$

Сумма по μ в (15) при $k = n$ вследствие ортонормированности базисных функций равна l_{α} . При $k \neq n$, обозначив

$$\frac{g}{l_{\alpha}} \sum_{\mu=1}^{l_{\alpha}} \int \psi_{\mu k}^{(\alpha)*} \psi_{\mu n}^{(\alpha)} d^3 \mathbf{r} = S(\alpha; k, n),$$

приходим к (13).

Таким образом, произвольная функция ψ может быть разложена по набору ортогональных функций $\psi_{ii}^{(\alpha)}$. Функции $\psi_{ii}^{(\alpha)}$ являются компонента-

ми вектора ψ в пространстве неприводимых подпредставлений группы. Проекционный оператор $\mathcal{P}_{ii}^{(\alpha)}$ проектирует вектор ψ на подпространство (αi) , т. е. выделяет компоненту вектора ψ вдоль этого направления. Если вектор ψ не имеет компоненты вдоль направления (αi) , то $\mathcal{P}_{ii}^{(\alpha)}\psi = 0$. Если ψ не имеет компоненты вдоль направления (αk) , то $\mathcal{P}_{ik}^{(\alpha)}\psi = 0$.

#3.6. Пример применения проекционной техники

Группа $C_i = \{E, I\}$, состоящая из единичного оператора E и оператора инверсии I по одной переменной, имеет два неприводимых представления (табл. 3.4). Базисные векторы R_x, R_y, R_z — вращения вокруг осей координат.

Таблица 3.4

C_i		E	I	Примеры базисов неприводимых представлений						
Γ_1	A_g	1	1	$\frac{1}{2}[\psi(x) + \psi(-x)]$	xy	yz	zx	R_x	R_y	R_z
Γ_2	A_u	1	-1	$\frac{1}{2}[\psi(x) - \psi(-x)]$	x	y	z			

Пользуясь оператором $\mathcal{P}_{ii}^{(\alpha)}$, найдем базисные функции, преобразующиеся по представлениям Γ_1 и Γ_2 . Пусть $\psi(x)$ — произвольная производящая функция, тогда с учетом (7) имеем:

$$\mathcal{P}_{11}^{(1)}\psi(x) = \frac{1}{2} [\Gamma_{11}^{(1)}(E)^* E\psi(x) + \Gamma_{11}^{(1)}(I)^* I\psi(x)] = \frac{1}{2} [\psi(x) + \psi(-x)],$$

$$\mathcal{P}_{11}^{(2)}\psi(x) = \frac{1}{2} [\Gamma_{11}^{(2)}(E)^* E\psi(x) + \Gamma_{11}^{(2)}(I)^* I\psi(x)] = \frac{1}{2} [\psi(x) - \psi(-x)],$$

где $\Gamma_{11}^{(1)}(E) = 1, \Gamma_{11}^{(2)}(E) = 1, E\psi(x) = \psi(x); \Gamma_{11}^{(1)}(I) = 1, \Gamma_{11}^{(2)}(I) = -1, I\psi(x) = \psi(-x)$.

Внимание: множитель l_α/g в формуле (3) не гарантирует нормировку базисных функций в квантовомеханическом смысле, и условия их нормировки на единицу всегда должны проверяться.

Заметим, наконец, что существуют другие проекционные операторы \mathcal{P}_α , но они не выделяют неприводимые подпредставления, эквивалентные Γ_α , а только их сумму. Причем эти проекционные операторы можно построить, используя только таблицы характеров, которые более доступны, чем все матричные элементы представлений. Введем величины $\mathcal{P}_\alpha = \sum_i \mathcal{P}_{ii}^{(\alpha)}$. Тогда из (7) следует

$$\mathcal{P}_\alpha \psi = \frac{l_\alpha}{g} \sum_R \sum_i \Gamma_{ii}^{(\alpha)}(R)^* R \psi = \frac{l_\alpha}{g} \sum_{R \in G} \chi_\alpha(R)^* R \psi. \quad (16)$$

Оператор \mathcal{P}_α полезен, когда надо исключить какие-либо подпредставления. Например, если правая часть (16) равна нулю, то функция не имеет компонент, преобразующихся по представлению, эквивалентному Γ_α . Характеры неприводимых представлений группы и проекционные операторы (при некоторой интуиции) являются эффективным средством для построения базиса при решении конкретных задач. \square

#3.7. Получение базиса неприводимого представления Γ_α из базисных функций $\{\Psi_j\}$ приводимого представления. Пусть Γ — приводимое представление с разложением по неприводимым вида $\Gamma = \sum_\alpha n_\alpha \Gamma_\alpha$, где α нумерует неприводимые представления. Подпредставления $n_\alpha \Gamma_\alpha$ определены однозначно, тогда как отдельные слагаемые, эквивалентные Γ_α , выделяются с большим произволом, определяемым невырожденной $(n_\alpha \times n_\alpha)$ -матрицей. Оператор проектирования $\mathcal{P}_\alpha = \frac{l_\alpha}{g} \sum_R \chi_\alpha(R)^* R$ проектирует пространство представления Γ на подпространства $n_\alpha \Gamma_\alpha$. Базисные функции $\{\Psi_j\} = \{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_l\}$ определяют l функций

$$\Psi_j^{(\alpha)} = \mathcal{P}_\alpha \Psi_j = \frac{l_\alpha}{g} \sum_{R \in G} \chi_\alpha(R)^* R \Psi_j, \quad (17)$$

в подпространстве $n_\alpha \Gamma_\alpha$ и из этих функций можно построить базисы всех n_α подпредставлений, эквивалентных Γ_α . \boxtimes

§ 3.6. Двумерное представление группы D_3

Пусть после поворота R правильного треугольника $P_1P_2P_3$ на угол $\theta < 0$ (по часовой стрелке) точка $P_1 \equiv (x, y)$ переходит в точку $P_1' \equiv (x', y')$ (рис. 3.2, а). Координаты точки P_1' выражаются следующим образом (см. Приложение В):

$$R \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \Gamma(R) \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix},$$

где $R = E$, $J (= C_3^{(z)})$, $K (= C_3^2)$ — операции симметрии группы D_3 соответствуют (см. § 1.2) поворотам треугольника в плоскости xu на углы $\theta = 0, -2\pi/3$ и $-4\pi/3$, т. е. по часовой стрелке;

$$\Gamma(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Gamma(J) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \Gamma(K) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

При записи матриц, соответствующих поворотам на угол π (операции симметрии $L = C'_{2a}$, $M = C'_{2b}$, $N = C'_{2c}$), учтем, что координаты вершин треугольника по отношению к его центру равны (рис. 3.2, б): $P_1 = (0, 2/\sqrt{3})$, $P_2 = (-1, -1/\sqrt{3})$, $P_3 = (1, -1/\sqrt{3})$.

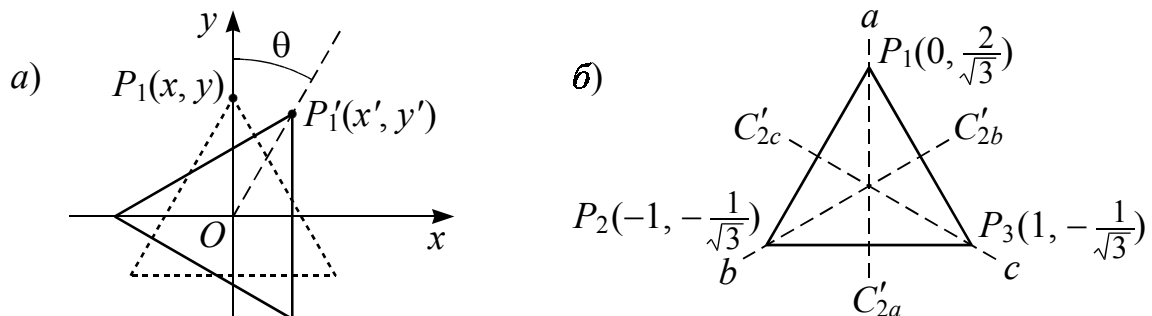


Рис. 3.2

Под действием преобразования L (ось C'_{2a}) точка P_2 переходит в точку P_3 , преобразование M переводит P_3 в P_1 , а N переводит вершину P_1 треугольника в вершину P_2 . В матричном виде:

$$\begin{aligned}\Gamma(L) \begin{pmatrix} -1 \\ -1/\sqrt{3} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ -1/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1/\sqrt{3} \end{pmatrix}, \\ \Gamma(M) \begin{pmatrix} 1 \\ -1/\sqrt{3} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -1/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 2/\sqrt{3} \end{pmatrix}, \\ \Gamma(N) \begin{pmatrix} 0 \\ 2/\sqrt{3} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 2/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ -1/\sqrt{3} \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Легко проверить, что эти шесть матриц 2×2 (см. табл. 3.5) образуют представление группы D_3 , т. е. удовлетворяют условию (3.2.1). Это двумерное представление Γ обычно обозначают Γ_3 или E .

Таблица 3.5

Неприводимые представления и характеры группы D_3

D_3	E	$J (= C_3)$	$K (= C_3^2)$	$L (= C'_{2a})$	$M (= C'_{2b})$	$N (= C'_{2c})$	
Γ_1	1	1	1	1	1	1	
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1	
Γ_3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	
D_3	E	(J, K)	(L, M, N)	Базисы			
	\mathcal{C}_1	\mathcal{C}_2	\mathcal{C}_3	неприводимых представлений			
Γ_1	χ_1	1	1	1	z^2	$x^2 + y^2$	
Γ_2	χ_2	1	1	-1	z	R_z	
Γ_3	χ_3	2	-1	0	x, y	$x^2 - y^2, xy$	xz, yz ; R_x, R_y

Группа D_3 имеет еще два одномерных представления Γ_1 и Γ_2 , которые также подчиняются ее таблице умножения.

Все три неприводимые представления группы симметрии правильного треугольника приведены в табл. 3.5. Общие свойства характеров этих представлений рассмотрены в § 3.3.

§ 3.7. Применение теории групп для определения мод колебаний трехатомной молекулы (симметрия D_3)

Система из трех частиц, движущихся в одной плоскости, имеет шесть степеней свободы, по две на каждую частицу. Для определения мод колебаний молекулы, состоящей из трех одинаковых атомов (см. рис. 3.3, а), в плоскости выберем оси системы координат, как показано на рис. 3.3, б. В

шестимерном конфигурационном пространстве трехатомной молекулы выберем координаты u_1, \dots, u_6 — смещения атомов из положения равновесия: $u_1 = \Delta x_1$, $u_2 = \Delta y_1$, $u_3 = \Delta x_2$, $u_4 = \Delta y_2$, $u_5 = \Delta x_3$, $u_6 = \Delta y_3$. Изображенные на рис. 3.3, б координатные оси x, y показывают, что при естественном проектировании пространства каждого атома на плоскость xu векторы u_1, u_3, u_5 переходят в Δx , а векторы u_2, u_4, u_6 переходят в Δy .

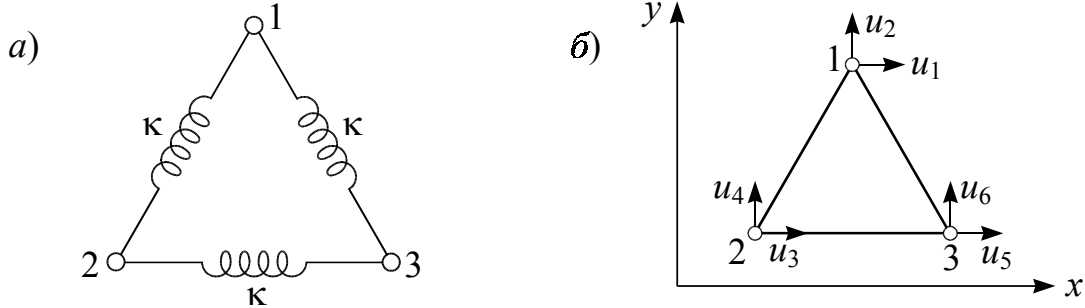


Рис. 3.3

Частоты нормальных колебаний молекулы вычислим двумя методами.

1) Потенциальная энергия молекулы при упругом смещении трех атомов из положения равновесия имеет вид

$$\mathcal{W} = \frac{1}{2} \kappa \left\{ [u_5 - u_3]^2 + \left[-\frac{1}{2} (u_1 - u_5) + \frac{\sqrt{3}}{2} (u_2 - u_6) \right]^2 + \left[\frac{1}{2} (u_1 - u_3) + \frac{\sqrt{3}}{2} (u_2 - u_4) \right]^2 \right\},$$

где каждое из трех слагаемых равно квадрату растяжения (сжатия) “пружинки” с коэффициентом жесткости κ .

Кинетическая энергия движения атомов равна

$$\mathcal{K} = \frac{1}{2} m (\dot{u}_1^2 + \dot{u}_2^2 + \dot{u}_3^2 + \dot{u}_4^2 + \dot{u}_5^2 + \dot{u}_6^2),$$

где m — масса атома; $\dot{u}_s = du_s/dt$, $s = 1, \dots, 6$.

Движения атомов в молекуле подчиняются уравнениям Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{K}}{\partial \dot{u}_s} \right) + \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial u_s} = 0$$

для каждой из шести координат $u_s (u_1, \dots, u_6)$.

Решение уравнений будем искать в виде гармонического колебания

$$u_s = a_s \exp(i\omega t) = a_s \exp \left[i \left(\frac{\kappa \lambda}{m} \right)^{1/2} t \right],$$

где a_s — амплитуда колебания, t — время, $\lambda = m\omega^2/\kappa$.

Используя пробное решение u_s , получим шесть линейных однородных уравнений для шести неизвестных a_s . Чтобы эта система уравнений имела нетривиальное решение, должно быть выполнено условие (для детерминанта):

$$D(\lambda) = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} - \lambda & 0 & -\frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & \frac{3}{2} - \lambda & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} \\ -\frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{5}{4} - \lambda & \frac{\sqrt{3}}{4} & -1 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} - \lambda & 0 & 0 \\ -\frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -1 & 0 & \frac{5}{4} - \lambda & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{3}{4} & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} - \lambda \end{vmatrix} = 0.$$

Построив график зависимости детерминанта D от λ (см. рис. 3.4), находим шесть корней $\lambda = 3, 3/2, 3/2, 0, 0, 0$ уравнения $D(\lambda) = 0$.

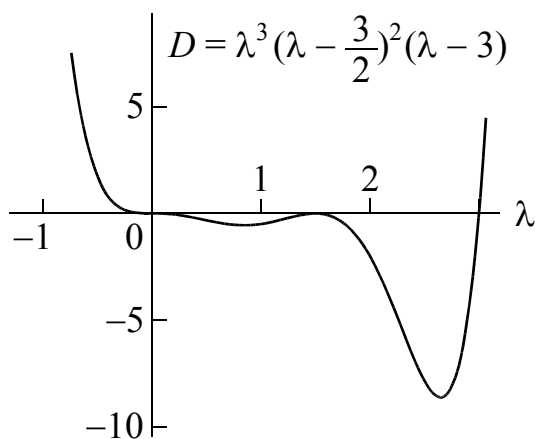


Рис. 3.4

Подставляя по очереди эти λ в линейные уравнения для a_s (из коэффициентов уравнений составлено уравнение $D(\lambda) = 0$ на собственные значения), проверить, что амплитуды мод совпадают с их значениями, приведенными в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Моды и амплитуды колебаний трехатомной молекулы (группа D_3)

$\lambda \backslash a_s$	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
3	0	$(\sqrt{3})^{-1}$	-1/2	$(-2\sqrt{3})^{-1}$	1/2	$(-2\sqrt{3})^{-1}$
3/2	$(\sqrt{3})^{-1}$	0	$(-2\sqrt{3})^{-1}$	-1/2	$(-2\sqrt{3})^{-1}$	1/2
3/2	0	$(\sqrt{3})^{-1}$	1/2	$(-2\sqrt{3})^{-1}$	-1/2	$(-2\sqrt{3})^{-1}$
0	$(\sqrt{3})^{-1}$	0	$(\sqrt{3})^{-1}$	0	$(\sqrt{3})^{-1}$	0
0	0	$(\sqrt{3})^{-1}$	0	$(\sqrt{3})^{-1}$	0	$(\sqrt{3})^{-1}$
0	$(\sqrt{3})^{-1}$	0	$(-2\sqrt{3})^{-1}$	1/2	$(-2\sqrt{3})^{-1}$	-1/2

Рассмотрим в табл. 3.6, например, четвертую строку ($\lambda = 0$). Видно, что в этом случае все три атома движутся вдоль оси x с одинаковой амплитудой $1/\sqrt{3}$, а движения вдоль оси y не происходит. Это соответствует трансляции всей молекулы вдоль оси x (рис. 3.5, z). Пятая строка в табл. 3.6 описывает трансляционное движение в направлении оси y (рис. 3.5, $д$). Шестая строка представляет чистое вращение вокруг оси z , перпендикулярной плоскости рис. 3.5, e .

Молекула, движущаяся в плоскости, может испытывать чистую трансляцию в двух независимых направлениях и чистое вращение вокруг нормали к этой плоскости. Поэтому истинно колебательными являются только три моды. Этот вывод подтверждается тем фактом (рис. 3.5), что трансляционным и поворотной модам соответствует собственная частота, равная нулю ($\lambda = 0$).

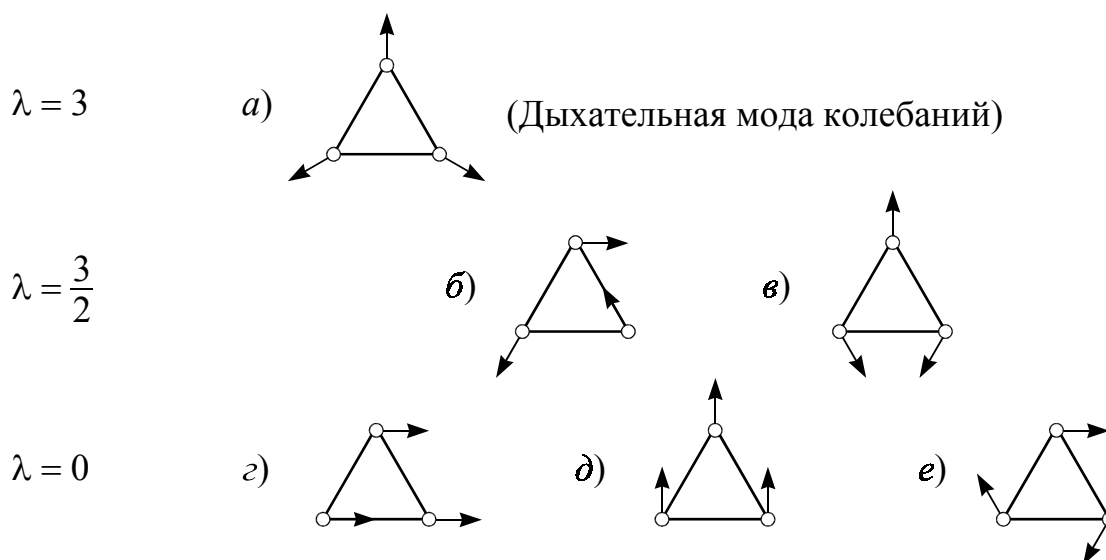


Рис. 3.5

2) Для упрощения процедуры нахождения мод колебаний в плоскости трехатомной молекулы с симметрией D_3 воспользуемся теорией групп.

В шестимерном конфигурационном пространстве молекулы используем координаты u_1, \dots, u_6 (показаны на рис. 3.3). В функциональном пространстве V функций от координат u_1, \dots, u_6 выберем базис (e_1, \dots, e_6) , соответствующий производящим функциям u_1 и u_2 : $e_1 = u_1$, $e_2 = u_2$, $e_3 = Ku_1$, $e_4 = Ku_2$, $e_5 = Ju_1$, $e_6 = Ju_2$ (сравните рис. 3.6 и рис. 3.3, б).

Воспользовавшись рис. 3.6, составим таблицу 3.7, показывающую, как элементы группы D_3 действуют на векторы выбранного базиса.

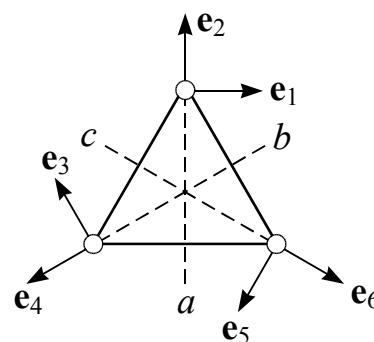


Рис. 3.6. Каждому базисному вектору e_s ($s = 1, \dots, 6$) из V соответствует смещение одного атома в плоскости xu по направлению e_s

Заметим, что каждый из векторов $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_6$ преобразуется группой \mathbf{D}_3 в один из векторов $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_6$, взятый со знаком плюс или минус (а не в линейную комбинацию нескольких базисных векторов).

Таблица 3.7

Базис \ \mathbf{D}_3	E	$J (= C_3)$	$K (= C_3^2)$	$L (= C_{2a}')$	$M (= C_{2b}')$	$N (= C_{2c}')$
\mathbf{e}_1	\mathbf{e}_1	\mathbf{e}_5	\mathbf{e}_3	$-\mathbf{e}_1$	$-\mathbf{e}_5$	$-\mathbf{e}_3$
\mathbf{e}_2	\mathbf{e}_2	\mathbf{e}_6	\mathbf{e}_4	\mathbf{e}_2	\mathbf{e}_6	\mathbf{e}_4
\mathbf{e}_3	\mathbf{e}_3	\mathbf{e}_1	\mathbf{e}_5	$-\mathbf{e}_5$	$-\mathbf{e}_3$	$-\mathbf{e}_1$
\mathbf{e}_4	\mathbf{e}_4	\mathbf{e}_2	\mathbf{e}_6	\mathbf{e}_6	\mathbf{e}_4	\mathbf{e}_2
\mathbf{e}_5	\mathbf{e}_5	\mathbf{e}_3	\mathbf{e}_1	$-\mathbf{e}_3$	$-\mathbf{e}_1$	$-\mathbf{e}_5$
\mathbf{e}_6	\mathbf{e}_6	\mathbf{e}_4	\mathbf{e}_2	\mathbf{e}_4	\mathbf{e}_2	\mathbf{e}_6

Матрицы (приводимого) представления Γ группы \mathbf{D}_3 в базисе $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_6$ имеют (согласно табл. 3.7) следующий вид:

$$J(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3, \mathbf{e}_4, \mathbf{e}_5, \mathbf{e}_6) = (\mathbf{e}_5, \mathbf{e}_6, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3, \mathbf{e}_4) = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3, \mathbf{e}_4, \mathbf{e}_5, \mathbf{e}_6)\Gamma(J),$$

где

$$\Gamma(J) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Gamma(L) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

и т. д., причем $\Gamma(E)$ есть единичная матрица размерности 6×6 . Можно разложить Γ на неприводимые представления Γ_1, Γ_2 и Γ_3 (см. § 3.3).

Для трех неприводимых представлений Γ_1, Γ_2 и Γ_3 группы \mathbf{D}_3 матричные элементы $\Gamma_{ij}^{(\alpha)}(R)$, где $\alpha = 1, 2, 3$; $R \in \mathbf{D}_3$, приведены в табл. 3.1 и 3.5. Запишем некоторые из них, чтобы напомнить обозначения,

$$\Gamma_{ij}^{(\alpha)}(E) \equiv \begin{cases} \Gamma_{11}^{(1)} = 1, \Gamma_{11}^{(2)} = 1, \\ \begin{pmatrix} \Gamma_{11}^{(3)} & \Gamma_{12}^{(3)} \\ \Gamma_{21}^{(3)} & \Gamma_{22}^{(3)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \end{cases} \quad \Gamma_{ij}^{(\alpha)}(J) \equiv \begin{cases} \Gamma_{11}^{(1)} = 1, \Gamma_{11}^{(2)} = 1, \\ \begin{pmatrix} \Gamma_{11}^{(3)} & \Gamma_{12}^{(3)} \\ \Gamma_{21}^{(3)} & \Gamma_{22}^{(3)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \end{cases}$$

и аналогично $\Gamma_{ij}^{(\alpha)}(K)$ и т. д. Введем с помощью элементов $\Gamma_{ij}^{(\alpha)}(R)$ операторы (см. § 3.5):

$$\mathcal{P}_{ij}^{(\alpha)} = \frac{l_\alpha}{g} \sum_R \Gamma_{ij}^{(\alpha)}(R)^* R,$$

где сумма берется по всем $g = 6$ элементам R группы \mathbf{D}_3 ; l_α — размерность неприводимого представления Γ_α . (Множитель l_α/g не означает, что оператор $\mathcal{P}_{ij}^{(\alpha)}$ переводит единичный вектор в единичный.)

Действуя операторами $\mathcal{P}_{11}^{(1)}$, $\mathcal{P}_{11}^{(2)}$, $\mathcal{P}_{11}^{(3)}$, $\mathcal{P}_{12}^{(3)}$, $\mathcal{P}_{21}^{(3)}$, $\mathcal{P}_{22}^{(3)}$ на шесть базисных векторов ($\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_6$) в пространстве V , получим 36 векторов (табл. 3.8).

Для образов $\mathcal{P}_{11}^{(1)}\mathbf{e}_1, \dots, \mathcal{P}_{11}^{(1)}\mathbf{e}_6$ (порождающих образ $\mathcal{P}_{11}^{(1)}(V)$ оператора $\mathcal{P}_{11}^{(1)}$) получаем соотношения:

$$\mathcal{P}_{11}^{(1)}\mathbf{e}_2 = \frac{1}{6}(E + J + K + L + M + N)\mathbf{e}_1 = \frac{1}{3}(\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_4 + \mathbf{e}_6) = \mathcal{P}_{11}^{(1)}\mathbf{e}_4 = \mathcal{P}_{11}^{(1)}\mathbf{e}_6;$$

$$\mathcal{P}_{11}^{(1)}\mathbf{e}_1 = \mathcal{P}_{11}^{(1)}\mathbf{e}_3 = \mathcal{P}_{11}^{(1)}\mathbf{e}_5 = 0.$$

Итак, оператор $\mathcal{P}_{11}^{(1)}$ переводит базисные векторы $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_6$ в одномерное подпространство $\mathcal{P}_{11}^{(1)}(V)$, порожденное нормированным базисным вектором $(\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_4 + \mathbf{e}_6)/\sqrt{3}$. Величина $q_1(\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_4 + \mathbf{e}_6)/\sqrt{3}$, где q_1 — некоторый параметр, представляет собой сумму трех смещений атомов, показанных на рис. 3.7.

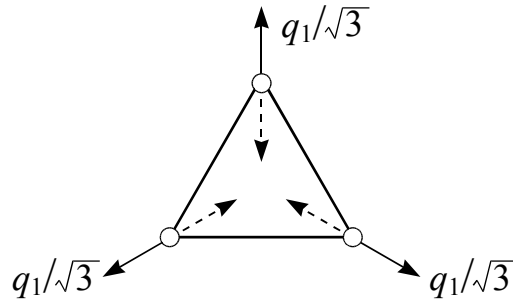


Рис. 3.7

Так как каждое смещение из положения равновесия имеет проекцию $(q_1/\sqrt{3})\cos 30^\circ = q_1/2$ на любую из прилегающих сторон треугольника, то удлинение каждой стороны равно $2(q_1/2) = q_1$, и потенциальная энергия

$$\mathcal{W} = \frac{1}{2} \kappa (q_1^2 + q_1^2 + q_1^2) = \frac{3}{2} \kappa q_1^2.$$

Скорость каждого атома равна $\dot{q}_1/\sqrt{3}$, поэтому кинетическая энергия

$$\mathcal{K} = \frac{1}{2} m \left(\frac{1}{3} \dot{q}_1^2 + \frac{1}{3} \dot{q}_1^2 + \frac{1}{3} \dot{q}_1^2 \right) = \frac{1}{2} m \dot{q}_1^2,$$

и уравнение движения $\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{K}}{\partial \dot{q}_1} \right) + \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial q_1} = 0$ принимает вид $m \ddot{q}_1 + 3\kappa q_1 = 0$.

Следовательно, смещения атомов, соответствующие этой *колебательной моде* с частотой $\sqrt{\lambda_1 \kappa / m} = \sqrt{3\kappa / m}$, преобразуются по представлению Γ_1 .

Поступая аналогично (см. табл. 3.8), убеждаемся, что образ $\mathcal{P}_{11}^{(2)}(V)$ оператора $\mathcal{P}_{11}^{(2)}$ является одномерным подпространством, порожденным вектором $(\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_5)$. Соответствующее смещение атомов записывается $q_2(\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_5)/\sqrt{3}$ и показано на рис. 3.8. В этом случае молекула движется так, что расстояние между атомами не изменяется. В результате потенциальная энергия $\mathcal{W} = 0$ и получаем *чисто вращательную моду* с нулевой

частотой $\omega = 0$ ($\lambda_2 = 0$). Эти смещения атомов преобразуются по неприводимому представлению Γ_2 группы D_3 .

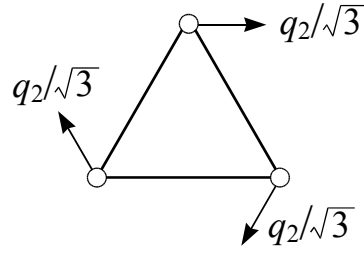


Рис. 3.8

Оператор $\mathcal{P}_{11}^{(3)}$, действуя на базис $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_6$, дает два типа ненулевых векторов $\pm(2\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_5)$ и $\pm(\mathbf{e}_4 - \mathbf{e}_6)$. С их помощью определим смещения $[q_3(2\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_5)/\sqrt{6}] + [q_4(\mathbf{e}_6 - \mathbf{e}_4)/\sqrt{2}]$ трех атомов из положений равновесия, где каждое слагаемое нормировано. Эти смещения изображены на рис. 3.9.

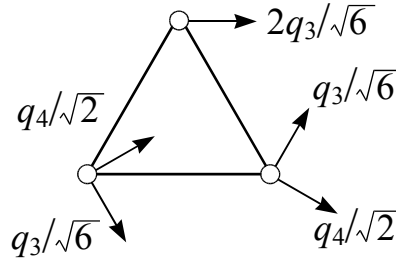


Рис. 3.9

Потенциальную \mathcal{W} и кинетическую \mathcal{K} энергии молекулы для этого случая можно записать в виде:

$$\mathcal{W} = \frac{3}{8} \kappa (q_3 - q_4)^2 = \frac{1}{2} \omega^2 Q^2; \quad \mathcal{K} = \frac{1}{2} m (\dot{q}_3^2 + \dot{q}_4^2) = \frac{1}{2} \dot{Q}^2 + \frac{1}{2} \dot{Q}'^2,$$

где $Q = (q_3 - q_4) \sqrt{\frac{m}{2}}$, $Q' = (q_3 + q_4) \sqrt{\frac{m}{2}}$ — нормальные координаты.

Уравнения движения $\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{K}}{\partial \dot{q}_s} \right) + \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial q_s} = 0$ после подстановки в них решения — гармонические колебания атомов около положений равновесия —

$$q_3 = a_3 \exp(i\omega t), \quad q_4 = a_4 \exp(i\omega t),$$

приводят к секулярному (вековому) уравнению

$$\begin{vmatrix} \frac{3}{4} - \lambda & -\frac{3}{4} \\ -\frac{3}{4} & \frac{3}{4} - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

откуда находим

$$\lambda_3 = 3/2, \quad \lambda_4 = 0.$$

Соответствующие амплитуды колебаний связаны соотношениями $a_3 = -a_4$ (для $\lambda_3 = 3/2$) и $a_3 = a_4$ (для $\lambda_4 = 0$). Решение $\lambda_3 = 3/2$ дает колебательную моду, изображенную на рис. 3.10, а. Для решения $\lambda_4 = 0$ имеем $q_3 = q_4$ и после сложения векторов при основании треугольника получаем чистую трансляционную моду (рис. 3.10, б).

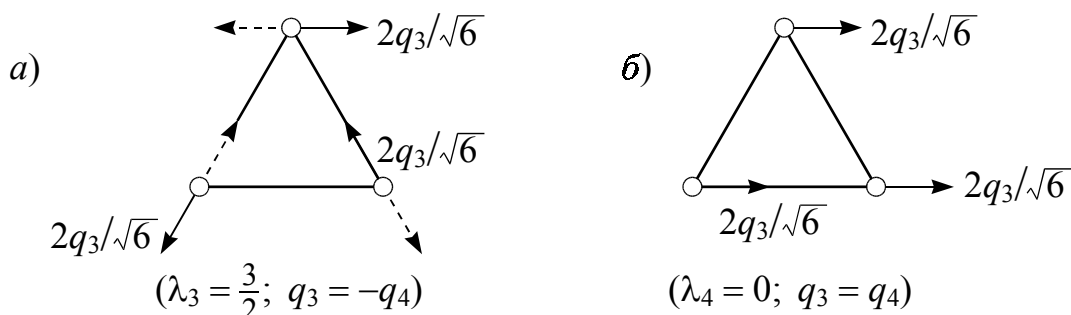


Рис. 3.10

Оператор $\mathcal{P}_{21}^{(3)}$ переводит базисные векторы $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_6$ в двумерное подпространство $\mathcal{P}_{21}^{(3)}(V)$, натянутое на два вектора $(2\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_4 - \mathbf{e}_6)$ и $(\mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_5)$. Поэтому смещения записываются в виде

$$(q_5/\sqrt{6})(2\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_4 - \mathbf{e}_6) + (q_6/\sqrt{2})(\mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_5),$$

а соответствующие моды колебаний молекулы представлены на рис. 3.11.

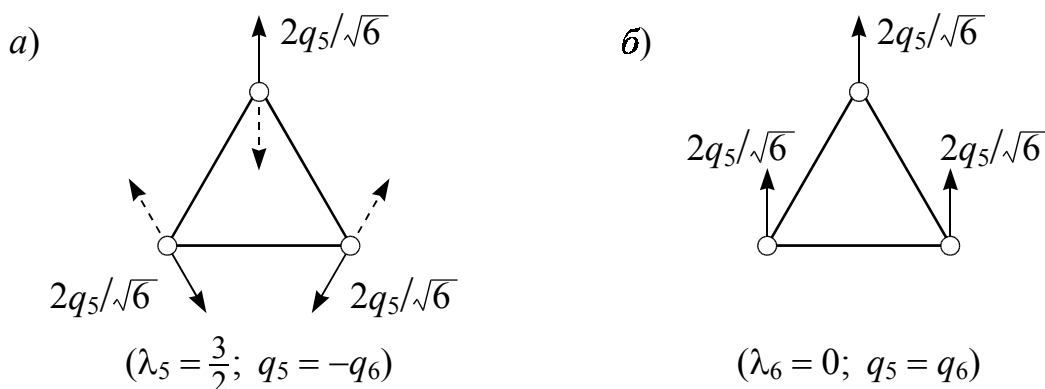
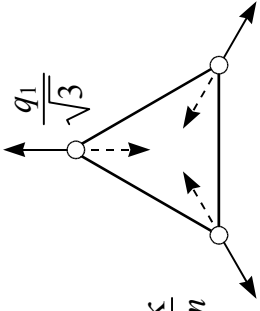
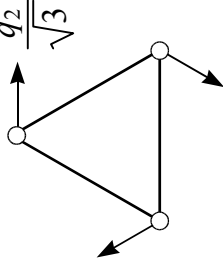


Рис. 3.11

Если провести классификацию шести нормальных мод в соответствии с их собственными частотами и неприводимыми представлениями, то получается (табл. 3.8), что размерность неприводимого представления указывает на *степень вырождения* мод колебаний молекулы. Действительно, одномерным представлениям Γ_1 и Γ_2 группы симметрии D_3 соответствуют невырожденные моды ($\lambda_1 = 3, \lambda_2 = 0$). Моды колебаний молекулы, соответствующие двумерному неприводимому представлению Γ_3 , двукратно вырождены ($\lambda_3 = \lambda_5 = 3/2; \lambda_4 = \lambda_6 = 0$). Казалось бы, собственное значение $\lambda_2 = \lambda_4 = \lambda_6 = 0$ обладает трехкратным вырождением, но это есть следствие того, что и чистой трансляции, и чистому вращению соответствует частота $\omega = (\lambda k/m)^{1/2} = 0$.

Таблица 3.8
 Действия операторов $\mathcal{P}_{ij}^{(\alpha)}$ на базисные векторы $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_6$. Моды колебаний трехатомной молекулы с симметрией D_3

$\mathcal{P}_{ij}^{(\alpha)}$	\mathbf{e}_s	$\mathcal{P}_{ij}^{(\alpha)} \mathbf{e}_s$	Нормальные координаты	Моды колебаний; трансляции и вращение молекулы в плоскости
$\mathcal{P}_{11}^{(1)}$ Γ_1	\mathbf{e}_1	0	$\frac{q_1}{\sqrt{3}}(\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_4 + \mathbf{e}_6)$ $\mathcal{K} = \frac{1}{2} m \dot{q}_1^2; \mathcal{W} = \frac{3\kappa}{2} q_1^2$ Решить уравнение Лагранжа: $\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{K}}{\partial \dot{q}_s} \right) + \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial q_s} = 0$ $m \ddot{q}_1 + 3\kappa q_1 = 0; \quad q_1 = a_1 \exp(i\omega t)$	$\lambda_1 = 3$ $\omega_1^2 = \lambda_1 \frac{\kappa}{m}$ 
	\mathbf{e}_2	$(\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_4 + \mathbf{e}_6)/3$		
	\mathbf{e}_3	0		
	\mathbf{e}_4	$(\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_4 + \mathbf{e}_6)/3$		
	\mathbf{e}_5	0		
	\mathbf{e}_6	$(\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_4 + \mathbf{e}_6)/3$		
$\mathcal{P}_{11}^{(2)}$ Γ_2	\mathbf{e}_1	0	$\frac{q_2}{\sqrt{3}}(\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_5)$ $\mathcal{K} = \frac{m}{2} \dot{q}_2^2; \mathcal{W} = 0$ Решить уравнение: $m \dot{q}_2^2 = 0$	$\lambda_2 = 0$ 
	\mathbf{e}_2	$(\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_5)/3$		
	\mathbf{e}_3	0		
	\mathbf{e}_4	$(\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_5)/3$		
	\mathbf{e}_5	0		
	\mathbf{e}_6	$(\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_5)/3$		

Примечание. Каждому базисному вектору \mathbf{e}_s , где $s = 1, \dots, 6$, соответствует смещение в плоскости вдоль направления \mathbf{e}_s только одного атома молекулы (рис. 3.6).

Окончание табл. 3.8

$\mathcal{P}_{11}^{(\beta)}$	\mathbf{e}_1	$(2\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_5)/3$	$\frac{q_3}{\sqrt{6}} (2\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_5) + \frac{q_4}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_6 - \mathbf{e}_4)$ $\mathcal{K} = \frac{1}{2} m (\dot{q}_3^2 + \dot{q}_4^2)$ $\mathcal{W} = \frac{3}{8} \kappa (q_3 - q_4)^2$ $\begin{vmatrix} \frac{3}{4} - \lambda & -\frac{3}{4} \\ -\frac{3}{4} & \frac{3}{4} - \lambda \end{vmatrix} = 0$ Решение: $\lambda_3 = 3/2$, $\lambda_4 = 0$ $a_3 = -a_4$ ($\lambda_3 = 3/2$); $a_3 = a_4$ ($\lambda_4 = 0$)		$\lambda_3 = \frac{3}{2}$
	\mathbf{e}_2	0			$\lambda_4 = 0$
$\mathcal{P}_{21}^{(\beta)}$	\mathbf{e}_1	$(2\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_5)/6$	$\frac{q_5}{\sqrt{6}} (2\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_4 - \mathbf{e}_6) + \frac{q_6}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_5)$ $\mathcal{K} = \frac{1}{2} m (\dot{q}_5^2 + \dot{q}_6^2)$ $\mathcal{W} = \frac{3}{8} \kappa (q_5 - q_6)^2$ $\begin{vmatrix} \frac{3}{4} - \lambda & -\frac{3}{4} \\ -\frac{3}{4} & \frac{3}{4} - \lambda \end{vmatrix} = 0$ Решение: $\lambda_5 = 3/2$, $\lambda_6 = 0$ $a_5 = -a_6$ ($\lambda_5 = 3/2$); $a_5 = a_6$ ($\lambda_6 = 0$)		$\lambda_5 = \frac{3}{2}$
	\mathbf{e}_2	0			$\lambda_6 = 0$
$\mathcal{P}_{22}^{(\beta)}$	\mathbf{e}_3	$\sqrt{3} (\mathbf{e}_5 - \mathbf{e}_3)/6$	$\frac{q_3}{\sqrt{6}} (2\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_5) + \frac{q_4}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_6 - \mathbf{e}_4)$ $\mathcal{K} = \frac{1}{2} m (\dot{q}_3^2 + \dot{q}_4^2)$ $\mathcal{W} = \frac{3}{8} \kappa (q_3 - q_4)^2$ $\begin{vmatrix} \frac{3}{4} - \lambda & -\frac{3}{4} \\ -\frac{3}{4} & \frac{3}{4} - \lambda \end{vmatrix} = 0$ Решение: $\lambda_3 = 3/2$, $\lambda_4 = 0$ $a_3 = -a_4$ ($\lambda_3 = 3/2$); $a_3 = a_4$ ($\lambda_4 = 0$)		$\lambda_3 = \frac{3}{2}$
	\mathbf{e}_4	$\sqrt{3} (2\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_5)/6$			$\lambda_4 = 0$
$\mathcal{P}_{12}^{(\beta)}$	\mathbf{e}_3	$\sqrt{3} (\mathbf{e}_5 - \mathbf{e}_3)/6$	$\frac{q_5}{\sqrt{6}} (2\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_4 - \mathbf{e}_6) + \frac{q_6}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_5)$ $\mathcal{K} = \frac{1}{2} m (\dot{q}_5^2 + \dot{q}_6^2)$ $\mathcal{W} = \frac{3}{8} \kappa (q_5 - q_6)^2$ $\begin{vmatrix} \frac{3}{4} - \lambda & -\frac{3}{4} \\ -\frac{3}{4} & \frac{3}{4} - \lambda \end{vmatrix} = 0$ Решение: $\lambda_5 = 3/2$, $\lambda_6 = 0$ $a_5 = -a_6$ ($\lambda_5 = 3/2$); $a_5 = a_6$ ($\lambda_6 = 0$)		$\lambda_5 = \frac{3}{2}$
	\mathbf{e}_4	$\sqrt{3} (2\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_5)/6$			$\lambda_6 = 0$
$\mathcal{P}_{11}^{(\beta)}$	\mathbf{e}_5	$\sqrt{3} (\mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_5 - 2\mathbf{e}_1)/6$	$\frac{q_3}{\sqrt{6}} (2\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_5) + \frac{q_4}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_6 - \mathbf{e}_4)$ $\mathcal{K} = \frac{1}{2} m (\dot{q}_3^2 + \dot{q}_4^2)$ $\mathcal{W} = \frac{3}{8} \kappa (q_3 - q_4)^2$ $\begin{vmatrix} \frac{3}{4} - \lambda & -\frac{3}{4} \\ -\frac{3}{4} & \frac{3}{4} - \lambda \end{vmatrix} = 0$ Решение: $\lambda_3 = 3/2$, $\lambda_4 = 0$ $a_3 = -a_4$ ($\lambda_3 = 3/2$); $a_3 = a_4$ ($\lambda_4 = 0$)		$\lambda_3 = \frac{3}{2}$
	\mathbf{e}_6	$\sqrt{3} (\mathbf{e}_4 - \mathbf{e}_6)/6$			$\lambda_4 = 0$
$\mathcal{P}_{21}^{(\beta)}$	\mathbf{e}_5	$\sqrt{3} (\mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_5 - 2\mathbf{e}_1)/6$	$\frac{q_5}{\sqrt{6}} (2\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_4 - \mathbf{e}_6) + \frac{q_6}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_5)$ $\mathcal{K} = \frac{1}{2} m (\dot{q}_5^2 + \dot{q}_6^2)$ $\mathcal{W} = \frac{3}{8} \kappa (q_5 - q_6)^2$ $\begin{vmatrix} \frac{3}{4} - \lambda & -\frac{3}{4} \\ -\frac{3}{4} & \frac{3}{4} - \lambda \end{vmatrix} = 0$ Решение: $\lambda_5 = 3/2$, $\lambda_6 = 0$ $a_5 = -a_6$ ($\lambda_5 = 3/2$); $a_5 = a_6$ ($\lambda_6 = 0$)		$\lambda_5 = \frac{3}{2}$
	\mathbf{e}_6	$\sqrt{3} (\mathbf{e}_4 - \mathbf{e}_6)/6$			$\lambda_6 = 0$

Γ_3

§ 3.8. Классификация молекулярных колебаний. Классическое рассмотрение системы взаимодействующих частиц

Система из $N > 2$ частиц (не расположенных на одной прямой) в трехмерном евклидовом пространстве обладает $3N - 6$ колебательными степенями свободы; из общего числа $3N$ степеней свободы три соответствуют поступательному и три — вращательному движению системы как целого⁴⁾. Энергия системы частиц, совершающих малые колебания около положения равновесия, может быть записана в квадратичной форме:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} m_i \dot{u}_{ij}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{s,q} \kappa_{ij,sq} u_{ij} u_{sq}, \quad (1)$$

где m_i — масса i -й частицы, u_{ij} — j -я компонента вектора смещения i -й частицы из равновесия (индексы $i, s = 1, 2, \dots, N; j, q = x, y, z$), $\kappa_{ij,sq}$ — коэффициент квазиупругой силы для смещений u_{ij} и u_{sq} . Переходом к массовозвешенным колебательным координатам (заменой u_{ij} на $u'_{ij}/\sqrt{m_i}$) потенциальную энергию (ортогональным преобразованием u'_{ij}) в формуле (1) можно привести к диагональному виду. В результате колебательная энергия молекулы представляется в виде

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \dot{Q}_{\alpha\beta}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 \sum_{\beta=1}^{l_{\alpha}} Q_{\alpha\beta}^2, \quad (2)$$

где колебательные координаты $Q_{\alpha\beta}$ называются *нормальными*, ω_{α} — частоты соответствующих им независимых колебаний.

Может оказаться, что нескольким нормальным координатам соответствует одна и та же частота (о ней говорят тогда, как о *кратной*), индекс α у нормальной координаты соответствует номеру частоты, а индекс $\beta = 1, 2, \dots, l_{\alpha}$ нумерует координаты, относящиеся к частоте нормальных колебаний ω_{α} , т. е. l_{α} равно кратности вырождения частоты ω_{α} , и $\sum_{\alpha} l_{\alpha} = 3N - 6$.

Выражение (2) для колебательной энергии молекулы должно быть инвариантно относительно преобразований ее точечной группы симметрии. Нормальные координаты $Q_{\alpha\beta}$ для каждого данного α преобразуются линейно друг через друга, причем так, что сумма квадратов $\sum_{\beta=1}^{l_{\alpha}} Q_{\alpha\beta}^2$ остается неизменной. Нормальные координаты, относящиеся к каждой данной собственной частоте колебаний молекулы, осуществляют некоторое неприводимое представление ее группы симметрии, кратность частоты определяет размерность представления.

⁴⁾ Если все частицы расположены на одной прямой, то число колебательных степеней свободы $3N - 5$ (вычитаются три трансляции и два вращения молекулы как целого; вращению линейной молекулы вокруг своей оси соответствует тождественное преобразование ее координат).

Совпадения частот, соответствующих двум различным неприводимым подпредставлениям, было бы невероятной случайностью. При этом должна быть сделана оговорка: поскольку физические нормальные координаты являются вещественными величинами, то два комплексно сопряженных представления соответствуют одной собственной частоте вдвое большей кратности.

Эти соображения дают возможность классифицировать собственные колебания молекулы без громоздких вычислений ее нормальных координат. Для этого сначала надо найти (описанным ниже способом) представление в пространстве всех колебательных координат: *полное колебательное представление* $\Gamma = \Gamma_v$. Это представление Γ приводимо, и разложение его на неприводимые представления определяет кратность собственных частот и свойства симметрии соответствующих колебаний. При этом может оказаться, что одно и то же неприводимое представление входит в полное представление несколько раз, это означает, что имеется несколько различных частот одинаковой кратности с колебаниями одинаковой симметрии.

Для нахождения полного разложения колебательного представления Γ исходим из того, что характеры представления инвариантны относительно линейного преобразования функций базиса (см. § 3.2, Приложение В). Поэтому для вычисления характеров можно использовать в качестве производящих функций не только нормальные координаты, но и компоненты u_{ij} векторов смещения ядер от их положений равновесия.

Ясно, что при вычислении характера $\chi(R)$ некоторого элемента R точечной группы надо рассматривать только те ядра (точнее — их положения равновесия), которые остаются на месте при данном преобразовании симметрии. Действительно, если при рассматриваемом повороте или отражении ядро 1 перемещается в новое положение, где до этого находилось другое такое же ядро 2, то это значит, что при операции R координаты ядра 1 переходят в координаты ядра 2. Другими словами, в соответствующих этому ядру (т. е. его смещениям) строках матрицы Γ стоят нулевые диагональные элементы. Компоненты же вектора смещения ядра, положение равновесия которого не затрагивается операцией R , преобразуются друг через друга, так что их можно рассматривать независимо от векторов смещения остальных ядер.

Рассмотрим сначала поворот $C(\theta)$ молекулы, содержащей N ядер, на угол $\theta > 0$ (против часовой стрелки) вокруг некоторой оси симметрии молекулы. Пусть u_x, u_y, u_z — компоненты вектора смещения некоторого ядра, положение равновесия которого находится на самой оси и потому не затрагивается поворотом. При повороте эти компоненты преобразуются, как и компоненты всякого полярного вектора, по формулам (ось z декартовой системы координат совпадает с осью симметрии молекулы):

$$\begin{aligned}u_x' &= u_x \cos \theta - u_y \sin \theta, \\u_y' &= u_x \sin \theta + u_y \cos \theta, \\u_z' &= u_z.\end{aligned}$$

Характер, т. е. сумма диагональных элементов матрицы преобразования, равен $1 + 2 \cos \theta$. Если всего на данной оси расположено N_C ядер, то характер равен

$$N_C(1 + 2 \cos \theta). \quad (3)$$

Однако этот характер отвечает преобразованию всех $3N$ смещений ядер из положения равновесия. Поэтому в (3) надо отделить часть, соответствующую преобразованиям поступательного перемещения и поворота (малого) молекулы в целом. Поступательное перемещение определяется полярным вектором \mathbf{P} смещения центра масс молекулы: соответствующая часть характера, следовательно, равна $1 + 2 \cos \theta$. Поворот же молекулы как целого определяется аксиальным вектором $\mathbf{A} = \delta\Phi$ угла поворота⁵⁾. Но по отношению к поворотам системы координат аксиальный вектор \mathbf{A} ведет себя так же, как и полярный вектор \mathbf{P} . Поэтому вектору \mathbf{A} тоже соответствует характер, равный $1 + 2 \cos \theta$. Следовательно, из $N_C(1 + 2 \cos \theta)$ надо вычесть величину $2(1 + 2 \cos \theta)$. Характер $\chi(C)$ поворота $C(\theta)$ в полном колебательном представлении равен

$$\chi(C) = (N_C - 2)(1 + 2 \cos \theta). \quad (4)$$

Характер единичного элемента E равен размерности представления, т. е. полному числу колебательных степеней свободы: $\chi(E) = 3N - 6$, что получается из (4) при $N_C = N$ и $\theta = 0$.

Аналогичным образом вычисляем характер зеркально-поворотного преобразования $S(\theta)$: поворот на угол θ вокруг оси z и отражение в плоскости xy . При этом преобразовании полярный вектор преобразуется согласно формулам

$$\begin{aligned}u_x' &= u_x \cos \theta - u_y \sin \theta, \\u_y' &= u_x \sin \theta + u_y \cos \theta, \\u_z' &= -u_z,\end{aligned}$$

чему соответствует характер, равный $(-1 + 2 \cos \theta)$. Поэтому характер представления, осуществляемого всеми $3N$ смещениями ядер, равен

$$N_S(-1 + 2 \cos \theta), \quad (5)$$

где N_S — число ядер, не затрагиваемых операцией $S(\theta)$; число N_S , очевидно, может быть либо нулем, либо единицей. Вектору смещения \mathbf{P} центра

⁵⁾ Как известно, угол малого поворота можно рассматривать как вектор $\delta\Phi = \mathbf{A}$, по абсолютной величине равный углу поворота и направленный вдоль оси поворота в направлении, определяемом по правилу правого винта. Определенный таким образом вектор $\delta\Phi = \mathbf{A}$ является, очевидно, аксиальным (см. Приложение Г).

масс молекулы при преобразовании $S(\theta)$ соответствует характер, равный $(-1 + 2 \cos \theta)$.

Отметим, что зеркально-поворотное преобразование $S(\theta)$ можно представить в виде

$$S(\theta) = C(\theta) \sigma_h = C(\theta) C_2 I = C(\pi + \theta) I,$$

т. е. как поворот на угол $(\pi + \theta)$ вместе с последующей инверсией. Что же касается аксиального вектора \mathbf{A} , то он не меняется при инверсии системы координат. Поэтому характер преобразования $S(\theta)$, примененного к вектору \mathbf{A} , равен характеру преобразования $C(\pi + \theta)$, т. е. равен $1 + 2 \cos(\pi + \theta) = 1 - 2 \cos \theta$. Сумма характеров преобразования $S(\theta)$, примененного к векторам \mathbf{P} и \mathbf{A} , есть $(-1 + 2 \cos \theta) + (1 - 2 \cos \theta) = 0$, так что выражение (5) непосредственно равно искомому характеру $\chi(S)$ зеркально-поворотного преобразования $S(\theta)$ в полном колебательном представлении:

$$\chi(S) = N_S(-1 + 2 \cos \theta). \quad (6)$$

В частности, характер отражения в плоскости ($\theta = 0$) равен $\chi(\sigma) = N_\sigma$, а характер инверсии ($\theta = \pi$) равен $\chi(I) = -3N_I$.

После того как определены характеры $\chi (= \chi_v)$ полного колебательно-го представления $\Gamma (= \Gamma_v)$, остается только разложить его на неприводимые представления, что осуществляется, согласно § 3.3, с помощью таблиц характеров.

Для классификации колебаний линейной молекулы нет необходимости прибегать к теории групп. Полное число колебательных степеней свободы в этом случае равно $3N - 5$. Среди колебаний надо различать такие, при которых атомы остаются на одной прямой, и такие, при которых это не выполняется⁶⁾. Число степеней свободы при движении N частиц вдоль прямой равно N , одна из них соответствует поступательному перемещению молекулы как целого. Поэтому число нормальных координат колебаний, оставляющих атомы на прямой, равно $N - 1$, им соответствуют, вообще говоря, $N - 1$ различных собственных частот. Остальные $(3N - 5) - (N - 1) = 2N - 4$ нормальных координат относятся к колебаниям, нарушающим прямолинейность молекулы, им соответствуют $N - 2$ различные двукратные частоты (каждой частоте отвечают две нормальные координаты, соответствующие одинаковым колебаниям в двух взаимно перпендикулярных плоскостях).

Нормальные колебания выбираются таким образом, чтобы все атомы молекулы двигались в фазе (атомы одновременно проходят равновесную конфигурацию, описываемую точечной группой симметрии молекулы).

⁶⁾ Если молекула симметрична относительно своей середины, то появляется еще одна дополнительная характеристика колебаний — по поведению относительно инверсии в центре.

§ 3.9. Моды колебаний молекулы воды

Всякое приводимое представление группы является прямой суммой неприводимых представлений (см. § 3.3). Смещения N атомов молекулы в декартовых координатах могут быть использованы в качестве базиса приводимого представления. Это приводимое представление $\Gamma \equiv \Gamma_{3N}$ является набором матриц преобразования $3N$ координат, соответствующих элементам R группы симметрии \mathbf{G} . Эти матрицы выражаются через матрицы неприводимых представлений

$$\Gamma = \sum_{\alpha=1}^{\nu} n_{\alpha} \Gamma_{\alpha}; \quad (1)$$

$$n_{\alpha} = \frac{1}{g} \sum_{R \in \mathbf{G}} \chi_{\alpha}(R)^* \chi(R),$$

где α — номер неприводимого представления, g — порядок группы симметрии, ν — число классов сопряженных элементов, χ — характер представления Γ (не зависит от выбора базиса и равен сумме диагональных элементов). Взяв след (*spur*, *trace*) от разложения (1), получим

$$\chi(R) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} n_{\alpha} \chi_{\alpha}(R), \quad (2)$$

т. е. разложение характера χ по характерам неприводимых представлений Γ_{α} с коэффициентами n_{α} (кратность вхождения неприводимого представления Γ_{α} в представление Γ).

Итак, число n_{α} нормальных мод для каждого типа симметрии Γ_{α} можно вычислить, используя значения характеров χ_{α} из таблицы характеров точечной группы \mathbf{G} и значения характера χ , вычисленные для исходного приводимого представления Γ .

#3.8. Группа симметрии молекулы воды H_2O является точечной группой четвертого порядка C_{2v} с двумя образующими C_2 и σ_v , второго порядка. Рассмотрим нормальные моды колебаний молекулы с учетом этой симметрии. Пусть молекула лежит в плоскости yz , как это показано на рис. 3.12. Тогда группа симметрии принимает вид $C_{2v} = \{E, C_2^{(z)}, \sigma_v(y, z), \sigma_v'(x, z)\}$.

Каждому атому молекулы приписываем набор из трех ортогональных векторов смещения, каждый из которых параллелен какой-либо оси в прямоугольной системе координат, причем векторы у всех атомов параллельны друг другу. Затем к этим векторам смещения применяем поочередно все операции симметрии молекулы. При проведении этих операций предполагается, что все атомы остаются неподвижными и перемещаются только векторы. Далее определяется характер матрицы преобразования

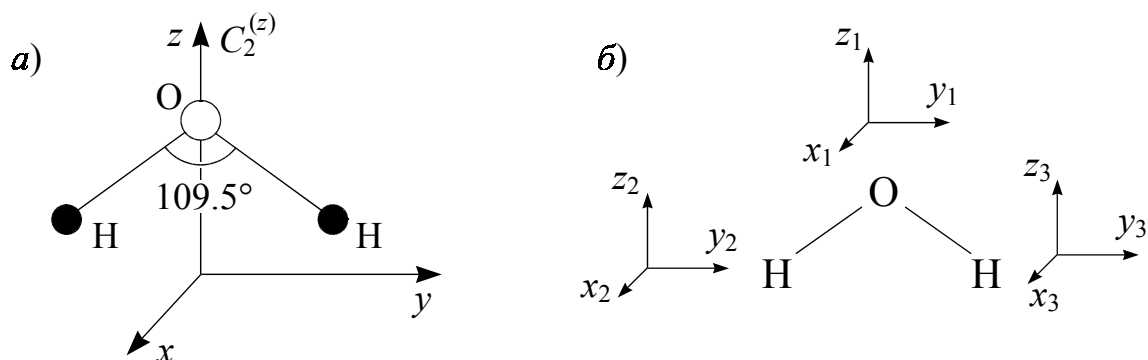


Рис. 3.12. Элементы симметрии (а) и набор декартовых координат смещений (б) для атомов молекулы воды

для каждой из операций и, следовательно, приводимое представление. И наконец, находится прямая сумма неприводимых представлений, на которые разлагается приводимое представление. Проиллюстрируем этот метод на примере молекулы воды.

Смещения атомов Н и О, параллельные оси y , при отражении $\sigma_v'(x, z)$ зеркально отображаются, и при этом направление движения изменяется на обратное. Эти смещения являются антисимметричными по отношению к операции симметрии $\sigma_v'(x, z)$. При операции симметрии $\sigma_v(y, z)$ направления смещения, параллельные оси y , не изменяются, и трансляция T_y обладает симметричным поведением по отношению к операции $\sigma_v(y, z)$.

Продолжая рассматривать поступательные движения (трансляции) и вращения в выбранной системе координат и учитывая, что характер одномерного симметричного представления равен $+1$, а антисимметричного -1 , строим табл. 3.9 для характеров. В первом столбце табл. 3.9 буквой A обозначены симметричные типы относительно оси вращения $C_2^{(z)}$, а буквой B — антисимметричные типы. Индексы 1 и 2 у букв A и B означают симметричный или антисимметричный тип по отношению к плоскости

Таблица 3.9

Таблица умножения и характеры неприводимых представлений точечной группы C_{2v}

C_{2v}		E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v(y, z)$	$\sigma_v'(x, z)$	
E		E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v(y, z)$	$\sigma_v'(x, z)$	
$C_2^{(z)}$		$C_2^{(z)}$	E	$\sigma_v'(x, z)$	$\sigma_v(y, z)$	
$\sigma_v(y, z)$		$\sigma_v(y, z)$	$\sigma_v'(x, z)$	E	$C_2^{(z)}$	
$\sigma_v'(x, z)$		$\sigma_v'(x, z)$	$\sigma_v(y, z)$	$C_2^{(z)}$	E	
C_{2v}		E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v(y, z)$	$\sigma_v'(x, z)$	Базис
Γ_1	A_1	1	1	1	1	T_z
Γ_2	A_2	1	1	-1	-1	$xy; R_z$
Γ_3	B_1	1	-1	1	-1	$y; T_y; R_x$
Γ_4	B_2	1	-1	-1	1	$x; T_x; R_y$

σ_v , содержащей поворотную ось симметрии, к которой относятся обозначения A и B . В последнем столбце T_x — параллельное оси x поступательное движение, R_x — вращение молекулы H_2O вокруг оси x и т. д. Действие элементов группы C_{2v} на различные базисные векторы (см. Приложение Г): $C_2^{(z)}T_z = T_z$; $\sigma_v(y, z)R_z = -R_z$; $C_2^{(z)}T_y = -T_y$; $\sigma_v(y, z)T_y = T_y$ и т. д.

На рис. 3.12, б изображены девять декартовых координат смещений атомов в молекуле H_2O . Для описания действия операций симметрии точечной группы C_{2v} в конфигурационном пространстве размерности $3N = 9$ используем 9 базисных функций, матрицы представления имеют размер 9×9 . Обозначим это представление Γ_9 .

Для того чтобы воспользоваться соотношениями (1) и (2), не требуется выписывать все матрицы, поскольку достаточно определить лишь *следы*, или *характеры*. Если операция симметрии преобразует базисный вектор, например x_1 , в себя, то соответствующий диагональный член равен +1. В случае преобразования x_1 в $(-x_1)$ диагональный член равен -1. При преобразовании x_1 в координату другого атома, например, x_2 , диагональный член равен нулю. Следовательно, применив операцию $C_2^{(z)}$, можно вычислить характер матрицы соответствующего преобразования координат смещений атомов в молекуле воды (табл. 3.10).

Таблица 3.10

Преобразования координат при операциях		Диагональные элементы матрицы Γ_9	
$C_2^{(z)}$	$\sigma_v(y, z)$	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v(y, z)$
$x_1 \rightarrow -x_1$	$x_1 \rightarrow -x_1$	-1	-1
$y_1 \rightarrow -y_1$	$y_1 \rightarrow y_1$	-1	1
$z_1 \rightarrow z_1$	$z_1 \rightarrow z_1$	1	1
$x_2 \rightarrow -x_3$	$x_2 \rightarrow -x_2$	0	-1
$y_2 \rightarrow -y_3$	$y_2 \rightarrow y_2$	0	1
$z_2 \rightarrow z_3$	$z_2 \rightarrow z_2$	0	1
$x_3 \rightarrow -x_2$	$x_3 \rightarrow -x_3$	0	-1
$y_3 \rightarrow -y_2$	$y_3 \rightarrow y_3$	0	1
$z_3 \rightarrow z_2$	$z_3 \rightarrow z_3$	0	1
		$\chi(C_2^{(z)}) = -1$	$\chi(\sigma_v(y, z)) = 3$

Таким способом можно определить значения характера χ (приводимого) представления Γ_9 для всех элементов симметрии молекулы H_2O (табл. 3.11).

Таблица 3.11

C_{2v}		E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v(y, z)$	$\sigma_v'(x, z)$
Γ_9	χ	9	-1	3	1

Теперь по (1) разложим представление Γ_9 на неприводимые представления группы C_{2v} . Значения характеров χ_α берутся из таблицы характеров неприводимых представлений группы C_{2v} (табл. 3.9), а χ — из табл. 3.11. Например,

$$n_{A_1} = \frac{1}{g} \sum_R \chi_{A_1}(R)^* \chi(R) = \frac{1}{4} [1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1] = 3,$$

следовательно, типу симметрии A_1 соответствуют 3 нормальных колебания. Вычисляя аналогично остальные коэффициенты, получаем разложение:

$$\Gamma_9 = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2.$$

Поскольку для построения базиса представления Γ_9 использовались декартовы координаты смещений, это выражение содержит трансляции (t) и вращения (r) (см. последний столбец табл. 3.9):

$$\Gamma_{t,r} = A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2,$$

т. е. от представления Γ_9 нужно отнять типы симметрии трех трансляций A_1 , B_1 и B_2 и трех вращений A_2 , B_1 , и B_2 .

Для колебательного представления Γ_v молекулы H_2O имеем:

$$\begin{array}{r} \Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2 \\ \Gamma_{t,r} = A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2 \\ \hline \Gamma_v = 2A_1 + B_1 \end{array}$$

Таким образом, для молекулы воды имеем три $(2A_1 + B_1)$ колебательные моды (рис. 3.13; см. также Приложение Е). Число нормальных частот равно числу колебательных степеней свободы молекулы H_2O .

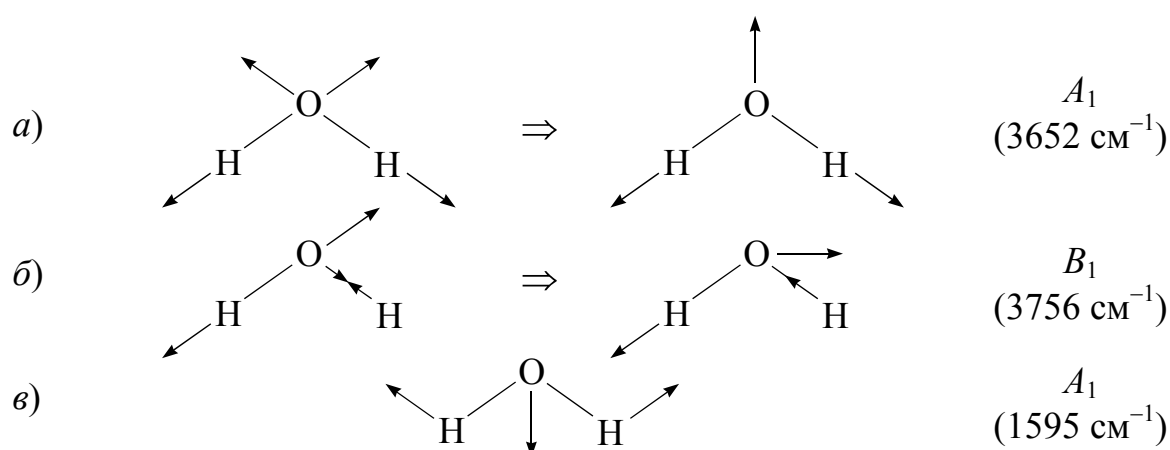


Рис. 3.13. Нормальные колебания H_2O (центр масс молекулы неподвижен): а) пульсация — симметричное валентное колебание (A_1); б) антисимметричное валентное колебание (B_1); в) изгибание — деформационное колебание (A_1). Фотон с длиной волны 1 мкм в вакууме имеет энергию ≈ 1.24 эВ ☒

#3.9. Дипольный момент молекулы. Хотя это векторное свойство, но оно стационарно. На дипольный момент не может влиять операция симметрии. Так что вектор дипольного момента должен совпадать с каждым из элементов симметрии. В случае молекулы H_2O с точечной группой симметрии C_{2v} это возможно; вектор дипольного момента лежит на оси C_2 , а также в каждой из двух плоскостей σ_v . Таким образом соображения симметрии определяют направление дипольного момента. Остается только определить его величину и найти, где у диполя находится положительный, а где отрицательный конец (эти свойства не зависят от симметрии).

Молекулы, обладающие более чем одной (несовпадающей) осью вращения, не могут иметь дипольного момента, поскольку вектор не может совпадать с двумя различными осями. Эти соображения сразу сокращают число молекул, которые могут иметь дипольные моменты, до нескольких типов, относящихся к немногим точечным группам. Такие молекулы должны относиться к точечным группам C_1 , C_s , C_n или C_{nv} . В случае C_n и C_{nv} направление дипольного момента определено; в C_s известно, что он лежит в плоскости симметрии. Таким образом, симметрия позволяет получить много качественной информации о дипольных молекулах и, наоборот, измерение дипольного момента может дать сведения о симметрии молекулы, а значит, и о ее геометрии. ☒

#3.10. Диссимметричным называется объект, не имеющий центра и плоскостей симметрии, так что его зеркальное изображение не совпадает с оригиналом. Диссимметричные объекты могут существовать в двух хиральных формах (от греч. χίρ — рука) — правой и левой, которые совмещаются друг с другом операцией зеркального отражения. Молекулы могут существовать в виде двух изомеров, переходящих друг в друга при зеркальном отображении. Хиральными являются молекулы, содержащие, так называемый асимметрический атом углерода, — аминокислоты, сахара и т. д. Эти молекулы обладают хиральностью в том случае, когда все четыре заместителя (лиганда), связанные с центральным атомом углерода, различны. Зеркальные изомеры (энантиомеры) таких молекул обычно называют “левыми” или “правыми” изомерами и в биофизической литературе их обозначают буквами L (от лат. *laevo* — левый) и D (от лат. *dextro* — правый). Следствием неравного количества в веществе молекул в двух хиральных формах является вращение этим веществом плоскости поляризации света. Вещества, выполняющие основные функции в организмах, встречаются только в одной (определенной) хиральности. Хиральная чистота наряду с единым генетическим кодом является отличительным и ключевым свойством живого. ☒

ГЛАВА 4

СИММЕТРИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

§ 4.1. Классификация стационарных состояний квантовых систем

Применение теории групп в квантовой механике основано на свойстве инвариантности уравнения Шредингера относительно группы симметрии. Уравнение Шредингера для изолированной квантовомеханической системы частиц инвариантно относительно преобразований следующих групп:

- а) группы перемещений системы в пространстве как целого;
- б) группы ортогональных преобразований, состоящей из поворотов системы как целого вокруг любой оси, проходящей через центр тяжести системы, выбранный за начало координат, и инверсии относительно начала координат;
- в) группы перестановок тождественных частиц.

Если система помещена во внешнее силовое поле, то уравнение Шредингера, описывающее движение системы, инвариантно относительно:

- а) группы симметрии потенциального поля, в котором движутся частицы;
- б) группы перестановок тождественных частиц.

В адиабатическом приближении движение электронов можно рассматривать происходящим во внешнем поле, создаваемом равновесной конфигурацией неподвижных ядер. Потенциальное поле в этом случае обладает симметрией точечной группы молекулы.

Пусть стационарное уравнение Шредингера для системы частиц

$$\mathcal{H}\psi(x) = \mathcal{E}\psi(x), \quad (1)$$

где $\mathcal{H}(x)$ — гамильтониан, x — совокупность координат частиц (в том числе и спиновых), $\psi(x)$ — волновая функция системы с энергией \mathcal{E} , инвариантно относительно преобразований некоторой группы \mathbf{G} . Это означает, что гамильтониан \mathcal{H} не меняет своего вида при преобразованиях группы \mathbf{G} , или что оператор \mathcal{H} перестановочен с преобразованиями группы.

Поддействуем на обе части уравнения Шредингера операцией $R \in \mathbf{G}$. Так как гамильтониан \mathcal{H} инвариантен относительно операций группы \mathbf{G} , то уравнение (1) принимает вид

$$\mathcal{H}R\psi(x) = \mathcal{E}R\psi(x). \quad (2)$$

Из (2) следует, что функция $R\psi(x)$ также является решением уравнения Шредингера с тем же собственным значением \mathcal{E} . Могут представиться два случая.

1) Энергетический уровень \mathcal{E} не вырожден, тогда

$$R\psi(x) = c\psi(x), \quad (3)$$

где из требования нормированности волновой функции следует, что $|c|^2 = 1$.

2) Уровень l -кратно вырожден, т. е. имеется l линейно независимых волновых функций $\psi_i(x)$, являющихся решениями уравнения (1) при данном собственном значении \mathcal{E} . Поскольку функция $R\psi_i(x)$ также является решением уравнения (1) с собственным значением \mathcal{E} , она выражается в виде линейной комбинации l независимых функций $\psi_i(x)$, т. е.

$$R\psi_i(x) = \sum_{k=1}^l \Gamma_{ki}(R) \psi_k(x) \quad (4)$$

для любой операции $R \in \mathbf{G}$. Следовательно, система собственных функций $\psi_i(x)$ порождает l -мерное представление группы \mathbf{G} (см. § 3.4).

Таким образом, из свойств симметрии уравнения Шредингера следует, что волновые функции, принадлежащие к одному уровню энергии, преобразуются по представлению группы симметрии уравнения. В общем случае это представление является приводимым и может быть разбито на неприводимые части (преобразованием подобия). Волновые функции при этом разбиваются на неприводимые наборы. Все волновые функции, относящиеся к одному набору, принадлежат к одному уровню энергии.

Возможное совпадение значений энергии для разных наборов, не обусловленное симметрией уравнения Шредингера, называется *случайным вырождением*. Например, в случае системы частиц, помещенных в магнитное поле, два уровня энергии, соответствующие разным неприводимым представлениям, при некотором значении магнитного поля могут совпасть (имеет место случайное вырождение). Случайное вырождение может возникать и вследствие приближенного решения уравнения Шредингера.

Как правило, вырождение уровней энергии, отвечающих решениям *точного* уравнения Шредингера, обусловлено его симметрией. Поэтому собственные функции каждого уровня энергии образуют неприводимое представление группы симметрии уравнения, размерность этого представления определяет кратность вырождения данного уровня. В результате, не решая уравнения Шредингера, можно сразу определить возможные кратности вырождения энергетических уровней и законы преобразования волновых функций при операциях группы симметрии системы.

Рассмотрим, например, молекулу H_2O . Равновесная конфигурация ядер обладает точечной группой симметрии \mathbf{C}_{2v} . Уровни энергии системы

молекулярных электронов при равновесной конфигурации ядер классифицируются по неприводимым представлениям группы C_{2v} . Группа C_{2v} является абелевой, все ее неприводимые представления одномерны. Отсюда сразу заключаем, что в системе не может быть вырожденных уровней (если только нет случайного вырождения). Волновые функции системы могут быть разбиты на четыре типа, в соответствии с четырьмя неприводимыми представлениями группы C_{2v} .

При точечной симметрии C_{3v} (молекула NH_3) возможны два типа невырожденных состояний и один тип двукратно вырожденных состояний. Другие типы состояний в системе не осуществляются. Например, нет трехкратно вырожденных уровней.

#4.1. Между понятиями теории групп и квантовой механики устанавливается (по Е. Вигнеру) соответствие, представленное в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Абстрактная группа	Группа симметрии гамильтониана
Элемент группы	Преобразование симметрии гамильтониана
Неприводимое представление	Уровень энергии
Векторы неприводимого представления	Собственные векторы, принадлежащие одному и тому же уровню энергии
Размерность неприводимого представления	Кратность вырождения уровня

В применении к молекулам теория групп, прежде всего, решает вопрос о классификации их электронных термов, т. е. уровней энергии при заданном расположении “неподвижных” ядер. (Обычно речь идет о расположении, соответствующем положению равновесия ядер.) Электронные термы классифицируются по неприводимым представлениям точечной группы симметрии, которой обладает рассматриваемая конфигурация ядер. Однако получаемая таким образом классификация относится именно к данному определенному расположению ядер, так как при их смещении симметрия конфигурации, вообще говоря, нарушается. В этом случае классификация имеет известный смысл и при малых колебаниях ядер, но, конечно, теряет смысл, если колебания перестают быть малыми. В двухатомной молекуле ее аксиальная симметрия сохраняется, разумеется, при любом перемещении ядер. Аналогичное положение имеет место и для трехатомных молекул. Три ядра всегда находятся в одной плоскости, являющейся плоскостью симметрии молекулы. Поэтому классификация электронных термов трехатомной молекулы по отношению к этой плоскости (симметрия или антисимметрия волновых функций по отношению к отражению в плоскости) возможна всегда.

Для нормальных электронных термов многоатомных молекул имеет место эмпирическое правило, согласно которому у подавляющего боль-

шинства молекул волновая функция нормального (основного) электронного состояния обладает симметрией ядерного остова молекулы. Другими словами, волновая функция основного состояния инвариантна по отношению ко всем элементам группы симметрии молекулы и относится к единичному (полносимметричному) неприводимому представлению группы. \square

#4.2. Пусть гамильтониан \mathcal{H} имеет дискретный спектр собственных значений и H_ε — собственное подпространство, соответствующее собственному значению ε гамильтониана \mathcal{H} . Тогда каждое H_ε является подпредставлением группы симметрии \mathbf{G} , и его можно разложить на неприводимые представления. Симметрия системы вызывает вырождение собственных значений оператора \mathcal{H} . Если представление \mathbf{G} в H_ε приводимо, то вырождение ε называется случайным. Абелева группа имеет только одномерные неприводимые представления (1-я лемма Шура), поэтому абелева группа симметрии не вызывает вырождений (неслучайных).

При возмущении, нарушающем симметрию системы, вырождение снимается и ε распадается на $\dim(\mathsf{H}_\varepsilon)$ уровней. Можно нарушить симметрию лишь частично, когда после возмущения остается группа симметрии $\mathbf{H} \subset \mathbf{G}$. В этом случае уровень ε распадается на меньшее число уровней в соответствии с разложением представления подгруппы \mathbf{H} в H_ε .

Величина возмущения характеризуется параметром $\varepsilon = \langle \mathcal{H}' \rangle / \langle \mathcal{H}_q \rangle < 1$. Новый гамильтониан имеет вид $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$, где \mathcal{H}_0 — невозмущенный гамильтониан, $\mathcal{H}' = \varepsilon \mathcal{H}_q$ — возмущение, и поэтому все подпространства, собственные значения и представления зависят от безразмерного параметра ε . Например, зависимость собственных значений гамильтониана от ε имеет вид: $\mathcal{E}_0 + \varepsilon \mathcal{E}_s + \dots$, где значения энергии \mathcal{E}_s обычно вычисляются по разложению представления подгруппы \mathbf{H} в подпространстве $\mathsf{H}_{\varepsilon_0}$, а индекс s нумерует неприводимые подпредставления подгруппы \mathbf{H} . При $\varepsilon = 0$ получаем решение “невозмущенной” задачи (для гамильтониана \mathcal{H}_0). \square

§ 4.2. Симметрия иона \mathbf{H}_2^+ : потенциальная энергия

Каждое преобразование T евклидова пространства определяет преобразование F_T бесконечномерного пространства функций на евклидовом пространстве. По определению (см. § 3.4), преобразование F_T переводит функцию ψ в функцию $F_T\psi$, значение которой в точке $T\{x, y, z\}$ равно значению функции ψ в исходной точке $\{x, y, z\}$:

$$F_T\psi(x', y', z') = \psi(x, y, z), \quad (1)$$

где $\{x', y', z'\} = T\{x, y, z\}$ — координаты преобразованной точки. Используя обратное преобразование $\{x, y, z\} = T^{-1}\{x', y', z'\}$, равенство (1) можно переписать в виде стандартного действия преобразования на функции:

$$F_T \psi(x', y', z') = \psi(T^{-1}\{x', y', z'\}); \quad F_T \psi(x, y, z) = \psi(T^{-1}\{x, y, z\}).$$

Рассмотрим одноэлектронный гамильтониан

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_{x,y,z}^2 + \mathcal{V}(x, y, z), \quad (2)$$

где первый член является оператором кинетической энергии электрона с массой m_0 , а $\mathcal{V}(x, y, z)$ — потенциальная энергия электрона в точке $\{x, y, z\}$.

В молекулярном ионе H_2^+ электрон движется в поле двух одинаковых ядер (протонов) a и b (рис. 4.1). Ось z направлена вдоль линии, соединяющей два протона. Расстояние между протонами $L \approx 0.1$ нм. Потенциальная энергия кулоновского притяжения электрона к протонам имеет вид (в единицах $e^2/4\pi\epsilon_0$, где e — заряд электрона, ϵ_0 — электрическая постоянная):

$$\mathcal{V}(x, y, z) = -\left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b}\right) = \mathcal{V}_a + \mathcal{V}_b. \quad (3)$$

Выражение для \mathcal{V}_a записывается в декартовых координатах следующим образом:

$$\mathcal{V}_a(x, y, z) = -\frac{1}{r_a} = -\left\{x^2 + y^2 + \left(z + \frac{L}{2}\right)^2\right\}^{-1/2}. \quad (4)$$

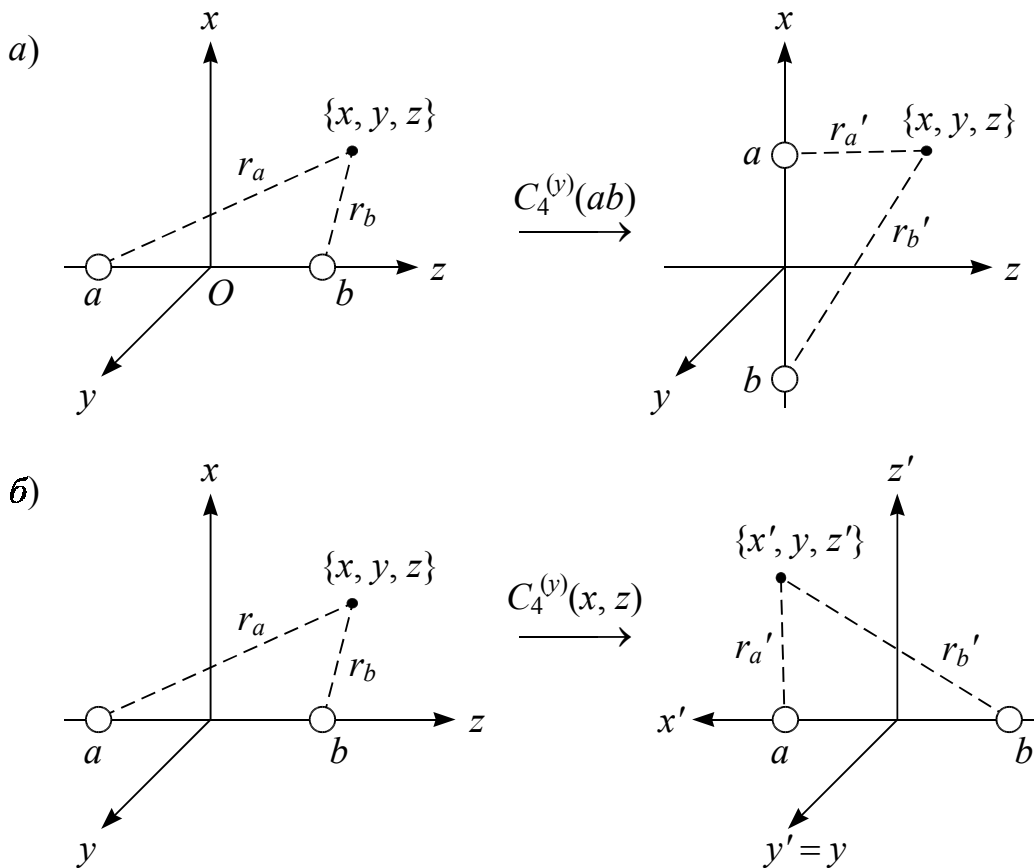


Рис. 4.1. а) Поворот отрезка ab на угол $\pi/2$; б) преобразование координат x, y, z

Функция (4) обладает цилиндрической симметрией относительно оси z , оси x и y эквивалентны. Если повернуть ядерный остов по часовой стрелке на $\pi/2$ вокруг оси y , выражение $\mathcal{V}_a = -1/r_a$ преобразуется в $\mathcal{V}'_a = -1/r'_a$.

Преобразование координат (вращение против часовой стрелки на угол $\pi/2$ вокруг оси y) состоит в заменах: $x \rightarrow x' = -z = \bar{z}$, $y \rightarrow y' = y$, $z \rightarrow z' = x$ (см. рис. 4.1, б). В результате преобразования координат потенциальная энергия взаимодействия электрона с протоном a принимает вид:

$$\mathcal{V}'_a(x', y', z') = -\frac{1}{r'_a} = -\left\{z'^2 + y'^2 + \left(x' - \frac{L}{2}\right)^2\right\}^{-1/2}. \quad (5)$$

Сравнение (4) и (5) показывает, что \mathcal{V}_a и \mathcal{V}'_a — это различные функции, имеющие различные значения в точке $\{x, y, z\}$ и точке $\{x', y', z'\}$. Следовательно, эта функция \mathcal{V}_a не инвариантна относительно произведенного преобразования. Такой же результат получается для \mathcal{V}_b и \mathcal{V}'_b , которые не равны ни друг другу, ни \mathcal{V}_a или \mathcal{V}'_a . (Энергия кулоновского взаимодействия двух протонов ($e^2/4\pi\epsilon_0 L$) в молекулярном ионе водорода H_2^+ обладает полной сферической симметрией.)

Рассмотрим теперь вращение ядерного остова (два протона на расстоянии L друг от друга) на угол π вокруг оси y , совпадающее в этом случае с поворотом системы координат вокруг оси y на угол π . В этом случае $x \rightarrow x' = \bar{x} = -x$, $y \rightarrow y' = y$, $z \rightarrow z' = \bar{z}$, и происходит только перестановка идентичных ядер. Очевидно, $\mathcal{V}'_a = \mathcal{V}_b$ и $\mathcal{V}'_b = \mathcal{V}_a$, так что полная потенциальная энергия электрона в точках $\{x, y, z\}$ при этом преобразовании не изменяется, т. е.

$$\mathcal{V}'(x, y, z) = \mathcal{V}'_a + \mathcal{V}'_b = \mathcal{V}_b + \mathcal{V}_a = \mathcal{V}(x, y, z). \quad (6)$$

Итак, потенциальная функция $\mathcal{V}(x, y, z)$ в гамильтониане (2) инвариантна лишь относительно тех преобразований, которые сводятся к перестановке идентичных ядер:

- 1) вращение вокруг оси x на угол π : $\mathcal{V}(x, y, z) \rightarrow \mathcal{V}(x, \bar{y}, \bar{z})$;
- 2) вращение вокруг оси y на угол π : $\mathcal{V}(x, y, z) \rightarrow \mathcal{V}(\bar{x}, y, \bar{z})$;
- 3) вращение вокруг оси z на произвольный угол;
- 4) инверсия всех координат: $\mathcal{V}(x, y, z) \rightarrow \mathcal{V}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$;
- 5) отражение координат в плоскости xy : $\mathcal{V}(x, y, z) \rightarrow \mathcal{V}(x, y, \bar{z})$;
- 6) отражение в любой плоскости, содержащей ось z .

Это значит, что потенциальная функция (энергия) электрона в ионе H_2^+ имеет такую же симметрию, как и ядерный остов.

Этот вывод также применим к многоатомной молекуле, поскольку полная потенциальная энергия ее электронов равна сумме одинаковых по виду кулоновских членов (в одноэлектронном приближении). При наличии внешних полей, изменяющих энергию системы, потенциальная энергия электронов не обязательно обладает симметрией ядерного остова.

§ 4.3. Симметрия иона H_2^+ : кинетическая энергия

Оператор кинетической энергии квантовой частицы (электрона) в декартовой системе координат $\{x, y, z\}$ пропорционален лапласиану

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla_{x,y,z}^2. \quad (1)$$

Определим теперь, как выглядит оператор $\nabla_{T\{x,y,z\}}^2$, где T является линейным преобразованием координат, например,

$$\{x', y', z'\} = T\{x, y, z\} = \{\bar{z}, y, x\} \quad (2)$$

для вращения системы координат (см. рис. 4.1, б) вокруг оси y на угол $\pi/2$ (при этом преобразовании потенциальная функция $\mathcal{V}(x, y, z)$ изменяется). Лапласиан в новых координатах

$$\nabla_{x',y',z'}^2 = \sum_{q=x,y,z} \left(\frac{\partial x'}{\partial q} \frac{\partial}{\partial x'} + \frac{\partial y'}{\partial q} \frac{\partial}{\partial y'} + \frac{\partial z'}{\partial q} \frac{\partial}{\partial z'} \right)^2; \quad \nabla_{\bar{z},y,x}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla_{x,y,z}^2; \quad (3)$$

$\partial^2/\partial(x')^2 = \partial^2/\partial(\bar{z})^2 = \partial^2/\partial(z)^2$; $\partial^2/\partial(z')^2 = \partial^2/\partial(x)^2$, т. е. функциональный вид оператора ∇^2 не изменяется. Рассмотрим теперь преобразование T , при котором происходит вращение системы координат вокруг оси y на произвольный угол θ против часовой стрелки. Новые координаты связаны со старыми соотношениями (см. Приложение В):

$$x' = x \cos \theta - z \sin \theta; \quad y' = y; \quad z' = x \sin \theta + z \cos \theta. \quad (4)$$

Преобразованный лапласиан в этом случае можно записать в виде суммы следующих операторов:

$$\begin{aligned} \nabla_{x'}^2 &= \cos^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \sin^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial z'^2} + \cos \theta \sin \theta \left(\frac{\partial^2}{\partial x' \partial z'} + \frac{\partial^2}{\partial z' \partial x'} \right), \\ \nabla_{y'}^2 &= \frac{\partial^2}{\partial y'^2}, \\ \nabla_{z'}^2 &= \sin^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \cos^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial z'^2} - \cos \theta \sin \theta \left(\frac{\partial^2}{\partial x' \partial z'} + \frac{\partial^2}{\partial z' \partial x'} \right). \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\nabla_{T\{x,y,z\}}^2 = \nabla_{x'}^2 + \nabla_{y'}^2 + \nabla_{z'}^2; \quad \nabla_{x',y',z'}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}.$$

Для преобразования (операции) T^{-1} , обратного к T , имеем:

$$\nabla_{T^{-1}\{x,y,z\}}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} = F_T \nabla_{x,y,z}^2,$$

т. е. действие преобразования F_T на оператор ∇^2 заключается, следовательно, в появлении новой функции точно такого же вида от преобразо-

ванных координат (см. § 4.2):

$$F_T \nabla_{x',y',z'}^2 = \nabla_{x,y,z}^2. \quad (5)$$

Для установления инвариантности оператора $\nabla_{x,y,z}^2 = \nabla^2$ нужно рассмотреть операторы $F_T \nabla^2$ и $\nabla^2 F_T$ и показать, что они одинаковым образом действуют на любую функцию. Если при некотором преобразовании T происходит замена $x \rightarrow x', y \rightarrow y', z \rightarrow z'$, то в соответствии с (5) имеем:

$$F_T \nabla_{x,y,z}^2 = \nabla_{x',y',z'}^2. \quad (6)$$

Если преобразование (оператор) F_T действует на произвольную функцию ψ , то $F_T \psi(x', y', z') = \psi(x, y, z)$. Поскольку функция ψ произвольна, для проверки инвариантности оператора ∇^2 следует показать, что

$$\nabla_{x,y,z}^2 F_T \psi(x', y', z') = (F_T \nabla_{x,y,z}^2) \psi(x', y', z'),$$

т. е. операторы F_T и $\nabla_{x,y,z}^2$ коммутируют. Сравнивая это уравнение с уравнением (6), находим

$$\nabla_{x,y,z}^2 \psi(x, y, z) = \nabla_{x',y',z'}^2 \psi(x', y', z'), \quad (7)$$

что означает инвариантность ∇^2 относительно преобразования T . Действительно, если обозначить левую и правую части уравнения (7) соответственно $\Phi(x, y, z)$ и $\Phi(x', y', z')$, то $\Phi(x, y, z) = \Phi(x', y', z')$ свидетельствует, что функция Φ имеет одинаковые значения в точках $\{x, y, z\}$ и $\{x', y', z'\}$, а это и означает инвариантность функции относительно преобразования T .

Оператор ∇^2 инвариантен по отношению ко всем поворотам вокруг любых осей, проходящих через начало координат, ко всем отражениям в плоскостях, содержащих эту точку, а также по отношению к инверсии в ней. Таким образом, оператор ∇^2 обладает полной сферической симметрией.

Итак, группа симметрии гамильтониана $\mathcal{H} = -(\hbar^2/2m_0)\nabla_{x,y,z}^2 + \mathcal{V}(x, y, z)$ совпадает с группой симметрии потенциальной функции \mathcal{V} , поскольку симметрия \mathcal{V} ниже, чем симметрия лапласиана ∇^2 .

§ 4.4. Преобразование пространственной инверсии гамильтониана

Рассмотрим молекулу, для которой существует операция симметрии, обозначаемая символом R . Такой операцией может быть вращение и/или отражение, преобразующее молекулу в себя. Очевидно, что гамильтониан также не должен изменяться под действием этого преобразования, или, что то же самое, операция R должна коммутировать с гамильтонианом \mathcal{H} . Это утверждение можно записать в виде

$$R\mathcal{H} = \mathcal{H}R \text{ или } R\mathcal{H}R^{-1} = \mathcal{H}. \quad (1)$$

Таким образом, вращение и/или отражение переводит гамильтониан \mathcal{H} в $R\mathcal{H}R^{-1}$. Преобразования симметрии подобны преобразованиям коор-

динат, и их можно определять алгебраически или геометрически и применять как к гамильтонианам, так и к волновым функциям.

Возьмем в качестве операции симметрии преобразование инверсии I относительно точки $x = 0$, в результате которого x переходит в $(-x)$. Допустим, что известно решение ψ_1 не зависящего от времени уравнения Шредингера с гамильтонианом (1), т. е.

$$\mathcal{H}\psi_1 = \mathcal{E}_1\psi_1. \quad (2)$$

Применим к уравнению (2) преобразование инверсии. Согласно определению операций симметрии, надо “перевернуть” гамильтониан и волновую функцию (это эквивалентно инверсии системы координат), и тогда уравнение (2) принимает вид

$$I\mathcal{H}I^{-1}(I\psi_1) = \mathcal{H}(I\psi_1) = \mathcal{E}_1(I\psi_1). \quad (3)$$

Из (3) следует, что волновая функция $I\psi_1$ является решением того же самого уравнения Шредингера (2) с тем же самым значением энергии \mathcal{E}_1 , что и волновая функция ψ_1 . Если собственное значение энергии \mathcal{E}_1 не вырождено, т. е. существует лишь одна волновая функция, отвечающая этой энергии, то функция $I\psi_1$ должна описывать то же состояние, что и ψ_1 . Это значит, что $I\psi_1$ может отличаться от ψ_1 лишь постоянным множителем, т. е.

$$I\psi_1 = \Gamma_1\psi_1. \quad (4)$$

Так как преобразование I^2 , соответствующее дважды повторенной инверсии, есть тождественное преобразование E , то (4) приводится к виду:

$$I^2\psi_1 = \Gamma_1^2\psi_1 = \psi_1. \quad (5)$$

Из (5) следует, что $\Gamma_1 = \pm 1$, т. е. волновая функция ψ_1 должна быть либо четной, либо нечетной относительно точки $x = 0$.

Если собственное значение энергии \mathcal{E}_1 двукратно вырождено (состояния ψ_1 и ψ_2), тогда, поскольку функция $I\psi_1$ удовлетворяет уравнению Шредингера (2) с тем же самым значением энергии \mathcal{E}_1 , состояние $I\psi_1$ должно быть линейной комбинацией состояний ψ_1 и ψ_2 . Аналогично состояние ψ_2 должно переходить под действием преобразования I в линейную комбинацию состояний ψ_1 и ψ_2 . Оба эти утверждения можно записать в виде

$$\begin{aligned} I\psi_1 &= \Gamma_{11}\psi_1 + \Gamma_{21}\psi_2, \\ I\psi_2 &= \Gamma_{12}\psi_1 + \Gamma_{22}\psi_2, \end{aligned} \quad (6)$$

где Γ_{ij} — коэффициенты, зависящие от выбора состояний.

Если в (6) все коэффициенты Γ_{ij} отличны от нуля, то инверсия “смешивает” состояния квантовой системы. От этого можно избавиться, выбрав вместо ψ_1 и ψ_2 такие их линейные комбинации ψ_1' и ψ_2' , которые уже не

смешиваются. Запишем соотношения, связывающие старые функции ψ_1, ψ_2 с новыми — ψ'_1, ψ'_2 , в виде

$$\begin{aligned}\psi_1 &= U_{11}\psi'_1 + U_{21}\psi'_2, \\ \psi_2 &= U_{12}\psi'_1 + U_{22}\psi'_2,\end{aligned}\tag{7}$$

где коэффициенты U_{ij} выбираются так, что

$$\begin{aligned}I\psi'_1 &= \Gamma'_1\psi'_1, \\ I\psi'_2 &= \Gamma'_2\psi'_2.\end{aligned}\tag{8}$$

Переход от (6) к (8) означает, что преобразование U приводит матрицу Γ к диагональному виду. Как и прежде, можно показать, что Γ'_1 и Γ'_2 могут принимать лишь значения $+1$ или -1 . Приходим к заключению, что в случае гамильтониана, обладающего симметрией инверсии, всегда можно взять в качестве решений уравнения Шредингера четные или нечетные функции. При этом предполагалось, что эти два состояния вырождены, хотя симметрия этого и не требует. Такое вырождение называют *случайным*.

Преобразования I и E , где E — тождественное преобразование, образуют *группу симметрии* второго порядка $C_i = \{E, I\}$. Рассмотрим подробнее действие этой циклической группы в пространстве состояний квантовой системы. Произвольному состоянию $\psi = a\psi_1 + b\psi_2$ сопоставим вектор-столбец $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$.

Инверсия по (6) переводит состояние $\psi = a\psi_1 + b\psi_2$ в состояние

$$(a\Gamma_{11} + b\Gamma_{12})\psi_1 + (a\Gamma_{21} + b\Gamma_{22})\psi_2,$$

или в матричных обозначениях $I\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \Gamma(I)\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$, где $\Gamma(I)$ обозначает матрицу

$$\Gamma(I) = \begin{pmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} \end{pmatrix}; \quad \Gamma(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Матрицы $\Gamma(E)$ и $\Gamma(I)$ образуют *представление группы* $C_i = \{E, I\}$ в *базисе функций* ψ_1 и ψ_2 .

Выбрав в качестве нового базиса состояния ψ'_1 и ψ'_2 , связанные с ψ_1 и ψ_2 соотношением (7), получим *эквивалентное представление*. В новом базисе произвольное состояние $a'\psi'_1 + b'\psi'_2$ представляется вектором $\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}$, который связан с вектором $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ соотношением

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = U\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}.$$

В новом базисе инверсия I преобразует произвольный вектор $\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}$ в вектор $I \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = U\Gamma(I) \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \Gamma'(I) \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}$, где $\Gamma'(I) = U\Gamma(I)U^{-1}$.

Аналогично получаем, что $E \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = \Gamma'(E) \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}$, где $\Gamma'(E) = U\Gamma(E)U^{-1} = \Gamma(E)$.

Из соотношений (8) вытекает, что матрицы $\Gamma'(I)$ и $\Gamma'(E)$ имеют вид:

$$\Gamma'(I) = \begin{pmatrix} \Gamma'_1 & 0 \\ 0 & \Gamma'_2 \end{pmatrix}; \quad \Gamma'(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Матрицы $\Gamma'(E)$ и $\Gamma'(I)$ образуют *представление, эквивалентное матричному представлению* $\Gamma(E)$ и $\Gamma(I)$. Это различные матрицы одного и того же представления в различных базисах. Матрицы $\Gamma'(E)$ и $\Gamma'(I)$ диагональны в базисе ψ'_1, ψ'_2 . Представления, в которых существуют несмешиваемые состояния ψ'_1 и ψ'_2 , называются *приводимыми представлениями*.

§ 4.5. Прямое произведение неприводимых представлений

Пусть группа симметрии $\mathbf{G} = \{G_1 = E, \dots, G_r = R, \dots, G_g\}$ действует в векторном пространстве V , порожденном линейно независимыми функциями $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{l_\alpha}$. Произвольный элемент R группы действует в пространстве V следующим образом:

$$R \varphi_k = \sum_{m=1}^{l_\alpha} \Gamma_{mk}^{(\alpha)}(R) \varphi_m \equiv \sum_{m=1}^{l_\alpha} \alpha_{mk}(R) \varphi_m,$$

где $\Gamma_{mk}^{(\alpha)}(R) \equiv \alpha_{mk}(R)$ — матричный элемент представления Γ_α , т. е. функции преобразуются линейно сами в себя с помощью матриц представлений. Пространство V называется пространством представления Γ_α , а размерность l_α — размерностью представления.

Пусть имеются два неприводимых представления группы — Γ_α и Γ_β размерностей $m \leq g$ и $n \leq g$. Обозначим базисные функции (базис) этих неприводимых представлений:

$$\Gamma_\alpha: \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_m; \quad \Gamma_\beta: \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k, \dots, \psi_n.$$

Произведения базисных функций $\varphi_i \psi_k$, где $i = 1, 2, \dots, m; k = 1, 2, \dots, n$, образуют базис представления размерности $m \cdot n$. В самом деле:

$$\begin{aligned} R(\varphi_i \psi_k) &= R \varphi_i \cdot R \psi_k = \sum_j \Gamma_{ji}^{(\alpha)}(R) \varphi_j \sum_p \Gamma_{pk}^{(\beta)}(R) \psi_p = \\ &= \sum_{j,p} \Gamma_{ji}^{(\alpha)}(R) \Gamma_{pk}^{(\beta)}(R) \varphi_j \psi_p = \sum_{j,p} \Gamma_{jp,ik}^{(\gamma)}(R) \varphi_j \psi_p, \end{aligned}$$

где матрица $\Gamma_\gamma(R) = \Gamma_\alpha(R) \times \Gamma_\beta(R)$.

Итак, прямое произведение матриц неприводимых представлений группы есть тоже ее представление. Прямое произведение неприводимых представлений, вообще говоря, может быть приводимым.

Приводимое представление $\Gamma_\gamma = \Gamma_\alpha \times \Gamma_\beta$ может быть разложено на неприводимые представления группы.

В качестве примера рассмотрим два двумерных представления Γ_α и Γ_β с матрицами $\alpha(R)$ и $\beta(R)$ и наборами базисных функций (φ_1, φ_2) и (ψ_1, ψ_2) соответственно, а также их (четырёхмерное) прямое произведение Γ_γ с матрицами $\gamma(R)$ и базисом $\Phi_1 = \varphi_1\psi_1$, $\Phi_2 = \varphi_1\psi_2$, $\Phi_3 = \varphi_2\psi_1$, $\Phi_4 = \varphi_2\psi_2$; $R\Phi_i = \sum_{k=1}^4 \gamma_{ki}(R)\Phi_k$.

По определению матрицы оператора,

$$\begin{aligned} R\varphi_1 &= \alpha_{11}(R)\varphi_1 + \alpha_{21}(R)\varphi_2; & R\varphi_2 &= \alpha_{12}(R)\varphi_1 + \alpha_{22}(R)\varphi_2; \\ R\psi_1 &= \beta_{11}(R)\psi_1 + \beta_{21}(R)\psi_2; & R\psi_2 &= \beta_{12}(R)\psi_1 + \beta_{22}(R)\psi_2; \\ R\Phi_1 &= R(\varphi_1\psi_1) = R\varphi_1 R\psi_1 = (\alpha_{11}\varphi_1 + \alpha_{21}\varphi_2)(\beta_{11}\psi_1 + \beta_{21}\psi_2) = \\ &= \alpha_{11}\beta_{11}(\varphi_1\psi_1) + \alpha_{11}\beta_{21}(\varphi_1\psi_2) + \alpha_{21}\beta_{11}(\varphi_2\psi_1) + \alpha_{21}\beta_{21}(\varphi_2\psi_2). \end{aligned}$$

Записывая аналогичные соотношения для $R\Phi_2$, $R\Phi_3$, $R\Phi_4$, находим выражение для матрицы $\gamma(R)$ в виде:

$$\gamma(R) = \begin{pmatrix} \alpha_{11}\beta_{11} & \alpha_{11}\beta_{12} & \alpha_{12}\beta_{11} & \alpha_{12}\beta_{12} \\ \alpha_{11}\beta_{21} & \alpha_{11}\beta_{22} & \alpha_{12}\beta_{21} & \alpha_{12}\beta_{22} \\ \alpha_{21}\beta_{11} & \alpha_{21}\beta_{12} & \alpha_{22}\beta_{11} & \alpha_{22}\beta_{12} \\ \alpha_{21}\beta_{21} & \alpha_{21}\beta_{22} & \alpha_{22}\beta_{21} & \alpha_{22}\beta_{22} \end{pmatrix}.$$

Поскольку $\chi_\alpha(R) = \alpha_{11} + \alpha_{22}$, $\chi_\beta(R) = \beta_{11} + \beta_{22}$, то

$$\chi_\gamma(R) = \alpha_{11}\beta_{11} + \alpha_{11}\beta_{22} + \alpha_{22}\beta_{11} + \alpha_{22}\beta_{22} = \chi_\alpha(R)\chi_\beta(R),$$

т. е. характер прямого произведения двух представлений Γ_α и Γ_β для произвольного элемента R группы G равен произведению их характеров.

§ 4.6. Правила отбора для матричных элементов переходов системы между ее квантовыми состояниями

В дипольном приближении вероятность поглощения света при переходе $\psi_1 \rightarrow \psi_2$ пропорциональна $|M_x|^2$, где $M_x \propto \int \psi_2^*(\mathbf{r})x\psi_1(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ — матричный элемент дипольного момента атома, наведенного электрическим полем световой волны, вызывающим периодическое смещение x “оптического” электрона относительно ядра, расположенного в начале системы координат; $\psi_1(\mathbf{r})$ и $\psi_2(\mathbf{r})$ — волновые функции электрона; $d^3\mathbf{r} = dx dy dz$.

Состояния электрона в сферически симметричном поле атома можно классифицировать по его орбитальному квантовому числу: s -состоянию соответствует сферически симметричная волновая функция $\psi_s(r) = R_s(r)$, p -состоянию — три волновые функции, которые могут быть записаны в

форме: $xR_p(r)$, $yR_p(r)$, $zR_p(r)$ и т. д. (см. § 4.7). Если оба состояния электрона ψ_1 и ψ_2 являются s -состояниями, то подынтегральное выражение в M_x , будет нечетной функцией x , поэтому при интегрировании по x от $-\infty$ до $+\infty$ интеграл будет равен нулю. Если же есть одно s -состояние, а второе — p -состояние, то для волновой функции p -состояния $xR_p(r)$ подынтегральное выражение — четная функция от всех переменных и, следовательно, $M_x \neq 0$.

Покажем, как теория групп позволяет сформулировать *правила отбора*.

Вероятность перехода системы из состояния с волновой функцией $\psi_{i\alpha}$ (базисная функция i -го уровня энергии, соответствующего неприводимому представлению Γ_i размерности l_i) в состояние $\psi_{k\beta}$ (неприводимого представления Γ_k^* размерности l_k) под действием оператора возмущения \mathcal{H}_q пропорциональна (символ \propto) квадрату модуля матричного элемента

$$M_q \propto \int \psi_{k\beta}^* \mathcal{H}_q \psi_{i\alpha} dv, \quad (1)$$

где $dv = dx_1 dx_2 \dots dx_n$ — произведение дифференциалов координат x_1, \dots, x_n конфигурационного пространства квантовой системы; $\alpha = 1, \dots, l_i$, $\beta = 1, \dots, l_k$.

Во многих случаях неизвестны волновые функции системы, так что вычислить значение M_q не удастся. Однако часто достаточно знать, равен ли матричный элемент нулю или отличен от нуля. Докажем, что интеграл (от базисной функции i -го энергетического уровня по конфигурационному пространству квантовой системы)

$$\int \psi_{i\alpha} dv = 0, \quad (2)$$

если представление Γ_i не является *единичным* $\Gamma_1 (= A_1)$.

Подвергнем интеграл в левой части (2), т. е. функцию $\psi_{i\alpha}$ и дифференциал dv , ортогональному преобразованию симметрии R , где R — элемент группы G симметрии уравнения Шредингера. Это дает:

$$\int \psi_{i\alpha} dv = \int R \psi_{i\alpha} R dv = \int \sum_{\beta} \Gamma_{\beta\alpha}^{(i)}(R) \psi_{i\beta} dv, \quad (3)$$

где учтено, что якобиан ортогонального преобразования $v' = Rv$ равен единице; $R\psi_{i\alpha} = \sum_{\beta} \Gamma_{\beta\alpha}^{(i)}(R) \psi_{i\beta}$ — свойство базисных функций неприводимого представления Γ_i (см. § 3.5).

Суммируя равенство (3) по всем элементам группы и переставляя знаки суммы, получим

$$g \int \psi_{i\alpha} dv = \sum_R \int \sum_{\beta} \Gamma_{\beta\alpha}^{(i)}(R) \psi_{i\beta} dv = \sum_{\beta} \int \sum_R \Gamma_{\beta\alpha}^{(i)}(R) \psi_{i\beta} dv, \quad (4)$$

где g — порядок группы.

Если Γ_i отлично от единичного представления Γ_1 , то $\sum_R \Gamma_{\beta\alpha}^{(i)}(R) = 0$, что следует из соотношения ортогональности $\sum_R \Gamma_{\mu\nu}^{(i)}(R) \Gamma_{\beta\alpha}^{(j)}(R) = (g/l_i) \delta_{ij} \delta_{\mu\alpha} \delta_{\nu\beta}$, в котором $j = 1$, а $i \neq 1$ (см. § 3.3). Таким образом, правая часть равенства (4) равна нулю, и, следовательно, (2) доказано.

Пусть отдельные сомножители под интегралом в выражении для матричного элемента (1) преобразуются по неприводимым представлениям Γ_k^* , Γ_q и Γ_i группы симметрии невозмущенного гамильтониана \mathcal{H}_0 . Тогда произведение этих множителей есть базисная функция приводимого, в общем случае, представления прямого произведения $\Gamma_k^* \times \Gamma_q \times \Gamma_i$. Если это прямое произведение не содержит единичного представления, то в соответствии с (2) матричный элемент (1) равен нулю.

Таким образом, для определения правил отбора достаточно определить, содержится ли в прямом произведении $\Gamma_k^* \times \Gamma_q \times \Gamma_i$ единичное представление $\Gamma_1 (= A_1)$.

Прямое произведение $\Gamma_q \times \Gamma_k^*$ двух неприводимых представлений не содержит единичного представления, если $q \neq k$, а прямое произведение $\Gamma_k \times \Gamma_k^*$ содержит единичное представление один раз. Докажем это.

С какой кратностью единичное представление Γ_1 входит в разложение приводимого представления Γ на неприводимые? Ответ дается скалярным произведением характеров (см. § 3.3): $n_1 = \frac{1}{g} \sum_R \chi_\Gamma(R) \chi_1(R)^*$. Поскольку $\chi_1(R)^* = 1$ (значения характера единичного представления для всех $R \in \mathbf{G}$ равны единице), получаем $n_1 = \frac{1}{g} \sum_R \chi_\Gamma(R)$.

Характер прямого произведения $\Gamma_q \times \Gamma_k^*$ неприводимых представлений равен $\chi(R) = \chi_q(R) \chi_k(R)^*$, поэтому $n_1 = \frac{1}{g} \sum_R \chi_q(R) \chi_k(R)^*$. Отсюда по теореме об ортогональности характеров (§ 3.3) следует, что

$$n_1 = \begin{cases} 0, & \text{если } q \neq k, \\ 1, & \text{если } q = k. \end{cases}$$

Итак, если в разложении $\Gamma_k^* \times \Gamma_q$ на неприводимые представления содержится неприводимое представление Γ_i^* , то $\Gamma_k^* \times \Gamma_q \times \Gamma_i$ содержит $\Gamma_1 (= A_1)$ и $M_q \neq 0$, иначе $M_q = 0$.

В качестве примера рассмотрим интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* x \psi_m dx$, где $m \neq n$, который используется при расчете вероятности перехода одномерного гармонического осциллятора между состояниями с квантовыми числами m и n . Группа симметрии — циклическая $\mathbb{Z}_2 = \{E, X\}$, где $Xx = -x$. Все энергетические уровни $\hbar\omega(n + 1/2)$, $n = 0, 1, 2, \dots$, невырождены (одномерны), ψ_n — соответствующие собственные функции. Волновая функция $\psi_n(x)$ осциллятора является четной по x при четных n (включая $n = 0$) и нечетной при нечетных n . Четному n соответствует неприводимое представление A_1 , нечетному — представление A_2 . Следовательно, при четных (нечетных) n и четных (нечетных) m получаем $A_1 \times A_2 \times A_1 = A_2$, и рассматриваемый интеграл равен нулю. Для случая четных (нечетных) n и нечетных

(четных) m получаем $A_1 \times A_2 \times A_2 = A_1$ (полностью симметричное представление). При выполнении всех указанных условий из конкретного вида ψ_n , ψ_m можно найти, что интегралы равны нулю во всех случаях, за исключением $m = n \pm 1$, откуда следуют правила отбора для переходов.

#4.3. Дипольный электрический момент могут иметь молекулы четырех типов, обладающие: 1) одной осью симметрии C_n , 2) одной плоскостью σ , 3) осью симметрии C_n и плоскостями симметрии, включающими эту ось, 4) молекулы без элементов симметрии. Молекула CH_4 имеет центр симметрии и, поскольку при инверсии I полярный вектор должен изменить направление на противоположное, она не имеет дипольного момента. \boxtimes

#4.4. В квантовой химии часто приходится решать уравнения на собственные значения вида $|\mathcal{H}_{ij} - S_{ij}\mathcal{E}| = 0$, где $\mathcal{H}_{ij} = \int \psi_i \mathcal{H} \psi_j d^3\mathbf{r}$, $S_{ij} = \int \psi_i \psi_j d^3\mathbf{r}$. Если разложить ψ_i на волновые функции, принадлежащие к пространствам разных неприводимых представлений, то матричные элементы \mathcal{H}_{ij} и S_{ij} отличны от нуля только в том случае, когда ψ_i и ψ_j принадлежат к одному неприводимому подпредставлению, если к разным, то $\mathcal{H}_{ij} = S_{ij} = 0$ (см. § 3.5). Это происходит потому, что гамильтониан \mathcal{H} квантовой системы принадлежит к единичному неприводимому представлению A_1 , так как \mathcal{H} инвариантен относительно операций симметрии системы. Процедура диагонализации \mathcal{H} упрощается, если известны интегралы движения, т. е. операторы, коммутирующие с гамильтонианом. Если \mathbf{G} — группа симметрии системы, то она действует в гильбертовом пространстве \mathbf{H} состояний системы, это унитарное представление Γ группы \mathbf{G} в пространстве \mathbf{H} . Для каждого элемента G_a группы \mathbf{G} операторы $\Gamma(G_a)$ и \mathcal{H} коммутируют. Для каждого неприводимого представления Γ_α обозначим через \mathbf{H}_α сумму всех неприводимых подпредставлений в \mathbf{H} , эквивалентных Γ_α . Тогда $\mathcal{H}\mathbf{H}_\alpha \subset \mathbf{H}_\alpha$. Следовательно, в базисе, согласованном с разложением \mathbf{H} на \mathbf{H}_α , матрица гамильтониана будет иметь блочно-диагональный вид. \boxtimes

§ 4.7. Характеристики некоторых групп и преобразование декартовых координат при операциях симметрии

Собственные функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ оператора квадрата момента импульса L^2 и оператора L_z , проекции момента импульса на ось z , для электрона в сферически-симметричном потенциале удовлетворяют соотношениям:

$$L^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad L_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1, \quad \sum_{m=-l}^{m=+l} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi},$$

где l — орбитальное квантовое число; $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$; \hbar — постоянная Планка; $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

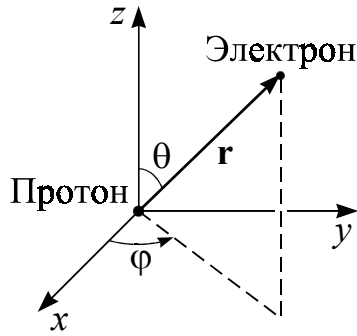


Рис. 4.2

Сферические функции $Y_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(x, y, z)$ комплекснозначны для всех $l \neq 0$ и $m \neq 0$. Можно построить линейные комбинации $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ и $Y_{l,-m}(\theta, \varphi)$, принимающие только вещественные значения, но они, однако, не являются собственными функциями L_z , так как представляют смесь состояний $|lm\rangle$ и $|l,-m\rangle$ (см. табл. 4.2). Действие операторов L_x, L_y, L_z на орбитали даны в табл. 4.3. В сферической системе координат $x = r \sin\theta \cos\varphi$,

$y = r \sin\theta \sin\varphi$, $z = r \cos\theta$ декартовы компоненты оператора углового момента имеют вид:

$$L_x = i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg}\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$L_y = i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right) = i\hbar \left(-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg}\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

Таблица 4.2

Угловые зависимости волновой функции электрона атома водорода

Комплексные функции $Y_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(x, y, z)$	Вещественные функции
$Y_{00} = 1/(2\sqrt{\pi})$	$ s\rangle = Y_{00} = \text{const}$
$Y_{10} = i\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \propto i\frac{z}{r}$	$ p_z\rangle = -iY_{10} \propto \frac{z}{r}$
$Y_{11} = -i\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(i\varphi) \propto -i\frac{x+iy}{r}$	$ p_x\rangle = \frac{i(Y_{11} - Y_{1,-1})}{\sqrt{2}} \propto \frac{x}{r}$
$Y_{1,-1} = i\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(-i\varphi) \propto i\frac{x-iy}{r}$	$ p_y\rangle = \frac{Y_{11} + Y_{1,-1}}{\sqrt{2}} \propto \frac{y}{r}$
$Y_{20} = -\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1) \propto -\frac{3z^2 - r^2}{r^2}$	$ d_{z^2}\rangle = -Y_{20} \propto \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$
$Y_{21} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin 2\theta \exp(i\varphi) \propto \frac{z(x+iy)}{r^2}$	$ d_{xz}\rangle = \frac{Y_{21} - Y_{2,-1}}{\sqrt{2}} \propto \frac{xz}{r^2}$
$Y_{2,-1} = -\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin 2\theta \exp(-i\varphi) \propto -\frac{z(x-iy)}{r^2}$	$ d_{yz}\rangle = \frac{-i(Y_{21} + Y_{2,-1})}{\sqrt{2}} \propto \frac{yz}{r^2}$
$Y_{22} = -\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \exp(2i\varphi) \propto -\frac{(x+iy)^2}{r^2}$	$ d_{x^2-y^2}\rangle = -\frac{Y_{22} + Y_{2,-2}}{\sqrt{2}} \propto \frac{x^2 - y^2}{r^2}$
$Y_{2,-2} = -\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \exp(-2i\varphi) \propto -\frac{(x-iy)^2}{r^2}$	$ d_{xy}\rangle = \frac{i(Y_{22} - Y_{2,-2})}{\sqrt{2}} \propto \frac{xy}{r^2}$

Таблица 4.3

Преобразование $|s\rangle$ -, $|p\rangle$ - и $|d\rangle$ -атомных орбиталей при действии операторов проекций момента импульса (в единицах постоянной Планка $\hbar = h/2\pi$) на оси декартовой системы координат (см. Приложения В, Ж)

Орбиталь	L_x	L_y	L_z
$ s\rangle$	0	0	0
$ p_z\rangle$	$-i p_y\rangle$	$i p_x\rangle$	0
$ p_x\rangle$	0	$-i p_z\rangle$	$i p_y\rangle$
$ p_y\rangle$	$i p_z\rangle$	0	$-i p_x\rangle$
$ d_z^2\rangle$	$-i\sqrt{3} d_{yz}\rangle$	$i\sqrt{3} d_{xz}\rangle$	0
$ d_{xz}\rangle$	$-i d_{xy}\rangle$	$-i\sqrt{3} d_z^2\rangle + i d_{x^2-y^2}\rangle$	$i d_{yz}\rangle$
$ d_{yz}\rangle$	$i d_{x^2-y^2}\rangle + i\sqrt{3} d_z^2\rangle$	$i d_{xy}\rangle$	$-i d_{xz}\rangle$
$ d_{x^2-y^2}\rangle$	$-i d_{yz}\rangle$	$-i d_{xz}\rangle$	$2i d_{xy}\rangle$
$ d_{xy}\rangle$	$i d_{xz}\rangle$	$-i d_{yz}\rangle$	$-2i d_{x^2-y^2}\rangle$

$$L_z = i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Нормированные вещественные волновые функции ψ_{nlm} для основного ($n = 1$) и первого возбужденного ($n = 2$) состояний атома водорода в сферической системе координат (рис. 4.2) имеют вид:

$$\psi_{100} = R_{10}(r)Y_{00} = |1s\rangle = \frac{1}{a_B^{3/2}\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right),$$

$$\psi_{200} = R_{20}(r)Y_{00} = |2s\rangle = \frac{1}{a_B^{3/2}\sqrt{32\pi}} \left(2 - \frac{r}{a_B}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right),$$

$$\psi_{210} = -iR_{21}(r)Y_{10} = |2p_z\rangle = \frac{1}{a_B^{3/2}\sqrt{32\pi}} \cdot \frac{r}{a_B} \exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right) \cos \theta,$$

$$\begin{aligned} \psi_{21, \pm 1} &= R_{21}(r) \begin{Bmatrix} i(Y_{11} - Y_{1,-1})/\sqrt{2} \\ (Y_{11} + Y_{1,-1})/\sqrt{2} \end{Bmatrix} = \\ &= \begin{Bmatrix} |2p_x\rangle \\ |2p_y\rangle \end{Bmatrix} = \frac{1}{a_B^{3/2}\sqrt{32\pi}} \cdot \frac{r}{a_B} \exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right) \sin \theta \begin{Bmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{Bmatrix}, \end{aligned}$$

где ψ_{nlm} является произведением радиальной функции $R_{nl}(r)$ и линейной комбинации сферических функций Y_{lm} и $Y_{l,-m}$; $a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(m_0e^2)$ — боровский радиус локализации электрона в кулоновском потенциале протона.

Свойства неприводимых представлений конечных групп

В качестве примера рассмотрим характеристики неприводимых представлений группы O осей куба. Группа O имеет пять неприводимых представ-

лений; равенство $\sum_{\alpha=1}^{\nu} l_{\alpha}^2 = g$ при $g = 24$ и $\nu = 5$ дает единственные значения размерностей неприводимых представлений $l_{\alpha} = 1; 1; 2; 3; 3$. Для группы O оси координат удобно выбрать так, чтобы они совпали с осями симметрии C_4 . Базисом двумерного неприводимого представления E группы может служить совокупность атомных орбиталей (см. табл. 4.2): $|d_z^2\rangle = 3z^2 - r^2 = 2z^2 - x^2 - y^2$; $|d_{x^2-y^2}\rangle = x^2 - y^2$. Рассмотрим преобразование этих орбиталей при вращении C_3 (вокруг пространственной диагонали 1-го октанта) и убедимся, что:

$$C_3(3z^2 - r^2) = 3x^2 - r^2 = -\frac{1}{2}(3z^2 - r^2) + \frac{3}{2}(x^2 - y^2),$$

$$C_3(x^2 - y^2) = y^2 - z^2 = -\frac{1}{2}(3z^2 - r^2) - \frac{1}{2}(x^2 - y^2),$$

или в матричной форме, $C_3 \begin{pmatrix} |d_z^2\rangle \\ |d_{x^2-y^2}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & 3/2 \\ -1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |d_z^2\rangle \\ |d_{x^2-y^2}\rangle \end{pmatrix}$, где квадратная матрица есть матрица неприводимого представления E , соответствующая одному из вращений C_3 , ее характер $\chi = -1$. Для других вращений C_3 вид матрицы будет другой, но во всех случаях $\chi = -1$, так как все C_3 принадлежат к одному классу сопряженных элементов. При преобразованиях C_2 базисные функции $|d_z^2\rangle$ и $|d_{x^2-y^2}\rangle$ не меняются, т. е. $\chi = 2$, а при C_{2d} и C_4 только $|d_{x^2-y^2}\rangle = x^2 - y^2$ меняет знак, что дает $\chi = 0$. Таким образом, полученный набор характеров совпадает с приведенным в табл. 4.4 для двумерного неприводимого представления E группы O .

#4.5. Невырожденные (одномерные) представления групп симметрии обозначаются A или B , дважды вырожденные (двумерные) типы симметрии — E , трижды вырожденные (трехмерные) типы симметрии — T (иногда F), четырехмерные — G , пятимерные — H . Буквы A и B используются для того, чтобы различить невырожденные типы, симметричные и антисимметричные по отношению к главной оси — операции C_n . Индексы 1 и 2 у A и B означают симметричный или антисимметричный тип по отношению к плоскости σ_v , содержащей поворотную ось симметрии, к которой относятся обозначения A и B , или к оси вращения C_2' , перпендикулярной к главной оси симметрии. Типы, симметричные по отношению к операции инверсии I , выделяются символом g , а антисимметричные — символом u . Тип, симметричный по отношению к плоскости σ_h , перпендикулярной к поворотной оси симметрии, отмечается одним штрихом, а тип антисимметричный — двумя. В группе D_2 нет главной оси: три оси C_2 эквивалентны. Поэтому ее представления (одномерные) обозначаются A, B_1, B_2, B_3 . \boxtimes

Таблица 4.4

Характеры и базисные функции некоторых точечных групп

Группы и неприводимые представления			Классы сопряженных элементов и характеры представлений					Примеры базисов некоторых представлений		
C_i	C_2	C_s	E	I				C_i	C_2	C_s
			E	C_2						
			E	σ						
$A_g^{a)}$	A	A'	1	1				$R_x; R_y; R_z$	z	$x; y$
A_u	B	A''	1	-1				$x; y; z$	$x; y$	z
C_{4v}			E	$2C_4^{(z)}$	$C_2^{(z)}$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	C_{4v}		
D_4			E	$2C_4^{(z)}$	$C_2^{(z)}$	$2C_2'$	$2C_2''$		D_4	
D_{2d}			E	$2S_4^{(z)}$	$C_2^{(z)}$	$2C_2'$	$2\sigma_d$			D_{2d}
A_1	Γ_1		1	1	1	1	1	$z; x^2 + y^2$	z^2	$x^2 + y^2$
A_2	Γ_2		1	1	1	-1	-1	$xy(x^2 - y^2)$	$z; R_z$	R_z
B_1	Γ_3		1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$	$x^2 - y^2$	$x^2 - y^2$
B_2	Γ_4		1	-1	1	-1	1	xy	xy	$z; xy$
E	Γ_5		2	0	-2	0	0	$x, y; xz, yz$	x, y	x, y
O			E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_{2d}$	$6C_4$	O		
T_d			E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$		T_d	
A_1	Γ_1		1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	$x^2 + y^2 + z^2$	
A_2	Γ_2		1	1	1	-1	-1	xyz		
E	Γ_3		2	-1	2	0	0	$3z^2 - r^2, x^2 - y^2$	$ d_z\rangle, d_{x^2 - y^2}\rangle$	
T_1	Γ_4		3	0	-1	-1	1	x, y, z	R_x, R_y, R_z	
T_2	Γ_5		3	0	-1	1	-1	xy, yz, zx	$xy, yz, zx; x, y, z$	
Y			E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	Y		
A			1	1	1	1	1	$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$		
$T_1 (F_1)$			3	$\tau^b)$	$1 - \tau$	0	-1	R_x, R_y, R_z		
$T_2 (F_2)$			3	$1 - \tau$	τ	0	-1			
G			4	-1	-1	1	0			
H			5	0	0	-1	1	$3z^2 - r^2, x^2 - y^2, xy, xz, yz$		

^{a)} Одномерные и двумерные неприводимые представления обозначаются A и E , трехмерные — T (или F), четырехмерные — G , пятимерные — H . Одномерные неприводимые представления симметричных преобразований вращения C_n , когда их характер $\chi(C_n) = 1$, обозначаются буквой A , а несимметричные ($\chi(C_n) = -1$) — буквой B . При инверсии относительно центра симметрии симметричность или антисимметричность преобразования обозначаются индексами g и u .

^{b)} $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 = 1.618\dots$ — золотое сечение.

§ 4.8. Нарушение симметрии квантовой системы

Пусть конфигурационное пространство имеет n координат x_1, x_2, \dots, x_n , образующих n -мерный вектор состояния $x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$. Волновая функция $\psi(x)$ системы в стационарном состоянии удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\mathcal{H}(x)\psi(x) = \mathcal{E}\psi(x),$$

где \mathcal{E} — энергия системы — собственное значение гамильтониана \mathcal{H} .

При возмущении системы гамильтониан \mathcal{H} может быть представлен как сумма $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_q$, причем симметрия \mathcal{H}_q ниже симметрии \mathcal{H}_0 , т. е. группа симметрии \mathcal{H}_q является подгруппой группы \mathcal{H}_0 — гамильтониана в отсутствие возмущения. Возмущение \mathcal{H}_q нарушает симметрию.

Рассмотрим атомы, образующие кубическую кристаллическую решетку. Пусть результирующее поле, действующее на атом матрицы в узле, обладает симметрией группы O осей куба, которая имеет пять неприводимых представлений (табл. 4.5). Это соответствует одноэлектронному приближению, когда действие на электрон атома всех остальных электронов кристалла и “замороженных” в положениях равновесия ядер можно заменить электрическим полем, обладающим симметрией решетки.

Таблица 4.5

O			E	$8C_3$	$3C_4^2$	$6C_{2d} (= 6C_2')$	$6C_4$	Базисные функции неприводимых представлений
A_1	Γ_1	χ_{A_1}	1	1	1	1	1	$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$
A_2	Γ_2	χ_{A_2}	1	1	1	-1	-1	xyz
E	Γ_3	χ_E	2	-1	2	0	0	$3z^2 - r^2, x^2 - y^2$
T_1	Γ_4	χ_{T_1}	3	0	-1	-1	1	x, y, z
T_2	Γ_5	χ_{T_2}	3	0	-1	1	-1	xy, yz, zx

Все уровни электрона атома в узле кубического кристалла должны принадлежать к одному из пяти неприводимых представлений группы O . Таким образом, в поле симметрии O не могут существовать уровни энергии с кратностью вырождения, большей трех.

Что произойдет с вырожденным уровнем энергии \mathcal{E}_0 , соответствующим гамильтониану \mathcal{H}_0 , при “включении” возмущения \mathcal{H}_q ? Поскольку группа симметрии \mathcal{H}_q является подгруппой группы симметрии \mathcal{H}_0 , неприводимое представление уровня \mathcal{E}_0 , является приводимым представлением группы симметрии \mathcal{H}_q . Это приводимое представление можем разложить на неприводимые представления группы симметрии \mathcal{H}_q .

Если энергия возмущения \mathcal{H}_q много меньше разности электронных термов невозмущенного гамильтониана \mathcal{H}_0 , то можно сказать, на сколько уровней и какой кратности вырождения расщепится уровень \mathcal{E}_0 под действием \mathcal{H}_q . Однако ничего нельзя сказать ни о величине этого расщепле-

ния, ни о том, в какой последовательности расположены расщепленные уровни.

Пусть невозмущенная система с гамильтонианом \mathcal{H}_0 обладает группой симметрии O осей куба (см. табл. 4.5). Что произойдет с неприводимым представлением T_2 (трехкратно вырожденным уровнем T_2) при наложении поля \mathcal{H}_q с симметрией D_3 , если его ось C_3 совпадает с одной из осей C_3 группы O ? Можно видеть, что 6 элементов $E, 2(C_3, C_3^2), 3C_{2d} (= 3C_2')$ группы O образуют ее подгруппу D_3 . Ограничение $T_2|D_3$ представления T_2 на подгруппу D_3 является приводимым представлением (действительно, подгруппа D_3 не имеет неприводимых представлений размерности 3). Характер представления $T_2|D_3$ совпадает с ограничением характера χ_{T_2} на D_3 . Имеем $\chi_{T_2}(E) = 3, \chi_{T_2}(C_3) = 0, \chi_{T_2}(C_{2d}) = 1$ (для элементов $E, 8(C_3, C_3^2)$ и $6C_{2d} \equiv 6C_2'$), и поэтому разложение на неприводимые представления Γ_1, Γ_2 и Γ_3 группы D_3 по формуле (см. § 3.3) имеет вид:

$$T_2|D_3 = n_1\Gamma_1 + n_2\Gamma_2 + n_3\Gamma_3 = \Gamma_1 + \Gamma_3,$$

где $n_\alpha = \frac{1}{6}[\chi_{T_2}(E)\chi_\alpha(E)^* + 2\chi_{T_2}(C_3)\chi_\alpha(C_3)^* + 3\chi_{T_2}(C_{2d})\chi_\alpha(C_{2d})^*]$.

Таким образом, трехкратно вырожденный уровень T_2 под действием поля симметрии D_3 расщепляется на невырожденный уровень Γ_1 и двукратно вырожденный уровень Γ_3 . (Возмущение расщепляет энергетический уровень на два.)

§ 4.9. Применение группы вращений для определения расщепления уровней энергии примесного атома в кристалле

Наряду с конечными точечными группами существуют непрерывные точечные группы с бесконечным числом элементов. Например, группы *аксиальной* или *сферической* симметрии. Группа сферической симметрии \mathcal{R}_i состоит из бесконечного числа поворотов на произвольные углы вокруг любых осей, проходящих через неподвижную точку O , и отражений в любой плоскости, содержащей ту же точку O . Так как $\sigma_h C_2 = I$ — инверсия, то группа сферической симметрии состоит из произвольных вращений и композиции вращений с инверсией. Подгруппа сферической группы, состоящая только из всех вращений, называется группой *собственных вращений* \mathcal{R} .

Очевидно, что в группе вращений \mathcal{R} все оси являются эквивалентными и двухсторонними, поэтому каждый класс \mathcal{C} этой группы состоит из поворотов на заданный по абсолютной величине угол Φ . Классами группы \mathcal{R}_i являются классы \mathcal{C} группы \mathcal{R} и произведения $\mathcal{C}I$.

Для определения характеров непрерывной группы вращений \mathcal{R} рассмотрим решения уравнения Шредингера с гамильтонианом, инвариант-

ным относительно группы \mathcal{R} . Рассмотрим электрон в локализирующем поле сферической симметрии, для которого гамильтониан

$$\mathcal{H}(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + \mathcal{V}(r), \quad (1)$$

где потенциальная энергия электрона $\mathcal{V}(r) = \mathcal{V}(x, y, z)$ обладает сферической симметрией⁷⁾; $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

Волновые функции уравнения Шредингера $\mathcal{H}\psi_{nlm} = \mathcal{E}_{nl}\psi_{nlm}$ с гамильтонианом (1) в сферической системе координат имеют вид:

$$\psi_{nlm}(x, y, z) = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2)$$

где r, θ, φ — координаты электрона; n, l, m — главное, орбитальное и магнитное квантовые числа; R_{nl} — радиальная часть волновой функции; $Y_{lm} = P_{lm}(\cos\theta)\exp(im\varphi)$ — сферическая функция; $P_{lm}(\cos\theta)$ — присоединенный полином Лежандра; \mathcal{E}_{nl} — собственные значения энергии $(2l+1)$ -кратно вырождены по магнитному квантовому числу $m = -l, \dots, 0, \dots, l$.

Для определения неприводимого представления, соответствующего повороту вокруг любой оси на угол Φ , выберем в качестве оси поворота ось z , тогда (см. § 3.4)

$$\begin{aligned} \Phi\psi_{nlm} &= \psi_{nlm}(r, \theta, \Phi^{-1}\varphi) = R_{nl}(r)P_{lm}(\cos\theta)\exp[im(\varphi - \Phi)] = \\ &= \sum_{m'=-l}^l [D_l(\Phi)]_{m'm} \psi_{nlm'} = \sum_{m'=-l}^l [D_l(\Phi)]_{m'm} R_{nl}(r) P_{lm'}(\cos\theta) \exp(im'\varphi), \end{aligned} \quad (3)$$

где $D_l(\Phi)$ — матрица $(2l+1)$ -го ранга неприводимого представления, соответствующего вращению на угол Φ .

Сравнивая в цепи равенств (3) третье звено с пятым, получим

$$[D_l(\Phi)]_{m'm} = \delta_{m'm} \exp(-im'\Phi), \quad (4)$$

где $\delta_{m'm}$ — символ Кронекера.

Неприводимые представления непрерывной группы вращений характеризуются числом l (размерность представления равна $2l+1$). Таким образом, s -состояние ($l=0$), p -состояние ($l=1$), d -состояние ($l=2$) и т. д. являются неприводимыми представлениями сферической группы \mathcal{R} в пространстве состояний электрона в сферически-симметричном поле $\mathcal{V}(r)$. (Как число неприводимых представлений, так и число классов группы \mathcal{R} бесконечно.) Характер неприводимого представления D_l равен

$$\chi_l(\Phi) = \sum_{m=-l}^l [D_l(\Phi)]_{mm} = \sum_{m=-l}^l \exp(-im\Phi) = \frac{\sin\left((2l+1)\frac{\Phi}{2}\right)}{\sin\frac{\Phi}{2}}. \quad (5)$$

Если поместить в узел кристаллической решетки примесный атом, то сферическая симметрия поля, действующего на электрон в свободном атоме, снижается до симметрии кристалла. Такое положение симметрии поля должно вызывать расщепление вырожденных уровней энергии.

⁷⁾ Рассматриваем общий случай, когда $\mathcal{V}(r)$ не кулоновская потенциальная энергия.

Если поле сферической симметрии заменить полем более низкой симметрии, например, кубической O , то матрицы $D_l(R) = D_l$, где R — элемент группы O , осуществляют представление группы O размерности $(2l + 1)$. Максимальная размерность неприводимых представлений группы O равна трем, поэтому при $(2l + 1) > 3$ представление D_l должно быть приводимым. Так как неприводимым представлениям соответствуют разные уровни энергии атома (см. § 4.1), то, разлагая приводимое представление $D_l(R)$ на неприводимые представления группы O , определим тип расщепления уровней энергии с разными l в поле кубической симметрии O . (В Приложении Ж показано, как учесть спин электрона.)

Воспользовавшись выражением (5), определим характеры $\chi_l(\Phi)$ для классов группы O . Например, для $l = 1$ (p -состояние) имеем:

$$\chi_1(E) = \chi_1(O) = \lim_{\Phi \rightarrow 0} \left(\frac{\sin(3\Phi/2)}{\sin(\Phi/2)} \right) = 3,$$

$$\chi_1(C_3) = \chi_1(2\pi/3) = 0, \quad \chi_1(C_{2d}) = \chi_1(\pi) = -1, \quad \chi_1(C_4) = \chi_1(\pi/2) = 1.$$

В результате на основании (5) составляем табл. 4.6 для приводимых представлений D_l , соответствующих классам группы O .

Таблица 4.6

O			E	$8C_3$	$3C_4^2$	$6C_{2d} (= 6C_2')$	$6C_4$
Φ			0	$2\pi/3$	π	π	$\pi/2$
$l = 0$	D_0	χ_0	1	1	1	1	1
1	D_1	χ_1	3	0	-1	-1	1
2	D_2	χ_2	5	-1	1	1	-1
3	D_3	χ_3	7	1	-1	-1	-1
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

Пользуясь табл. 4.5 и 4.6, можно определить, какие неприводимые представления Γ_α кубической группы O содержатся в представлениях $D_l = \sum_\alpha n_\alpha \Gamma_\alpha$; $\chi_l(R) = \sum_\alpha n_\alpha \chi_\alpha(R)$; $n_\alpha = \frac{1}{24} \sum_R \chi_l(R) \chi_\alpha(R)^*$; $\alpha = 1, 5$. Для s -, p -, d - и f -состояний примесного атома в узле кубической решетки имеем:

$D_0 = A_1$ — невырожденный энергетический уровень s -состояния, конечно, не может расщепиться и переходит в единичное представление группы O ;

$D_1 = T_1$ — трехкратно вырожденный p -уровень не расщепляется в поле кубической симметрии;

$D_2 = E + T_2$ — пятикратно вырожденный d -уровень расщепляется, так как наибольшая размерность неприводимых представлений группы O равна трем; d -уровень расщепляется на два уровня: дву- и трехкратно вырожденный;

$D_3 = A_2 + T_1 + T_2$ — семикратно вырожденный f -уровень расщепляется на один невырожденный и два трижды вырожденных уровня.

Рассмотрим расщепление термов атома примеси замещения в кристалле кубической симметрии, обладающем центром инверсии I ; точечная группа $\mathbf{O}_h = \mathbf{O} \times C_i$. В этом случае действие оператора инверсии I на волновую функцию (2) дает: $I\psi(x) = \psi(-x) = \pm\psi(x)$, это непосредственно следует из того, что $I^2 = E$ и $\chi(I) = \pm 1$ (см. § 3.5 и табл. 4.7).

Таблица 4.7

C_i	E	I
Γ_1	1	1
Γ_2	1	-1

Таким образом, характер инверсии для четных состояний системы равен +1, а для нечетных -1. В первом случае волновую функцию (и соответствующее состояние) называют *четной*, а во втором — *нечетной*. Так как оператор I коммутирует с гамильтонианом \mathcal{H} , то четность волновой функции сохраняется во времени. Это положение получило название *закона сохранения четности*.

Представление D_l можно доопределить на несобственных вращениях двумя способами, полагая $D_l(I\Phi) = \pm D_l(\Phi)$ и называя их соответственно четными (+) и нечетными (-). Для характеров этих представлений получим аналогичное соотношение (табл. 4.8). Таким образом, группа \mathbf{O}_h имеет в 2 раза больше представлений, чем группа \mathbf{O} . Каждое представление группы \mathbf{O} дает два представления группы \mathbf{O}_h — четное и нечетное, следовательно, табл. 4.5 должна быть дополнена пятью классами: $IE = I$, $8IC_3$, $3IC_4^2$ и т. д. Значения характеров представлений на этих дополнительных классах либо совпадают с характерами табл. 4.5 (для четных состояний), либо имеют противоположные знаки.

Таблица 4.8

$\mathbf{O}_h = \mathbf{O} \times C_i$	Класс \mathcal{C} группы \mathbf{O} и \mathbf{O}_h	Класс $\mathcal{C}I$ группы \mathbf{O}_h
Четные представления	$\chi(\mathcal{C})$	$\chi(\mathcal{C})$
Нечетные представления	$\chi(\mathcal{C})$	$-\chi(\mathcal{C})$

Так как в табл. 4.7 представление Γ_1 соответствует четным, Γ_2 — нечетным состояниям, то характеры неприводимых представлений группы \mathbf{O}_h (включающей инверсию I) имеют вид, представленный в табл. 4.8, где $\chi(\mathcal{C})$ совпадает с табл. 4.5 для группы \mathbf{O} .

Определим какой вклад дают характеры двух классов \mathcal{C} и $\mathcal{C}I$ группы \mathbf{O}_h (табл. 4.8) в сумму при вычислении $n_\alpha = \frac{1}{g} \sum_R \chi_l(R) \chi_\alpha(R)^*$ — коэффициентов в разложении приводимого представления $D_l = \sum_\alpha n_\alpha \Gamma_\alpha$ на неприводимые представления Γ_α группы \mathbf{O} . Характеры второй строки табл. 4.8 в этой сумме сокращаются, а характеры первой строки дают одинаковые вклады, которые затем делятся на вдвое большее число g . В результате для n_α получается то же значение, что и для первой ячейки табл. 4.8, т. е. как и для группы \mathbf{O} .

§ 4.10. Правила отбора для электрических дипольных переходов в поле кубической симметрии

Согласно нерелятивистской квантовой механике матричный элемент $M_r \propto \int \psi_i^* \mathbf{r} \psi_j d^3\mathbf{r}$ определяет вероятность перехода между состояниями j и i системы для дипольного излучения (поглощения). Пусть функции, входящие под знак интеграла, являются базисами представлений Γ_i , Γ_r и Γ_j соответственно. Тогда интеграл $\int \psi_i^* \mathbf{r} \psi_j d^3\mathbf{r}$ отличен от нуля только в том случае, если в разложении прямого произведения $\Gamma_i^* \times \Gamma_r \times \Gamma_j$ на неприводимые представления содержится единичное представление $A_1 (= \Gamma_1)$.

Если неприводимые представления Γ_i и Γ_j различны, то прямое произведение $\Gamma_i \times \Gamma_j$ не содержит Γ_1 ; верно и обратное утверждение (см. § 4.6).

Радиус-вектор $\mathbf{r} = (x, y, z)$ в поле симметрии \mathbf{O} преобразуется по неприводимому представлению T_1 (см. табл. 4.5): $\mathbf{r}' = U\mathbf{r}$; $\chi_{T_1} = \text{Sp}U = 1 + 2 \cos \theta$, где $\theta = 0; 2\pi/3; \pi; \pi/2$. Таким образом, $\Gamma_r = T_1$.

Пользуясь тем, что для прямого (тензорного) произведения представлений $\Gamma_\gamma = \Gamma_\alpha \times \Gamma_\beta$ характер $\chi_\gamma(R) = \chi_\alpha(R)\chi_\beta(R)$ на произвольном элементе R группы, составим таблицу характеров (табл. 4.9) прямого произведения $\Gamma_r \times \Gamma_j = T_1 \times \Gamma_j$, где Γ_j — неприводимое представление группы \mathbf{O} .

Таблица 4.9

Характеры произведений неприводимых представлений группы \mathbf{O}

\mathbf{O}	E	$8(C_3; C_3^2)$	$3C_4^2$	$6C_{2d} (= 6C_2')$	$6C_4$
$T_1 \times A_1$	3	0	-1	-1	-1
$T_1 \times A_2$	3	0	-1	1	-1
$T_1 \times E$	6	0	-2	0	0
$T_1 \times T_1$	9	0	1	1	1
$T_1 \times T_2$	9	0	1	-1	-1

Разложим прямые произведения $T_1 \times \{A_1, A_2, E, T_1, T_2\}$ на неприводимые представления группы \mathbf{O} (по формуле $n_j = \frac{1}{g} \sum_R \chi(R) \chi_j(R)^*$ из § 3.3):

$$T_1 \times A_1 = T_1; \quad T_1 \times A_2 = T_2; \quad T_1 \times E = T_1 + T_2; \\ T_1 \times T_1 = A_1 + E + T_1 + T_2; \quad T_1 \times T_2 = A_2 + E + T_1 + T_2.$$

Отсюда следует, что для квантовой системы матричные элементы дипольного перехода $M_r \propto \int \psi_i^* \mathbf{r} \psi_j d^3\mathbf{r}$, где \mathbf{r} преобразуется по неприводимому представлению T_1 группы \mathbf{O} , отличны от нуля для переходов между состояниями i и j :

$$T_1 \rightleftharpoons A_1, E, T_1, T_2; \quad T_2 \rightleftharpoons A_2, E, T_1, T_2.$$

В то же время запрещены дипольные переходы между состояниями: $T_1 \rightleftharpoons A_2, T_2 \rightleftharpoons A_1, A_1 \rightleftharpoons A_2$, и $E \rightleftharpoons A_2$, так как для них $M_r = 0$.

ГЛАВА 5

СИММЕТРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛАХ

§ 5.1. Преобразования симметрии молекулы NH₃

Описание многих свойств молекул может быть получено на основе свойств симметрии как самих молекул (и составляющих их атомных структур), так и волновых функций электронов. Покажем это на примере молекулы аммиака, четыре атома которой находятся в вершинах неправильного тетраэдра, а группа симметрии C_{3v} (рис. 5.1, табл. 5.1).

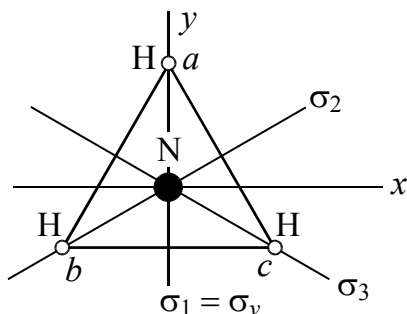


Рис. 5.1. Преобразования симметрии молекулы NH₃ (атом N расположен над плоскостью рисунка)

Таблица 5.1

Таблица умножения группы C_{3v}

C_{3v}	E	C^-	C^+	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C^-	C^+	σ_1	σ_2	σ_3
C^-	C^-	C^+	E	σ_2	σ_3	σ_1
C^+	C^+	E	C^-	σ_3	σ_1	σ_2
σ_1	σ_1	σ_3	σ_2	E	C^+	C^-
σ_2	σ_2	σ_1	σ_3	C^-	E	C^+
σ_3	σ_3	σ_2	σ_1	C^+	C^-	E

Преобразования симметрии. Если рассматривать и атом N, расположенный на оси z , перпендикулярной к плоскости рис. 5.1, то существует только шесть преобразований, совмещающих “треугольник” атомов водорода в молекуле NH₃ с самим собой: одно тождественное преобразование (которое принято обозначать символом E), переводящее каждую точку саму в себя; два вращения вокруг оси z : одно — на угол $2\pi/3$ по часовой стрелке (обозначается $C^- \equiv C_3^{(z)}$), другое — на такой же угол против часовой стрелки ($C^+ \equiv C_3^2$); три отражения (σ_1, σ_2 и σ_3) относительно вертикальных плоскостей, проходящих через вершины правильного треугольника (атомы водорода) и ось z . В табл. 5.1 произведение $X_1 X_2$ — элемента $\{X_1\}$ первого столбца на элемент $\{X_2\}$ первой строки — находится в строке правее элемента X_1 в столбце под элементом X_2 . Группа C_{3v} изоморфна группе симметрии D_3 правильного треугольника (см. § 1.2).

Представления группы. Группа C_{3v} действует в трехмерном пространстве x, y, z , и это представление является прямой суммой единичного одномерного представления в прямой z (обозначим его Γ_1) и двумерного неприводимого представления в плоскости xy (обозначим его Γ_3). Рассмотрим преобразования симметрии для точки (x, y) плоскости xy и получим матрицы соответствующих преобразований. Для тождественного преобразования имеем:

$$E \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Для зеркального отражения σ_1 , переводящего точку (x, y) в точку $(-x, y)$:

$$\sigma_1 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Матрицы поворотов C^- и C^+ точки (x, y) плоскости вокруг начала координат на угол θ имеют вид (см. § 3.6 и Приложение В):

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где $\theta < 0$ соответствует вращению (треугольника из атомов водорода) по часовой стрелке, $\theta > 0$ — против часовой стрелки. При $\theta = \mp 2\pi/3$ имеем:

$$C^\mp \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \Gamma(C^\mp) \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \mp \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Для нахождения матриц, соответствующих преобразованиям σ_2 и σ_3 , можно воспользоваться уравнениями $\sigma_1 C^- = \sigma_3$ и $\sigma_1 C^+ = \sigma_2$.

Приведенные в табл. 5.2 матрицы удовлетворяют правилам умножения, указанным в табл. 5.1. Координаты (x, y) изменяются в соответствии с матрицами представления Γ_3 , поэтому функции x и y , при помощи которых были определены эти матрицы, называют базисом представления Γ_3 . Базисами представлений Γ_1 , Γ_2 являются соответственно функция z и аксиальный вектор R_z (вращение вокруг оси z).

Отметим, что молекула NH₃ (равносторонний треугольник из атомов водорода с атомом азота над ним) относится к “нежесткому” типу молекул. Атом азота в молекуле аммиака колеблется около положения равно-

Таблица 5.2

Неприводимые представления, их характеры и базисы группы C_{3v}

C_{3v}	E	$C^- \equiv C_3$	$C^+ \equiv C_3^2$	σ_1	σ_2	σ_3
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v (= \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$	Примеры базисов		
Γ_1	A_1	1	1	z	z^2	$x^2 + y^2$
Γ_2	A_2	1	-1	R_z		
Γ_3	E	2	0	x, y	R_x, R_y	$x^2 - y^2, xy$
						xz, yz

веса с частотой порядка $3 \cdot 10^{13}$ Гц. Изредка атом N туннелирует через “плоскость” из трех атомов H и оказывается под ней. Такие инверсионные переходы в лазере на аммиаке происходят с частотой 23.87 ГГц.

§ 5.2. Базисные функции неприводимых представлений. Метод молекулярных орбиталей

При описании электронных состояний молекулы необходимо учитывать симметрию конфигурации ядер (ионных остовов), которая определяет симметрию электронных волновых функций. Обычно полная электронная волновая функция молекулы выражается через молекулярные орбитали, каждая из которых является линейной комбинацией атомных орбиталей. При заполнении молекулярных орбиталей электронами должен соблюдаться принцип Паули, и это обстоятельство определяет электронную конфигурацию молекулы. Волновые функции электронной конфигурации составляют базис неприводимого представления группы симметрии молекулы, в то время как сами молекулярные орбитали могут и не составлять такой базис. Каждому неприводимому представлению соответствует уровень электронной энергии.

Пусть молекула включает три атома водорода, расположенные в вершинах a , b , c правильного треугольника (это может быть молекула, отличная от NH_3 , но с симметрией C_{3v}). Функции ψ_a , ψ_b , ψ_c , описывающие $|1s\rangle$ -орбитали атомов водорода (рис. 5.1), не образуют базис неприводимого представления точечной группы C_{3v} .

Покажем, как из них получается базис (приводимого) представления Γ (см. § 3.4). Для этого рассмотрим систему матриц, соответствующих преобразованиям E , C^- и σ_1 , представителям классов сопряженных элементов группы C_{3v} :

$$E \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \end{pmatrix},$$

$$C^- \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_c \\ \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix}, \quad \sigma_1 \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_c \\ \psi_b \end{pmatrix}.$$

Вычислим характер χ этого представления; суммы диагональных элементов выписанных выше матриц: $\chi(E) = 3$, $\chi(C^-) = 0$ и $\chi(\sigma_1) = 1$. Поскольку χ принимает постоянное значение на классах сопряженных элементов, это дает характер представления Γ (см. § 3.3, табл. 5.3).

Таблица 5.3

C_{3v}	E	$2C_3 (= C^-, C^+)$	$3\sigma_v (= \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$
$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_3$ ($\Gamma = A_1 + E$)	3	0	1

Для определения соответствующей молекулярной орбитали необходимо найти линейные комбинации функций ψ_a, ψ_b, ψ_c , составляющих базисы неприводимых представлений (см. § 3.5).

Выделим из имеющегося набора базисных функций ψ_a, ψ_b, ψ_c приводимого представления Γ производящую функцию $\psi = \psi_a$ (или ψ_b, ψ_c). Согласно формуле (3.5.11), базисная функция неприводимого представления Γ_i группы C_{3v} имеет вид (нормировочные коэффициенты опущены):

$$\Psi_i = \sum_{R \in C_{3v}} \chi_i(R) R \psi,$$

где $i = 1, 2, 3$ — номер неприводимого представления.

Для неприводимого представления A_1 получаем:

$$\Psi_{A_1} = \sum_R \chi_{A_1}(R) R \psi_a = 2(\psi_a + \psi_b + \psi_c).$$

Аналогичные уравнения можно записать и при использовании в качестве производящей функции ψ_b или ψ_c . Следовательно, нормированная базисная функция для представления A_1 имеет вид⁸⁾

$$\Psi_{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_a + \psi_b + \psi_c).$$

Для представления A_2 базисная функция

$$\Psi_{A_2} = \sum_R \chi_{A_2}(R) R \psi_a = 0,$$

т. е. производящая функция ψ_a (а также ψ_b и ψ_c) не может породить базис A_2 .

Формулу $\Psi_i = \sum_R \chi_i(R) R \psi$ можно использовать и для построения базисных функций двумерных неприводимых представлений (вырожденные представления). В этом случае следует также выбрать линейно-независимые начальные базисные функции Ψ_i , число которых должно быть больше степени вырождения, равной размерности неприводимого представления.

Для двумерного представления E группы C_{3v} имеем:

$$\Psi_E(a) = \sum_R \chi_E(R) R \psi_a = 2\psi_a - \psi_b - \psi_c,$$

$$\Psi_E(b) = \sum_R \chi_E(R) R \psi_b = 2\psi_b - \psi_c - \psi_a,$$

$$\Psi_E(c) = \sum_R \chi_E(R) R \psi_c = 2\psi_c - \psi_a - \psi_b.$$

⁸⁾ Нормировочный множитель вычислен без учета перекрывания атомных волновых функций ψ_a, ψ_b и ψ_c , т. е. при $\int \psi_a^* \psi_b d^3 \mathbf{r} = \int \psi_a^* \psi_c d^3 \mathbf{r} = \int \psi_b^* \psi_c d^3 \mathbf{r} = 0$.

Сумма функций $\Psi_E(a)$, $\Psi_E(b)$, $\Psi_E(c)$ равна нулю, и, следовательно, они являются линейно зависимыми. Выберем из трех функций две (каждую нормируем порознь):

$$\Psi_{1,E} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\psi_a - \psi_b - \psi_c), \quad \Phi_{2,E} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\psi_b - \psi_c - \psi_a).$$

Согласно процедуре Грамма–Шмидта, условие ортогональности $\Psi_{1,E}$ и $\Psi_{2,E} = (\Phi_{2,E} + \gamma \Psi_{1,E})$ имеет вид

$$\int \Psi_{1,E} \Psi_{2,E} d^3\mathbf{r} = \int \Psi_{1,E} \Phi_{2,E} d^3\mathbf{r} + \gamma \int \Psi_{1,E} \Psi_{1,E} d^3\mathbf{r} = 0;$$

$$\gamma = - \int \Psi_{1,E} \Phi_{2,E} d^3\mathbf{r} = - \frac{1}{6} \int (\psi_c^2 - 2\psi_a^2 - 2\psi_b^2) d^3\mathbf{r} = + \frac{1}{2}.$$

Так что, нормируя

$$\Psi_{2,E} = \Phi_{2,E} + \frac{1}{2} \Psi_{1,E} = \frac{3}{\sqrt{6}}(\psi_b - \psi_c),$$

получим $\Psi_{2,E} = (\psi_b - \psi_c)/\sqrt{2}$.

Итак, базис неприводимого представления E — две нормированные функции:

$$\Psi_{1,E} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\psi_a - \psi_b - \psi_c), \quad \Psi_{2,E} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_b - \psi_c).$$

Две функции $\Psi_{1,E} = |1, E\rangle$ и $\Psi_{2,E} = |2, E\rangle$ независимы, ортогональны и являются базисными для двумерного представления E группы C_{3v} . Коэффициенты, отмеченные у вершин треугольников на рис. 5.2, обозначают вклад волновых функций ψ_a , ψ_b , ψ_c атомов Н в функции $|1, E\rangle$ и $|2, E\rangle$ молекулы NH_3 . Видно, что вращение на угол $2\pi/3$ переводит каждую из функций $|1, E\rangle$ и $|2, E\rangle$ в их линейную комбинацию.

Обычно если функции являются базисами неприводимых представле-

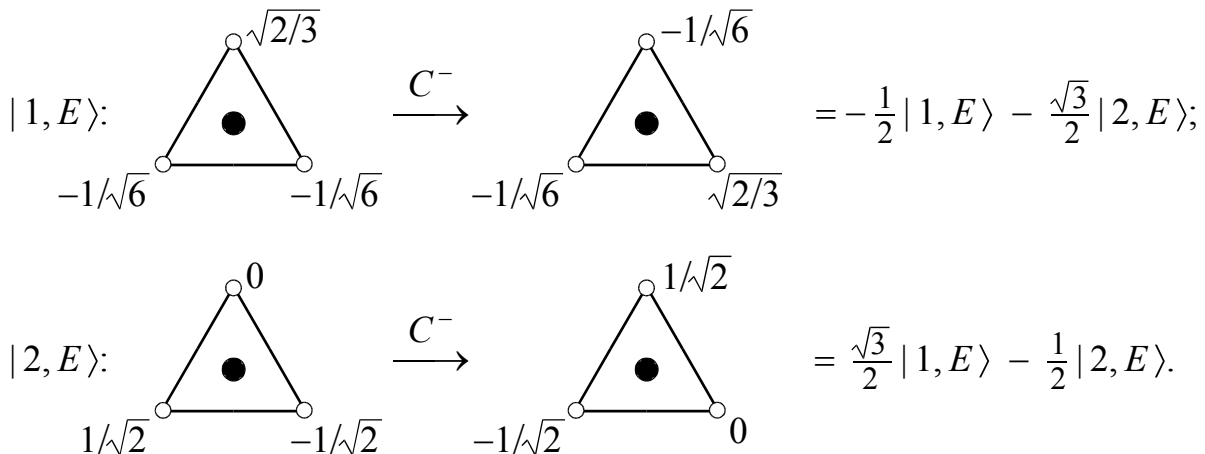


Рис. 5.2. Действие операции поворота C^- на функции $|1, E\rangle \equiv \Psi_{1,E}$ и $|2, E\rangle \equiv \Psi_{2,E}$, образующие базис двумерного представления E группы C_{3v}

ний, их произведение является базисом приводимого представления. Такое представление можно разложить на неприводимые (см. § 4.5). В первом столбце табл. 5.4 даны произведения представлений, далее — характеры, а в последнем — разложения этих произведений на неприводимые представления. Полностью симметричное представление A_1 содержится в произведении одинаковых неприводимых представлений.

Таблица 5.4

Характеры и разложение произведений неприводимых представлений C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3 (= C_3, C_3^2)$	$3\sigma_v (= \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$	Разложение
$A_1 \times A_1, A_2 \times A_2$	1	1	1	A_1
$E \times E$	4	1	0	$E + A_1 + A_2$
$A_1 \times A_2$	1	1	1	A_2
$A_1 \times E, A_2 \times E$	2	-1	0	E

Схема построения базисной функции представления A_2 группы C_{3v} из $|p_{1x}\rangle$ -состояния атома Н показана на рис. 5.3.

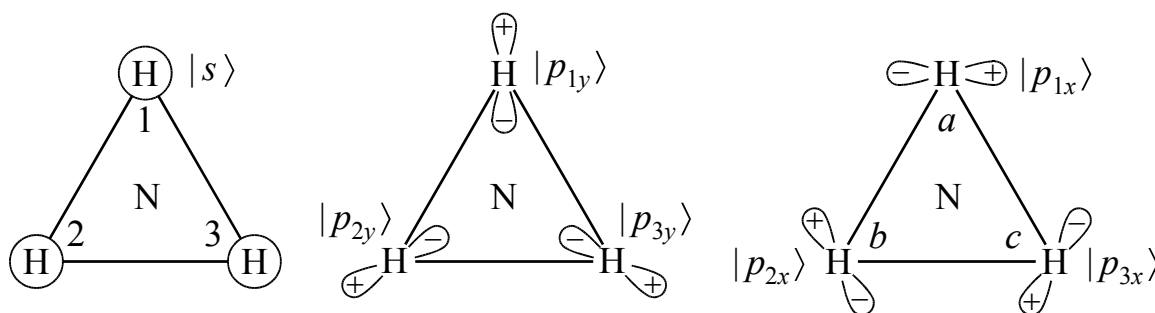


Рис. 5.3. Схематическое изображение базисных волновых функций молекулы NH_3 , преобразующихся по одномерным неприводимым представлениям A_1 и A_2 группы равностороннего треугольника (см. табл. 5.5). Знаки “плюс” и “минус” определяют знак волновой функции в соответствующем “лепестке” p -состояния

Функция Ψ_{A_1} является линейной комбинацией s -состояний всех трех атомов водорода, Ψ'_{A_1} и Ψ_{A_2} — линейные комбинации p -состояний. Функции Ψ_{A_1} и $\Psi'_{A_1} = (|p_{1y}\rangle + |p_{2y}\rangle + |p_{3y}\rangle)/\sqrt{3}$ преобразуются по неприводимому представлению A_1 группы C_{3v} . Функция $\Psi_{A_2} = (|p_{1x}\rangle + |p_{2x}\rangle + |p_{3x}\rangle)/\sqrt{3}$ преобразуется по представлению A_2 (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Действие элементов группы C_{3v} на производящую функцию $|p_{1x}\rangle$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Базисная функция представления A_2
A_2	1	1	-1	
$ p_{1x}\rangle$	$ p_{1x}\rangle$	$ p_{2x}\rangle, p_{3x}\rangle$	$- p_{1x}\rangle, - p_{3x}\rangle, - p_{2x}\rangle$	$\Psi_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{3}}(p_{1x}\rangle + p_{2x}\rangle + p_{3x}\rangle)$

#5.1. Возможно, конечно, что у квантовой системы есть собственные вырожденные уровни энергии, объединяющие ее состояния с различной

симметрией. Такое вырождение определяется конкретным видом описывающего систему гамильтониана, а не его симметрией, и называется *случайным* вырождением. Следует ожидать, что случайное вырождение снимается любым возмущением гамильтониана, даже если оно сохраняет первоначальную симметрию. Понятия случайного вырождения и вырождения, обусловленного симметрией, проиллюстрируем на примере собственных состояний свободного атома Н. В простейшей теории атома водорода $2s$ - и $2p$ -состояния вырождены, и эти четыре состояния можно взять в качестве базиса представления группы симметрии атома Н, группы \mathcal{R}_i всех вращений и всех отражений. Такое представление, однако, оказывается приводимым. Действительно, в данном случае при вращениях и отражениях три p -состояния линейно преобразуются друг через друга, а s -состояние не изменяется. Если изменить кулоновский потенциал, сохраняя его сферическую симметрию, то это приведет к разделению энергии s -состояния и энергии p -состояний (такое отклонение потенциала от кулоновского закона $1/r$ имеется, например, внутри ядра). Если ничего не известно о потенциале, кроме того, что он сферически симметричен, то можно утверждать, что p -состояния вырождены, но нечего сказать об энергии s -состояния. (Схема учета спина электрона дана в Приложениях Б и Ж.) ☒

§ 5.3. Теория направленных валентностей. sp^3 -Гибридизация в молекуле CH_4

Для оценки расположения в пространстве и прочности ковалентных химических связей Л. Полинг предложил два постулата.

1. Химическая связь образуется двумя электронами с антипараллельными, спаренными спинами в направлении максимального перекрытия волновых функций; при этом перекрытие считается мерой прочности связей.

2. Максимальное перекрытие достигается в направлении, если это возможно, максимумов волновых функций.

В качестве примера применения этих постулатов рассмотрим расположение химических связей в молекуле аммиака NH_3 . Свободный атом азота имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^3$. В молекуле аммиака атом N образует связи с тремя атомами Н, каждый из которых находится в $|1s\rangle$ -состоянии. Для определения направления связей атома N с атомами Н возьмем линейные комбинации его одноэлектронных волновых функций (атомных орбиталей), имеющих максимальные значения в направлении осей декартовых координат (см. § 4.7):

$$\left. \begin{array}{l} \Psi_{211} \\ \Psi_{210} \\ \Psi_{21,-1} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} |2p_x\rangle \propto x, \\ |2p_y\rangle \propto y, \\ |2p_z\rangle \propto z. \end{array} \right.$$

Следовательно, в первом приближении ковалентные химические связи в молекуле аммиака следует ожидать направленными под углом 90° (эксперимент дает угол $\approx 108^\circ$).

Рассмотрим химические связи в молекуле CH_4 . Атом углерода в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$, но в молекуле метана он образует четыре связи и, следовательно, находится в состоянии с конфигурацией $1s^2 2s 2p^3$. В связях с атомами Н участвуют $|2s\rangle$ -, $|2p_x\rangle$ -, $|2p_y\rangle$ -, $|2p_z\rangle$ -функции атома С. Однако опыт показывает, что в молекуле CH_4 все связи эквивалентны. Из $|2s\rangle$ -, $|2p_x\rangle$ -, $|2p_y\rangle$ -, $|2p_z\rangle$ -функций можно образовать эквивалентные линейные комбинации, дающие более прочные связи (соответствующие функции обладают бóльшим максимальным значением). Оценим прочность связей, образованных $|2s\rangle$ -, $|2p_x\rangle$ -, $|2p_y\rangle$ - и $|2p_z\rangle$ -функциями (§ 4.7):

$$\begin{aligned} |2s\rangle &= R_s(r), \\ |2p_x\rangle &= R_p(r) \cos \varphi \cdot \sin \theta \propto x, \\ |2p_y\rangle &= R_p(r) \sin \varphi \cdot \sin \theta \propto y, \\ |2p_z\rangle &= R_p(r) \cos \theta \propto z. \end{aligned} \quad (1)$$

Максимальные значения функций (1) на расстоянии $r_b = 1.268 a_B$ от атома углерода, когда $R_{20}(r_b) = R_{21}(r_b)$ (при этом $R_p(r_b) = \sqrt{3} R_s(r_b)$), равны соответственно:

$$\begin{aligned} |2s\rangle_m &= 1 \text{ (в любом направлении); } |2p_x\rangle_m = \sqrt{3} \text{ (по оси } x\text{);} \\ |2p_y\rangle_m &= \sqrt{3} \text{ (по оси } y\text{); } |2p_z\rangle_m = \sqrt{3} \text{ (по оси } z\text{).} \end{aligned} \quad (2)$$

Из (2) видно, что связь, образованная каждой из $|2p_{x,y,z}\rangle$ -функций, в $\sqrt{3}$ раз прочнее связи, образованной $|2s\rangle$ -функцией.

Из функций (1) построим ортонормированные линейные комбинации $|s\rangle$ - и $|p\rangle$ -орбиталей

$$\Psi_i = a_i |2s\rangle + b_i |2p_x\rangle + c_i |2p_y\rangle + d_i |2p_z\rangle, \quad (3)$$

где индекс $i = \overline{1, 4}$; максимальное значение $\Psi_{im} > \sqrt{3}$.

Поскольку функции Ψ_i должны быть эквивалентными, а $|2s\rangle$ — сферически симметричная функция, то $a_1 = a_2 = a_3 = a_4$ и $\sum_{i=1}^4 a_i^2 = 1$.

Направим ось x вдоль одного из максимумов Ψ_1 , тогда из (3) имеем:

$$\Psi_1 = a_1 |2s\rangle + b_1 |2p_x\rangle. \quad (4)$$

Используя условие нормировки $a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1$ и соотношения (2), для максимального значения волновой функции получим

$$\Psi_{1m} = a_1 + \sqrt{3(1 - a_1^2)}. \quad (5)$$

Экстремум в зависимости Ψ_{1m} от параметра a_1 , т. е. $d\Psi_{1m}/da_1 = 0$ с учетом (5) дает $a_1 = 1/2$; $b_1 = \sqrt{1 - a_1^2} = \sqrt{3}/2$. Тогда функция (4) имеет вид

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} |2s\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |2p_x\rangle; \quad \Psi_{1m} = \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{3} = 2. \quad (6)$$

Итак, связь, образованная функцией Ψ_1 , более прочна, чем связь, образованная $|2p_x\rangle$ -, $|2p_y\rangle$ -, $|2p_z\rangle$ -функциями, так как $\Psi_{1m} > \sqrt{3}$.

Используя соотношение (1), можно построить функцию (6) в полярных координатах. Тогда сечение плоскостью xu одной из поверхностей равных значений этой функции будет иметь вид улитки Паскаля (рис. 5.4, а).

Функцию Ψ_2 ищем в виде (поскольку два неколлинеарных “вектора” $|2p_x\rangle$ и $|2p_y\rangle$ однозначно определяют единственную плоскость):

$$\Psi_2 = a_2 |2s\rangle + b_2 |2p_x\rangle + c_2 |2p_y\rangle. \quad (7)$$

Из условия нормировки и ортогональности ($\int \Psi_1 \Psi_2 d^3r = 0$) волновых функций Ψ_1 и Ψ_2 определяем максимальное значение

$$\begin{aligned} \Psi_{2m} &= a_2(1 - \cos \varphi) + \sqrt{3 - 4a_2^2} \sin \varphi, \\ b_2 &= -a_2/\sqrt{3}, \quad c_2 = \sqrt{1 - 4a_2^2/3}. \end{aligned} \quad (8)$$

В выражении (8) два неизвестных параметра — a_2 и φ . Решая систему

$$\partial\Psi_{2m}/\partial a_2 = 0; \quad \partial\Psi_{2m}/\partial \varphi = 0,$$

получим $a_2 = 1/2$, $b_2 = -1/(2\sqrt{3})$, $c_2 = \sqrt{2/3}$, $\cos \varphi = -1/3$.

Тогда функция (7) будет равна

$$\Psi_2 = \frac{1}{2} |2s\rangle - \frac{1}{2\sqrt{3}} |2p_x\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |2p_y\rangle; \quad \Psi_{2m} = 2. \quad (9)$$

Направление максимального значения функции Ψ_{2m} составляет с осью x угол $\varphi = 109^\circ 28'$, причем $\cos \varphi = -1/3$, $\sin \varphi = 2\sqrt{2}/3$. Угол $109^\circ 28'$ называется тетраэдрическим, так как его образуют прямые, соединяющие центр тетраэдра с вершинами. Сечение плоскостью xu поверхности рав-

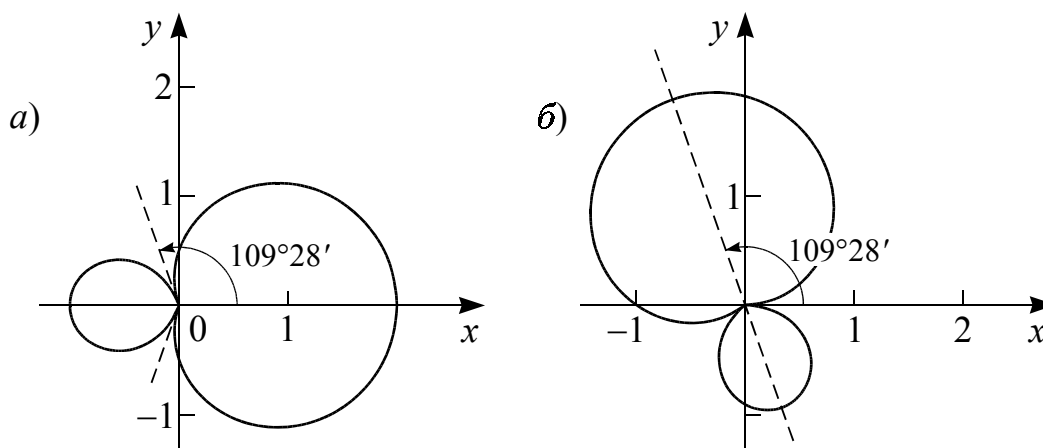


Рис. 5.4. Сечение поверхности равных значений функции Ψ_1 (а) и Ψ_2 (б) плоскостью xu

ных значений функции Ψ_2 изображено на рис. 5.4, б.

Аналогичным способом можно найти

$$\begin{aligned}\Psi_3 &= \frac{1}{2} |2s\rangle - \frac{1}{2\sqrt{3}} |2p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_y\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} |2p_z\rangle, \\ \Psi_4 &= \frac{1}{2} |2s\rangle - \frac{1}{2\sqrt{3}} |2p_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_y\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} |2p_z\rangle.\end{aligned}\quad (10)$$

Из (10) следует, что направления максимальных значений $\Psi_{3m} = \Psi_{4m} = 2$ составляют между собой и с функциями Ψ_{1m} и Ψ_{2m} углы $109^\circ 28'$.

Найденные гибридные функции Ψ_i , где $i = 1, 2, 3, 4$, называются гибридными тетраэдрическими функциями (формулы (6), (9), (10)), их максимальные значения находятся в направлении из центра к вершинам тетраэдра. Коэффициенты a_i , b_i , c_i и d_i в формуле (3), естественно, зависят от выбора системы координат. Можно выбрать координатную систему таким образом, что функции Ψ_i приобретают вид:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{2} (|2s\rangle + |2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle), \\ \Psi_2 &= \frac{1}{2} (|2s\rangle + |2p_x\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle), \\ \Psi_3 &= \frac{1}{2} (|2s\rangle - |2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle), \\ \Psi_4 &= \frac{1}{2} (|2s\rangle - |2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle).\end{aligned}\quad (11)$$

Функции (11) ортонормированы, их максимумы находятся в направлении вершин тетраэдра, вписанного в куб, и составляют между собой тетраэдрические углы (рис. 5.5). Они описывают эквивалентные химические связи и называются sp^3 -тетраэдрическими гибридными функциями. Их максимальные значения равны двум и направлены к четырем вершинам куба.

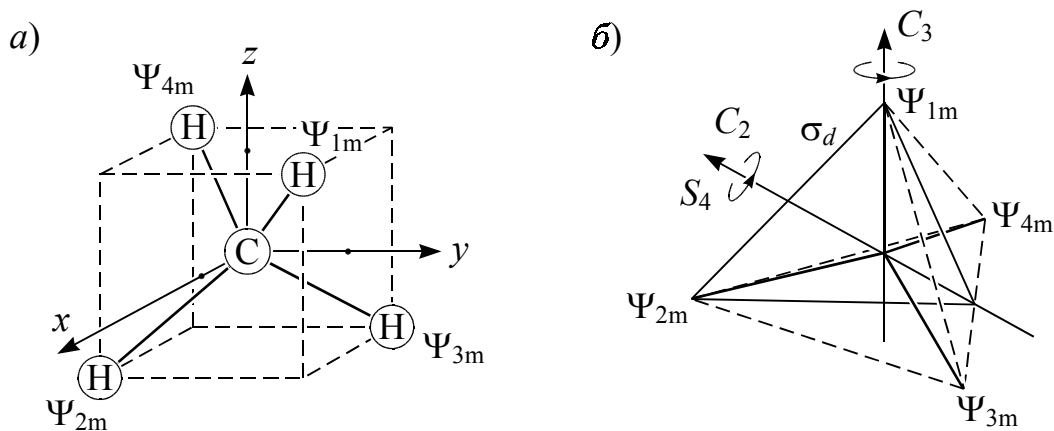


Рис. 5.5. а) Направления максимальных значений функций Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 , Ψ_4 для молекулы метана; б) расположение sp^3 -гибридных орбиталей в пространстве и некоторые преобразования группы T_d

§ 5.4. Рассмотрение sp^3 -гибридизации с помощью теории групп

Пусть дана система из четырех волновых функций, связанных с вершинами тетраэдра, как это было описано выше, и преобразующихся друг в друга при операциях симметрии группы тетраэдра T_d (рис. 5.5, б). Найдем, из каких атомных функций может быть составлена такая система функций. Рассмотрим неприводимые представления группы симметрии T_d и определим характер χ_Ψ представления Γ_Ψ , по которому преобразуется набор функций $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ (рис. 5.5).

Из табл. 5.6 можно получить (см. § 3.3) разложение $\Gamma_\Psi = A_1 + T_2$. Поскольку базисной функцией представления A_1 является $|2s\rangle$, а представление T_2 имеет базис $|2p_x\rangle, |2p_y\rangle, |2p_z\rangle$, то система тетрагональных, эквивалентных sp^3 -гибридных орбиталей может быть получена из $|2s\rangle$ -, $|2p_x\rangle$ -, $|2p_y\rangle$ -, $|2p_z\rangle$ -орбиталей.

Таблица 5.6

Орбитали и представления группы тетраэдра T_d

Орбитали	T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	Базис
$ 2s\rangle$	$\Gamma_1 \quad A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
	$\Gamma_2 \quad A_2$	1	1	1	-1	-1	
	$\Gamma_3 \quad E$	2	-1	2	0	0	
	$\Gamma_4 \quad T_1$	3	0	-1	-1	1	
$ 2p_x\rangle, 2p_y\rangle, 2p_z\rangle$	$\Gamma_5 \quad T_2$	3	0	-1	1	-1	R_x, R_y, R_z
	Γ_Ψ	4	1	0	2	0	x, y, z

#5.2. Рассмотрим, какие гибридные волновые функции можно составить из одной $|2s\rangle$ и двух $2p$ -функций (например, $|2p_x\rangle$ и $|2p_y\rangle$). Такие функции называются sp^2 -гибридными функциями. Будем их искать в виде

$$\Psi_j = a_j|2s\rangle + b_j|2p_x\rangle + c_j|2p_y\rangle.$$

Поскольку функции должны быть эквивалентными, а $|2s\rangle$ — сферически симметричная функция, то будут выполняться следующие соотношения:

$$a_1 = a_2 = a_3, \quad a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1, \quad a_j^2 + b_j^2 + c_j^2 = 1; \quad j = 1, 2, 3.$$

Отсюда $a_1 = a_2 = a_3 = 1/\sqrt{3}$. Совмещая ось x с направлением максимума функции Ψ_1 , получим

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_x\rangle.$$

Используя условия ортонормированности, получим выражения для остальных двух функций

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|2p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_y\rangle, \quad \Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|2p_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_y\rangle.$$

Направления максимальных значений функций (мера прочности связи) $\Psi_{1m} = \Psi_{2m} = \Psi_{3m} = 1/\sqrt{3} + \sqrt{2} \approx 1.998$ составляют между собой углы $2\pi/3 = 120^\circ$. Таким образом, химическая связь, образованная sp^2 -гибридными функциями, в плоскости графитового слоя чуть менее прочна, чем sp^3 -связь в монокристалле алмаза. ☒

#5.3. Химические связи, образованные в направлении максимума волновой функции, называются σ -связями. Эти связи (соответствующие волновые функции) симметричны относительно поворота на любой угол вокруг направления связи. Химические связи, образованные перекрыванием волновой функции в направлении, перпендикулярном максимальному значению, называются π -связями. Эти связи антисимметричны (угловая часть волновой функции меняет знак) относительно поворота на угол π вокруг направления связи. Например, в графитовом слое каждый атом углерода имеет трех соседей и образует гибридные sp^2 -функции, направленные под углом $2\pi/3$ друг к другу. Оставшиеся $|2p_z\rangle$ -функции, “лепестки” которых перпендикулярны к плоскости sp^2 -функций, образуют π -связь. ☒

#5.4. Почему скользит графит? Ранее считалось (по У. Л. Брэггу), что графит скользит наподобие колоды карт из-за того, что атомы углерода связаны внутри графитового слоя сильной σ -связью (длина химической связи 0.142 нм), а графитовые слои связаны между собой слабой π -связью (0.344 нм). Столь простую модель трения пришлось исправить и уточнить на основании экспериментальных фактов, состоящих в том, что в вакууме или при высокой температуре фрикционные свойства графита хуже, чем у железа. Оказалось, что слои графита скользят по примесным атомам (молекулам), абсорбированным между графитовыми плоскостями в приповерхностной области. Контактный зазор между двумя плоскостями графита можно рассматривать как двумерную нанощель с подвижными стенками (графитовыми плоскостями). Механическая нагрузка стремится сблизить стенки щели, но находящиеся в щели примесные молекулы пытаются раздвинуть стенки, обеспечивая механическое равновесие на контакте трущихся поверхностей. Итак, только присутствие в атмосфере молекул, склонных к абсорбции графитом, делает его вполне пригодным смазочным веществом. ☒

#5.5. Ныне “атомные подшипники” используются при получении плоского оконного стекла (температура стеклования $\approx 600^\circ\text{C}$). Жидкое стекло выливают на расплав олова (температура плавления 232°C , температура кипения 2430°C) и после затвердевания лист стекла стягивают с поверхности расплава. Ранее плоское стекло формировали путем прокатывания вязкой стеклянной массы между двумя полыми стальными цилиндрами, через которые пропускали воду для охлаждения. ☒

ГЛАВА 6

ТРАНСЛЯЦИОННАЯ СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

§ 6.1. Группы (решетки) Браве и сингонии

Идеальный кристалл построен из идентичных совокупностей атомов, расположенных строго определенным образом друг относительно друга. Кристалл определяет пространственную решетку точек вида $\mathbf{a}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — линейно независимые векторы основных трансляций; n_1, n_2, n_3 — целые числа. В отличие от рассматривавшихся ранее молекулярных систем, кристалл бесконечен в пространстве, и его группа симметрии бесконечна. Параллелепипед, построенный на векторах $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, называют *элементарной ячейкой* кристалла (рис. 6.1). Порождающие решетку векторы $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ определены с точностью до линейного преобразования с целочисленной обратимой матрицей.

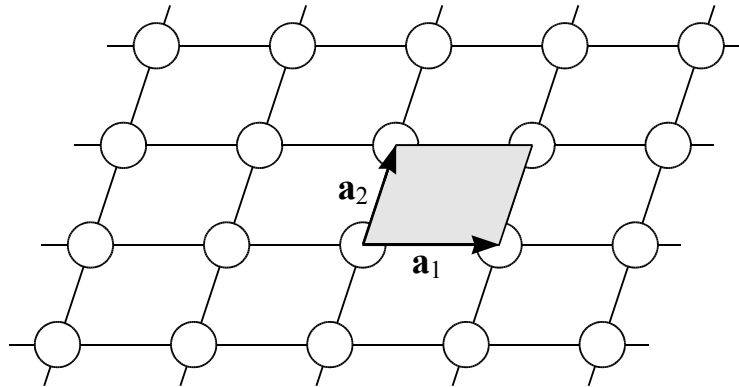


Рис. 6.1. Фрагмент простой двумерной кристаллической решетки; элементарная ячейка затенена

Множество векторов решетки $\mathbf{a}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{a}$, соответствующих целочисленным значениям n_1, n_2, n_3 , образует группу, если в качестве закона их композиции принять геометрическое сложение векторов \mathbf{a} . Единичный элемент группы $E = \mathbf{a}_n = 0$. Элемент, обратный \mathbf{a}_n , равен $-\mathbf{a}_n$. Эта группа \mathcal{T} называется группой трансляций. Группа \mathcal{T} является абелевой, так что каждый элемент \mathbf{a}_n является классом группы.

Кристаллические решетки могут иметь не только трансляционные симметрии, но еще и симметрии точечной группы \mathcal{F} . Очевидно, что элемент R группы \mathcal{F} преобразует вектор решетки \mathbf{a}_n в другой вектор решетки $\mathbf{a}_{n'}$, т. е. $R\mathbf{a}_n = \mathbf{a}_{n'}$.

Если в каждый узел $\{n_1, n_2, n_3\}$ поместить одинаковый атом сферической формы, то получим *простую* кристаллическую решетку.

Трансляция является движением объекта, при котором все его точки двигаются в одном направлении, т. е. вдоль одной и той же прямой линии (или параллельных прямых).

Трансляционная симметрия налагает три ограничения на группы точечной симметрии \mathcal{F} , которым должна удовлетворять простая решетка.

1. Так как наряду с вектором решетки \mathbf{a}_n существует вектор решетки $-\mathbf{a}_n$ (для этого достаточно у всех целых чисел n_i поменять знаки на обратные), то простая решетка симметрична (инвариантна) относительно инверсии I .

2. С трансляционной симметрией совместимы только оси симметрии 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков.

Докажем это. Пусть ось $C_n \in \mathcal{F}$, где $n > 1$, проходит через узел P_1 решетки. Для любого узла P решетки точка P и ее образ $P' = C_n(P)$ лежат в плоскости, перпендикулярной к оси C_n .

Пусть плоскость рис. 6.2 перпендикулярна к оси симметрии C_n , а P_1 и P_2 — два ближайших друг к другу узла решетки, лежащие в этой плоскости; $d = |P_1P_2|$. Ось C_n является поворотом на угол $\theta = 2\pi/n$. Пусть P'_1 — образ точки P_1 при повороте отрезка P_1P_2 на угол θ вокруг точки P_2 , а P'_2 — образ точки P_2 при повороте на угол $(-\theta)$ вокруг точки P_1 . Отрезки P_1P_2 и $P'_2P'_1$ параллельны, поэтому $P'_2P'_1 = md$, где m — целое число (включая нуль). На рис. 6.2 видно, что $md = d + 2d\sin[\theta - (\pi/2)]$, откуда $2\cos\theta = 1 - m$. Так как $|\cos\theta| \leq 1$, то возможны только следующие значения $m = 3, 2, 1, 0, -1$, которым соответствуют углы $\theta = 2\pi/2, 2\pi/3, 2\pi/4, 2\pi/6, 2\pi$. (Другое доказательство см. #6.1.)

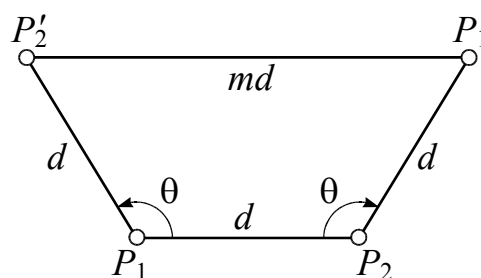


Рис. 6.2. К доказательству условия совместимости осей симметрии решетки с трансляциями

Таким образом, в кристалле могут существовать только следующие оси симметрии: C_2, C_3, C_4 и C_6 . Углу поворота $\theta = 2\pi$ соответствует тождественный элемент E точечной группы.

3. Если точечная группа простой решетки содержит ось C_n , где $n > 2$, то она удовлетворяет и симметрии C_{nv} , так как ось симметрии решетки должна быть двухсторонней (как на рис. 6.2).

Если проанализировать все 14 типов точечных групп (§ 2.2), то можно установить, что только семь точечных групп (семь сингоний, или голоэдрией) $S_2, C_{2h}, D_{2h}, D_{3d}, D_{4h}, D_{6h}, O_h$ удовлетворяют всем трем поставленным выше условиям совместимости точечной и трансляционной симметрий простых решеток.

Если проанализировать все 14 типов точечных групп (§ 2.2), то можно установить, что только семь точечных групп (семь сингоний, или голоэдрией) $S_2, C_{2h}, D_{2h}, D_{3d}, D_{4h}, D_{6h}, O_h$ удовлетворяют всем трем поставленным выше условиям совместимости точечной и трансляционной симметрий простых решеток.

Точечные группы S_2, C_{2h} и D_{2h} удовлетворяют двум условиям (в этом случае $n = 2$, и третье условие не требуется). Далее, группы C_{nv} не содержат центра инверсии, а группы C_{nh} ($n > 2$) не содержат подгруппу C_{nv} . Группы D_{4h} и D_{6h} удовлетворяют всем трем условиям. Группа D_{3h} не содержит центра инверсии и должна быть заменена группой D_{3d} . Из пяти типов кубических групп поставленным трем условиям удовлетворяет только группа O_h .

Семь точечных групп симметрии \mathcal{F} ($= \mathcal{S}_2, \mathcal{C}_{2h}, \mathcal{D}_{2h}, \mathcal{D}_{3d}, \mathcal{D}_{4h}, \mathcal{D}_{6h}, \mathcal{O}_h$) образуют семь *кристаллических систем*, или *сингоний (голоэдрией)*.

Семь *сингоний* имеют следующие названия и обозначения:

- 1) триклинная (\mathcal{S}_2) ... t ,
- 2) моноклинная (\mathcal{C}_{2h}) ... m ,
- 3) орторомбическая, или ортогональная (\mathcal{D}_{2h}) ... o ,
- 4) тетрагональная, или квадратная (\mathcal{D}_{4h}) ... q ,
- 5) тригональная, или ромбоэдрическая (\mathcal{D}_{3d}) ... rh ,
- 6) гексагональная (\mathcal{D}_{6h}) ... h ,
- 7) кубическая, или регулярная (\mathcal{O}_h) ... c .

Существует всего 14 типов решеток (групп) Браве, соответствующих семи сингониям. Семь сингоний (групп точечной симметрии) имеют 32 подгруппы (32 кристаллических класса). 32 кристаллографические точечные группы объединяются с 14 решетками Браве в комбинации, называемые пространственными группами симметрии.

Как найти типы решеток Браве, соответствующих заданной точечной группе симметрии \mathcal{F} , покажем на примере моноклинной сингонии (m), когда решетка обладает точечной группой симметрии $\mathcal{C}_{2h} = \{E, C_2, \sigma_h, I\}$.

Возьмем два вектора решетки \mathbf{a} и \mathbf{a}' , не лежащие в одной плоскости, проходящей через ось C_2 . Векторы $(\mathbf{a} + \sigma_h \mathbf{a})$ и $(\mathbf{a}' + \sigma_h \mathbf{a}')$ — тоже векторы решетки ($\sigma_h \mathbf{a}$ — вектор решетки, получаемый из \mathbf{a} отражением его в плоскости σ_h) — лежат в плоскости σ_h . Но это значит, что два основных вектора, например, \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_3 можно выбрать в плоскости σ_h .

Представим третий основной вектор в виде $\mathbf{a}_2 = \mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2$, где $\mathbf{d}_1 \parallel C_2$ и $\mathbf{d}_2 \perp C_2$. Вектор решетки $C_2 \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_2 = C_2(\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2) - \mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_2 = \mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_2 - \mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_2 = -2\mathbf{d}_2$ лежит в плоскости σ_h , поэтому $2\mathbf{d}_2 = m_1 \mathbf{a}_1 + m_3 \mathbf{a}_3$, где m_1 и m_3 — целые числа или нуль. Таким образом,

$$\mathbf{a}_2 = \mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2 = \mathbf{d}_1 + \frac{m_1}{2} \mathbf{a}_1 + \frac{m_3}{2} \mathbf{a}_3.$$

В зависимости от того, будут ли m_1 и m_3 четными или нечетными, возможны четыре случая:

$$1) \mathbf{a}_2 = \mathbf{d}_1; \quad 2) \mathbf{a}_2 = \mathbf{d}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{a}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{a}_3; \quad 3) \mathbf{a}_2 = \mathbf{d}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{a}_1; \quad 4) \mathbf{a}_2 = \mathbf{d}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{a}_3,$$

где 3) отличается от 4) только переобозначением векторов \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_3 , а 4) переходит в 2), если заменить основной вектор \mathbf{a}_3 на $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3)$.

Существенно различными простыми решетками являются случаи 1) и один из трех остальных (например, 3)). Этим случаям соответствуют следующие взаимные ориентации основных векторов:

$$1) \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_2, \quad 3) \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_3 \perp 2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1.$$

Решетка Браве, соответствующая 1), называется *простой моноклинной* ($\Gamma_m(P)$), а 3) — *моноклинной с центрированными основаниями* ($\Gamma_m^b(C)$).

Для решетки типа Γ_m^b центру нижнего основания соответствует вектор \mathbf{a}_2 , а центру верхнего основания — вектор $\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$ (рис. 6.3). Центры остальных четырех граней рассматриваемого параллелепипеда не совпадают с концами векторов трансляционной группы.

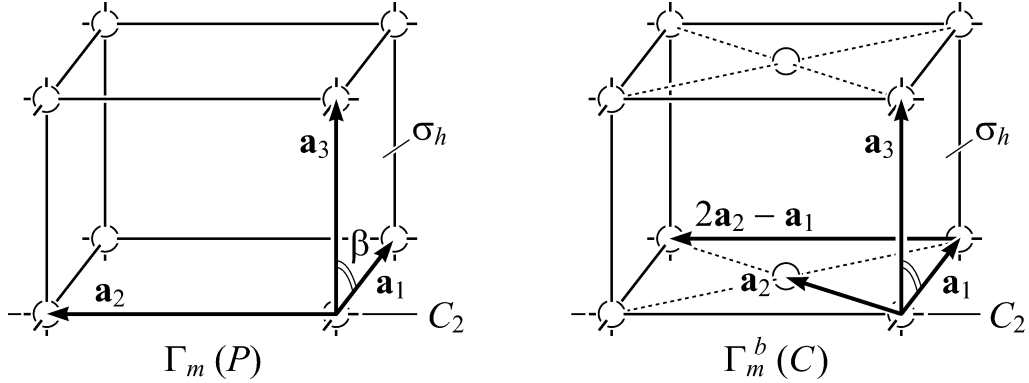


Рис. 6.3

Заметим, что у решетки типа $\Gamma_m(P)$ шесть векторов $\pm\mathbf{a}_1, \pm\mathbf{a}_2, \pm\mathbf{a}_3$ инвариантны относительно преобразований группы C_{2h} . У решетки $\Gamma_m^b(C)$ инвариантными относительно этих преобразований являются векторы $\pm\mathbf{a}_1, \pm\mathbf{a}_3, \pm(2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)$.

Исследуя аналогично остальные сингонии, можно получить все 14 решеток Браве, представленные на рис. 6.4 и в табл. 6.1.

#6.1. С трансляционной симметрией кристаллической решетки совместимы повороты кристалла лишь на углы $\theta = 0, \pi, 2\pi/3, \pi/2, \pi/3$.

Рассмотрим кристаллическую решетку, порожденную тремя векторами трансляций $\mathbf{a}_i; i = 1, 2, 3$. Операция параллельного переноса кристалла, совмещающего его с самим собой, может быть представлена вектором трансляции

$$\mathbf{a}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3.$$

При повороте R вектор \mathbf{a}_n должен переходить в некоторый другой вектор $\mathbf{a}_m (R: \mathbf{a}_n \rightarrow \mathbf{a}_m)$. Поворот R можно представить матрицей $3 \times 3 (R_{ij})$, которая действует на компоненты (n_1, n_2, n_3) вектора \mathbf{a}_n следующим образом:

$$\sum_j R_{ij} n_j = m_i, \quad \text{где } i, j = 1, 2, 3.$$

Возьмем, например, $(n_1, n_2, n_3) = (1, 0, 0)$. Тогда, так как компоненты (m_1, m_2, m_3) вектора \mathbf{a}_m — целые числа, R_{11} также должно быть целым числом. Аналогично можно показать, что для любой пары (i, j) компонента R_{ij} — целое число.

Перейдем с помощью некоторого преобразования U к декартовой системе координат $(R \rightarrow R' = URU^{-1})$ с осью z , направленной вдоль оси C_n . Вычислим след $\text{Sp}(R') = 2 \cos \theta + 1$ для поворота на произвольный угол θ (см. Приложение В). Из инвариантности следа (Sp, Tr) относительно преобразования сопряжения получаем, что $2 \cos \theta + 1$ — целое число, следовательно, $\theta = 0, \pi, 2\pi/3, \pi/2, \pi/3$. \square

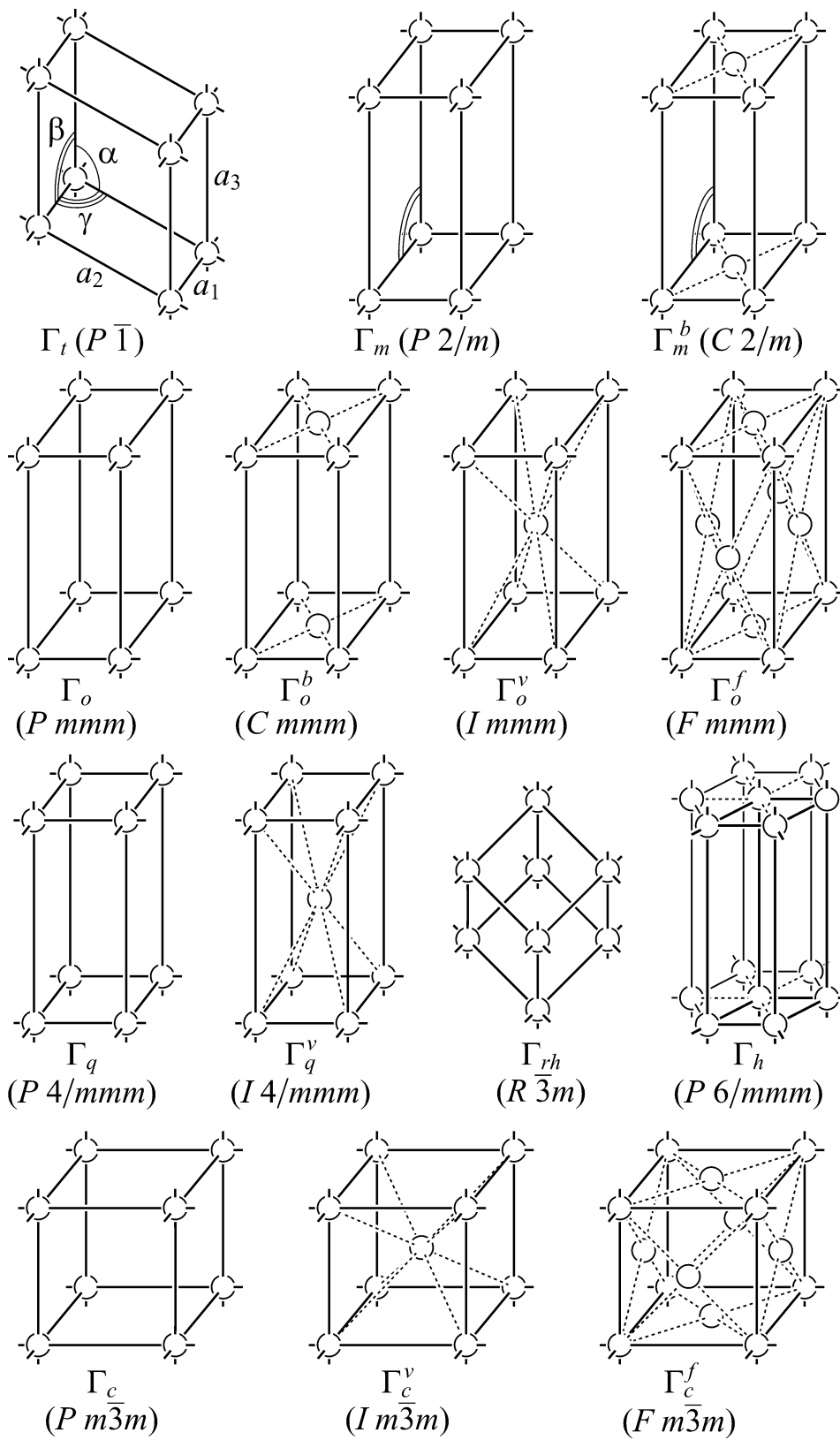


Рис. 6.4. Трехмерные решетки (группы) Браве. В скобках приведены международные обозначения. Для некоторых групп дугами показаны отличные от $\pi/2$ углы между базисными векторами

Таблица 6.1

Обозначения и примеры трехмерных кристаллических систем

Сингонии, или кристаллические системы	Параметры элементарной ячейки	Число типов решеток	Символ типа решетки	Обозначения точечных групп симметрии (сингоний)		Примеры
				по Шенфлису	по Герману – Могену краткое	
Триклинная (<i>t</i>)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 \neq a_1$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha \neq \pi/2$	1	<i>P</i>	$\bar{1} \bar{1} \bar{1}$	$\bar{1}$	K_2CO_3 H_3BO_3
Моноклиная (<i>m</i>)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 \neq a_1$ $\alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$	2	<i>P</i> <i>C</i>	$\bar{1} \frac{2}{m} \bar{1}$	$2/m$	CuO
(Орто)ромбическая (<i>o</i>), или ортогональная	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 \neq a_1$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	4	<i>P</i> <i>C</i> <i>I</i> <i>F</i>	$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	<i>mmm</i>	Ga, I_2, Fe_3C $PbSO_4$ $KMnO_4$
Тетрагональная, или квадратная (<i>q</i>)	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	2	<i>P</i> <i>I (=F)</i>	$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$4/mmm$	In, TiO_2
Тригональная, или ромбоэдрическая (<i>rh</i>)	$a_1 = a_2 = a_3$ $\frac{2\pi}{3} > \alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2}$	1	<i>R</i>	$\bar{3} \frac{2}{m}$	$\bar{3}m$	Hg, Al_2O_3
Гексагональная (<i>h</i>)	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \pi/2, \gamma = 2\pi/3$	1	<i>P</i>	$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$6/mmm$	Be, Zn, Cd
Кубическая (<i>c</i>), или регулярная	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	3	<i>P</i> <i>I</i> <i>F</i>	$\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$	$m\bar{3}m$	$\alpha\text{-Po}, CsCl$ W, V $Cu, Si, NaCl$

#6.2. При выборе (по Браве) элементарной ячейки кристалла используют три условия: 1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла, точнее, наиболее высокой симметрии (т. е. голоэдри) той сингонии, к которой относится кристалл, ребра элементарной ячейки должны быть трансляциями решетки; 2) элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число прямых или равных углов и равных ребер; 3) элементарная ячейка должна иметь минимальный объем (поверхность). Эти условия должны выполняться последовательно, т. е. при выборе ячейки первое условие важнее второго, а второе — третьего. ☒

§ 6.2. Пространственная группа кристалла

Пространственная группа \mathcal{G} кристалла состоит из всех преобразований пространства, которые совмещают кристалл с самим собой. Группа \mathcal{G} содержит подгруппу трансляций \mathcal{T} и группы \mathcal{F} “вращений” (точечные группы, зависящие от выбора точки). Классификация возможных кристаллических структур в трехмерном пространстве основана на классификации их пространственных групп симметрии \mathcal{G} .

Евклидово пространство \mathbb{E}^3 отличается от векторного пространства V векторов в нем (упорядоченных пар точек \mathbb{E}^3) тем, что в нем нет выделенной точки. Различают \mathbb{E}^3 и V , называя \mathbb{E}^3 аффинным пространством, ассоциированным с векторным пространством V . Абелева группа (= векторное пространство) V действует в \mathbb{E}^3 : вектор $\mathbf{v} \in V$ преобразует точку $a \in \mathbb{E}^3$ в точку $a + \mathbf{v}$. Выбор точки $a \in \mathbb{E}^3$ определяет взаимно однозначное соответствие между точками в \mathbb{E}^3 и векторами из V , сопоставляя вектору \mathbf{v} точку $a + \mathbf{v}$. Важно понимать, что это соответствие зависит от точки a : пространство V отличается от \mathbb{E}^3 тем, что в нем есть выделенный вектор, нулевой вектор $\mathbf{0}$. В кристалле нет выделенной точки, поэтому необходимо различать аффинную в \mathbb{E}^3 и векторную V структуры. Движение пространства \mathbb{E}^3 является аффинным преобразованием. Будем записывать его в виде пары $\{R|\mathbf{v}\}$, где R — линейное преобразование V в себя и $\mathbf{v} \in V$. Действие $\{R|\mathbf{v}\}$ в \mathbb{E}^3 определяется формулой: $\{R|\mathbf{v}\}(a + \mathbf{r}) = a + R\mathbf{r} + \mathbf{v}$, или, после отождествления \mathbb{E}^3 с V , $\{R|\mathbf{v}\}\mathbf{r} = R\mathbf{r} + \mathbf{v}$. Вычисляя последовательное действие двух аффинных преобразований

$$\{S|\mathbf{w}\}(\{R|\mathbf{v}\}\mathbf{r}) = \{S|\mathbf{w}\}(R\mathbf{r} + \mathbf{v}) = S(R\mathbf{r} + \mathbf{v}) + \mathbf{w} = (SR)\mathbf{r} + \mathbf{w} + S\mathbf{v},$$

находим закон композиции аффинной группы:

$$\{S|\mathbf{w}\}\{R|\mathbf{v}\} = \{SR|\mathbf{w} + S\mathbf{v}\}.$$

Все пространственные группы кристаллов получаются при согласовании решеток Браве с возможными осями вращательной симметрии, плоскостями отражения, винтовыми осями и плоскостями скольжения (рис. 6.5).

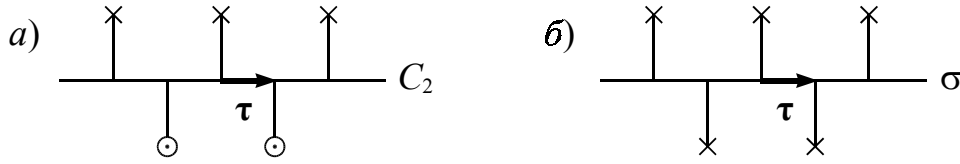


Рис. 6.5. Графическое изображение преобразований группы \mathcal{G} : а) винтовая ось $\{C_2|\tau\}$ является композицией вращения вокруг оси C_2 на угол π и трансляции на вектор τ ; б) плоскость скольжения $\{\sigma|\tau\}$ является композицией отражения в плоскости σ и трансляции на вектор τ (\times — начала стрелок, \odot — концы стрелок)

Чтобы описать такое согласование, введем оператор (элемент) $G = \{R|\tau(R) + \mathbf{a}_n\}$ пространственной группы \mathcal{G} , где R — элемент (поворот, отражение в плоскости, зеркальный поворот, инверсия) точечной группы симметрии кристалла, $\tau(R)$ — соответствующая элементу R несобственная трансляция (дробная часть вектора решетки). Действие оператора G на радиус-вектор \mathbf{r} определим равенством⁹⁾

$$\{R|\tau(R) + \mathbf{a}_n\} \mathbf{r} = R\mathbf{r} + \tau(R) + \mathbf{a}_n, \quad (1)$$

где R — матрица ортогонального преобразования: вращения, инверсии или отражения.

Для того чтобы операторы вида

$$G = \{R|\tau(R) + \mathbf{a}_n\} \quad (2)$$

были элементами пространственной группы кристалла, необходимо, чтобы множество элементов вида (2) содержало единичный и обратные элементы и чтобы произведение (композиция) двух элементов имело вид (2).

1) Оператор (2) является единичным элементом, если он равен $\{E|0\}$, где E — единичный элемент точечной группы \mathcal{F} . Действительно, из (1) имеем:

$$\{E|0\} \mathbf{r} = E\mathbf{r} = \mathbf{r}. \quad (3)$$

2) Обратный элемент для элемента G есть

$$G^{-1} = \{R|\tau(R) + \mathbf{a}_n\}^{-1} = \{R^{-1}|-R^{-1}\tau(R) - R^{-1}\mathbf{a}_n\}. \quad (4)$$

Из (1) имеем:

$$\begin{aligned} G^{-1}G\mathbf{r} &= \{R^{-1}|-R^{-1}\tau(R) - R^{-1}\mathbf{a}_n\} \{R\mathbf{r} + \tau(R) + \mathbf{a}_n\} = \\ &= R^{-1}R\mathbf{r} + R^{-1}\tau(R) + R^{-1}\mathbf{a}_n - R^{-1}\tau(R) - R^{-1}\mathbf{a}_n = \mathbf{r} = \{E|0\}\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (5)$$

3) При каких условиях произведение двух элементов вида (2) имеет такой же вид? Если R_1 и R_2 — элементы точечной группы кристалла \mathcal{F} , то согласно (1) их композиция действует на точку \mathbf{r} следующим образом:

$$\{R_2|\tau(R_2) + \mathbf{a}_m\} \{R_1|\tau(R_1) + \mathbf{a}_n\} \mathbf{r} = R_2R_1\mathbf{r} + R_2\tau(R_1) + R_2\mathbf{a}_n + \tau(R_2) + \mathbf{a}_m. \quad (6)$$

⁹⁾ Это распространенное обозначение оператора (элемента) пространственной группы, при котором сначала действует на \mathbf{r} оператор R , стоящий слева от вертикальной черты, а затем оператор $\tau(R) + \mathbf{a}_n$ (трансляция), стоящий справа от черты.

Первое слагаемое $R_2R_1\mathbf{r}$ правой части (6) имеет структуру первого слагаемого правой части (1), так как $R_2R_1 = R$ — элемент точечной группы \mathcal{F} . Остальные четыре слагаемых должны иметь вид:

$$R_2\boldsymbol{\tau}(R_1) + R_2\mathbf{a}_n + \boldsymbol{\tau}(R_2) + \mathbf{a}_m = \boldsymbol{\tau}(R) + \mathbf{a}_p, \quad (7)$$

где $\boldsymbol{\tau}(R)$ — соответствующая элементу $R = R_2R_1$ несобственная трансляция, \mathbf{a}_p — какой-либо вектор решетки.

Условие (7) выполнимо только при определенной согласованности операций несобственных трансляций $\boldsymbol{\tau}(R_1)$, $\boldsymbol{\tau}(R_2)$, $\boldsymbol{\tau}(R_2R_1)$ и основных (базисных) векторов решетки \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 . Е. Федоров и А. Шенфлис, исходя из соотношения (7), показали, что *имеется только 230 пространственных групп \mathcal{G} симметрии кристаллов*. Пространственная группа, у которой $\boldsymbol{\tau}(R) = 0$ для всех R , называется *симморфной*. Если $\boldsymbol{\tau}(R) \neq 0$ хотя бы для одного R , то группа называется *несимморфной*. Симморфных групп 73, несимморфных — 157.

Для симморфных групп условие (7) приобретает вид

$$R_2\mathbf{a}_n + \mathbf{a}_m = \mathbf{a}_p. \quad (8)$$

Если R_2 — операция вращения вокруг оси, то из (8) следует возможность существования в кристалле осей симметрии C_2 , C_3 , C_4 , C_6 .

Представим элемент (2) в виде произведения двух операторов:

$$G = \{R | \boldsymbol{\tau}(R) + \mathbf{a}_n\} = \{E | \mathbf{a}_n\} \{R | \boldsymbol{\tau}(R)\},$$

где E — единичный элемент точечной группы \mathcal{F} с элементами $\{R\}$. Хотя преобразования $\{R | \boldsymbol{\tau}(R)\}$ являются элементами симметрии кристалла, они не образуют группу — их произведение может дать вектор решетки \mathbf{a} , принадлежащий к группе трансляций \mathcal{T} .

Совокупность всех ортогональных преобразований R , входящих в элементы $\{R | \boldsymbol{\tau}(R) + \mathbf{a}_n\}$ группы \mathcal{G} (в том числе и тех, для которых $\boldsymbol{\tau}(R) \neq 0$), образует точечную группу \mathcal{F} , соответствующую одному из 32 кристаллических классов. В самом деле, из (6) видно, что если R_1 и R_2 — ортогональные преобразования симметрии кристалла, то $R_2R_1 = R$ — тоже преобразование симметрии кристалла.

Отметим, что даже симморфная пространственная группа может не быть прямым произведением группы трансляции \mathcal{T} и точечной группы \mathcal{F} , поскольку элементы групп \mathcal{T} и \mathcal{F} , вообще говоря, не коммутируют.

#6.3. Еще раз заметим, что преобразование $\{R | \mathbf{a}\}$ действует на точку \mathbf{r} евклидова пространства не так, как на вектор $\boldsymbol{\rho}$. Например, неправильное применение оператора трансляции $\{E | \mathbf{a}\}$ к вектору $\boldsymbol{\rho} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, т. е. к разности точек \mathbf{r} и \mathbf{r}' , приводит к противоречию. Действительно, $\{E | \mathbf{a}\}\mathbf{r} = \mathbf{r} + \mathbf{a}$; $\{E | \mathbf{a}\}\mathbf{r}' = \mathbf{r}' + \mathbf{a}$, так что (правильная формула)

$$\{E | \mathbf{a}\}\mathbf{r} - \{E | \mathbf{a}\}\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}'.$$

Но применение формулы действия к вектору $\boldsymbol{\rho} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ как к точке по формуле $\{E|\mathbf{a}\}\boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\rho} + \mathbf{a}$ дает неверный результат

$$\{E|\mathbf{a}\}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = (\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \mathbf{a},$$

так как $\{E|\mathbf{a}\}\mathbf{r} - \{E|\mathbf{a}\}\mathbf{r}' \neq \{E|\mathbf{a}\}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$.

Итак, преобразование $\{R|\mathbf{a}\}$ действует по-разному на точку \mathbf{r} и вектор $\boldsymbol{\rho}$:

$$\{R|\mathbf{a}\}\mathbf{r} = R\mathbf{r} + \mathbf{a}; \quad \{R|\mathbf{a}\}\boldsymbol{\rho} = R\boldsymbol{\rho}.$$

Разница между точками и векторами становится незаметной, если в евклидовом пространстве выделена точка, обычно начало системы координат O , тогда вектор $\boldsymbol{\rho}$ отождествляется с точкой $\mathbf{r} = O + \boldsymbol{\rho}$. \boxtimes

#6.4. Симметрия решеток

Совокупность элементов симметрии, переводящих каждое направление в кристалле в эквивалентное, образует группу направлений — точечную группу кристалла \mathcal{F} . Точечная группа пространственной решетки (симметрия решетки Браве) содержит группу \mathcal{F} . Симметрия кристалла не может быть выше симметрии решетки Браве, а ниже — может.

Элементы симметрии кристалла, переводящие кристалл в себя, образуют пространственную группу \mathcal{G} кристалла. Группа трансляций \mathcal{T} является *инвариантной подгруппой* пространственной группы. Для трехмерных кристаллов имеется 230 различных пространственных групп, для двумерных — 17, для одномерных — 2.

Из 230 пространственных групп 73 являются простыми (симморфными) — \mathcal{F} является подгруппой \mathcal{G} : операции симметрии точечной группы переводят в эквивалентные не только направления, но и все точки кристалла. В остальных 157 (несимморфных) \mathcal{F} не является подгруппой \mathcal{G} . Несимморфные группы в качестве элементов симметрии содержат существенные винтовые оси и плоскости скольжения, т. е. вращения и отражения, сочетающиеся с трансляциями на некоторую часть периода вдоль оси вращения и параллельно плоскости отражения (см. рис. 6.5). \boxtimes

#6.5. Поверхностные группы

Атомы на поверхности кристалла находятся в других условиях, нежели находящиеся в его объеме (толще). В частности, на поверхности кристалла имеются электронные состояния (в том числе и делокализованные), не принадлежащие объемному спектру энергий.

Опишем элементы симметрии поверхностных групп. Помимо трансляций в плоскости эти группы содержат повороты относительно перпендикулярных поверхности осей порядка 2, 4, 3, 6 и отражения относительно плоскостей, нормальных к поверхности. Отражения могут быть как простыми, так и в комбинации с трансляциями на полпериода. Комбина-

ции указанных поворотов с отражениями дают 10 точечных групп, являющихся кристаллическими классами (табл. 6.2).

Важно отметить, что группа симметрии данной кристаллической поверхности определяется расположением атомов не только в ближайшем к поверхности слое, но и во всем объеме кристалла.

Существуют четыре поверхностные кристаллические системы: моноклинная (C_2), прямоугольная (C_{2v}), квадратная (C_{4v}) и гексагональная (C_{6v}), где в скобках указаны точечные группы симметрии решеток Браве. Распределение кристаллических классов по системам показано в табл. 6.2. Каждый класс записан во всех системах, в которых он содержится. Обычно считают, что класс должен быть отнесен к наименее симметричной из этих систем. Такой принцип оправдан в случае бесконечного кристалла,

Таблица 6.2

Двумерные группы (решетки Браве)

$1^a)$	$1m$	2	$2mm$	4	$4mm$	3	$3m$	6	$6mm$
$C_1^b)$	C_{1v}	C_2	C_{2v}	C_4	C_{4v}	C_3	C_{3v}	C_6	C_{6v}
Двумерные кристаллические системы (сингонии)					Кристаллические классы				
Моноклинная (косугольная)					C_1, C_2				
Прямоугольная (ромбическая, ортогональная)					C_1, C_{1v}, C_2, C_{2v}				
Квадратная					$C_1, C_{1v}, C_2, C_{2v}, C_4, C_{4v}$				
Гексагональная					$C_1, C_{1v}, C_2, C_{2v}, C_3, C_{3v}, C_6, C_{6v}$				
Моноклинная		Прямоугольные			Квадратная		Гексагональная		
Двумерные сингонии (кристаллические системы). Параметры элементарной ячейки		Решетки (группы) Браве		Точечные группы (кристаллические классы)		Число плоских групп			
Моноклинная		$a_1 \neq a_2$ $\gamma \neq 90^\circ$		Примитивная (P)		C_2 2		2	
Прямоугольная		$a_1 \neq a_2$ $\gamma = 90^\circ$		Примитивная (P), центрированная (C)		C_{2v} $2mm$		5 2	
Квадратная		$a_1 = a_2$ $\gamma = 90^\circ$		Примитивная (P)		C_{4v} $4mm$		3	
Гексагональная		$a_1 = a_2$ $\gamma = 120^\circ$		Примитивная (P)		C_{6v} $6mm$		5	

^{a)} Международные обозначения групп.

^{b)} Обозначения Шенфлиса.

но неприменим для кристаллической поверхности. Двумерная решетка Браве определяется относительным расположением атомов в слое, параллельном поверхности. Расположение атомов в каждом слое одинаково и, следовательно, определяется объемной симметрией кристалла. К изменению двумерной элементарной ячейки по сравнению с навязанной объемом может привести только реконструкция поверхности. Примером высокосимметричной системы (квадратной) при низкосимметричной поверхностной группе (класс C_{2v}) является поверхность (001) кремния. ☒

#6.6. *Кристаллография поверхности.* Пять двумерных решеток (групп) Браве (см. табл. 6.2). Комбинирование пяти решеток Браве (символами P и C отмечены примитивная и центрированная решетки соответственно) с десятью различными точечными группами C_1 , $C_{1v}(C_s)$, C_2 , C_{2v} , C_4 , C_{4v} , C_3 , C_{3v} , C_6 , C_{6v} приводит к 17 возможным двумерным пространственным группам. ☒

#6.7. Симметрия в пространствах различных размерностей

Размерность подгруппы трансляций группы симметрии объекта (решетки) равна числу его независимых перемещений, приводящих к самосовмещению. Размерность подгруппы трансляций может совпадать, а может быть и меньше размерности пространства. В общем случае при понижении размерности пространства и размерности подгруппы трансляций симметрия соответствующего объекта (системы) будет описываться одной из групп, число которых приведено в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Число (ζ) групп симметрии объектов, обладающих различной трансляционной периодичностью в пространствах различной размерности

Размерность подгруппы трансляций	Размерность пространства		
	1	2	3
0	$\zeta = 2$	∞	∞ (молекула)
1	2	7	∞ (бесконечная цепочка атомов)
2	—	17 (плоскость)	80 (слой)
3	—	—	230 (монокристалл)

Поясним содержание этой таблицы на примерах. Трехмерные объекты, не имеющие периодического упорядочения в пространстве (например, изолированные молекулы), описываются трехмерными нуль-периодическими группами, т. е. обычными точечными группами симметрии.

Если система имеет одномерную периодичность, то ее симметрия описывается одной из трехмерных однопериодических групп. Существу-

ет бесконечное число таких групп, так как одномерная подгруппа трансляций совместима с осями симметрии C_∞ . Такой симметрией обладает бесконечная цепочка периодически расположенных атомов или молекул.

Слои являются системами в трехмерном пространстве с двумерной трансляционной симметрией. Их пространственная симметрия может быть описана одной из 80 трехмерных дупериодических (слоевых) групп. Каждая из этих групп является подгруппой одной из 230 (трехмерных трехпериодических) пространственных групп.

При понижении размерности пространства до двух переходим к объектам, расположенным на плоскости. При этом наиболее широко распространенными являются периодические системы атомов и молекул, адсорбированных на поверхности. Их симметрии описываются одной из 17 двумерных дупериодических (плоских) групп. ☒

Распределение всех пространственных групп по сингониям и кристаллическим классам дано в табл. 6.4–6.7. Пространственная группа \mathcal{G} симметрии решетки является толерантным множеством операций: отражений σ , инверсии I , поворотов R , собственных $\mathbf{a}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ и несобственных $\boldsymbol{\tau}(R)$ трансляций базиса — кластера атомов. Асимметрическая единица — минимальная часть кристаллической структуры, из которой можно получить весь кристалл операциями симметрии пространственной группы. Каждую из 230 пространственных групп можно рассматривать как группу операций, переводящих независимую часть кристаллической структуры — асимметрическую единицу, в бесконечно простирающийся мотив.

Таблица 6.4

Соотношения между группами в кристаллах

Группа	Типичный элемент	Порядок	Примечание
\mathcal{G} , пространственная	$\{R \boldsymbol{\tau}(R) + \mathbf{a}_n\}$	gN_t	Конечный порядок (условия цикличности); N_t — число элементарных ячеек
\mathcal{T} , трансляций	$\{E \mathbf{a}_n\}$	N_t	\mathbf{a}_n — векторы решетки
$\mathcal{G}_{\mathcal{F}} = \mathcal{G}/\mathcal{T}$, фактор-группа	$\{R \boldsymbol{\tau}(R)\}$	g	Изоморфна точечной группе одного из 32 кристаллических классов
\mathcal{F} , точечная	R	g	R может быть поворотом, отражением, инверсией или их композицией

Таблица 6.5

Сингонии или кристаллические системы	Решетки (группы) Браве	Точечные группы (кристаллические классы)		Число пространственных групп
Триклинная	Триклинная (P)	E $C_i = S_2$	$\bar{1}$	1 1
Моноклинная	Простая моноклинная (P), двухгранецентрированная (C)	$C_{1h} = C_s$ C_2 C_{2h}	m 2 $2/m$	4 3 6
(Орто)ромбическая, или ортогональная	Простая ромбическая (P), двухгранецентрированная (C), гранецентрированная (F), объемноцентрированная (I)	C_{2v} D_2 D_{2h}	$mm2$ 222 $2/m\ 2/m\ 2/m$ (mmm)	22 9 28
Тетрагональная, или квадратная	Простая тетрагональная (P), объемноцентрированная ($I (= F)$)	C_4 S_4 C_{4h} C_{4v} D_{2d} D_4 D_{4h}	4 $\bar{4}$ $4/m$ $4mm$ $\bar{4}2m$ 422 $4/m\ 2/m\ 2/m$ ($4/mmm$)	6 2 6 12 12 10 20
Тригональная, или ромбоэдрическая	Тригональная (R)	C_3 S_6 C_{3v} D_3 D_{3d}	3 $\bar{3}$ $3m$ 32 $\bar{3}\ 2/m\ (\bar{3}m)$	4 2 6 7 6
Гексагональная	Гексагональная (P)	C_6 C_{3h} C_{6h} C_{6v} D_{3h} D_6 D_{6h}	6 $\bar{6}$ $6/m$ $6mm$ $\bar{6}m2$ 622 $6/m\ 2/m\ 2/m$ ($6/mmm$)	6 1 2 4 4 6 4
Кубическая, или регулярная	Простая кубическая (P), гранецентрированная (F), объемноцентрированная (I)	T T_h T_d O O_h	23 $2/m\bar{3}\ (m\bar{3})$ $\bar{4}3m$ 432 $4/m\bar{3}\ 2/m$ ($m\bar{3}m$)	5 7 6 8 10
Число групп	14	32		230

Таблица 6.6



Таблица 6.7

Точечные и пространственные группы кристаллических решеток (каждому узлу сопоставляется базис — атомный кластер)

Решетки	Решетки Браве (сферически-симметричный базис)	Кристаллические структуры (базис произвольной симметрии подвергнут трансляциям, образующим решетку Браве)
Число групп	7 кристаллических систем, или сингоний	32 кристаллографические группы (32 кристаллических класса — подгруппы сингоний)
Число пространственных групп	14 групп (решеток) Браве	230 пространственных групп

§ 6.3. Точечная симметрия и анизотропия кристаллов

Тензор σ электрической проводимости кристалла на постоянном токе связывает вектор напряженности электрического поля $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$ с вектором плотности тока $\mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z)$ соотношением $J_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j$, где σ_{ij} — элементы матрицы, которая представляет собой тензор электропроводности; $i, j = x, y, z$.

В случае изотропного вещества (например, поликристаллический металл, состоящий из многих разориентированных кристаллических зерен) электропроводность задается скаляром, или, что то же самое, произведением скаляра на единичный тензор. Для более сложных систем величина тока линейно зависит от напряженности приложенного поля (для достаточно слабых полей), но его направление может не совпадать с направлением поля, иными словами, коэффициент пропорциональности может зависеть от направления поля. В этом случае выберем лабораторную систему координат и зафиксируем по отношению к ней ориентацию кристалла. Если известна группа симметрии кристалла, то эта группа должна “сохранять” тензор электропроводности. Это позволяет уточнить возможный вид тензора электропроводности.

Покажем, например, какой вид имеет тензор σ_{ij} кристалла с кубической симметрией O_h . В таком кристалле все вращения и отражения, переводящие куб в себя, отображают также и весь кристалл в себя. Направим ребра кубической элементарной ячейки параллельно осям лабораторной системы координат. Разумеется, оси вращений и плоскости отражений необходимо определенным образом ориентировать относительно заданной системы координат. Для определенности будем рассматривать операцию симметрии как реальный поворот кристалла, приводящий к соответствующему преобразованию тензора электропроводности. Преобразованный тензор электропроводности, выраженный в той же самой лабораторной системе координат, обозначим через σ'_{ij} .

Всякий поворот или отражение кристалла можно записать в виде матрицы U , которая переводит любой вектор-столбец координат исходной точки в новый (штрихованный) вектор-столбец. Например, повороту вокруг оси z на угол π соответствует матрица

$$U = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad U^{-1} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Преобразование тензора электропроводности σ при “вращении” U записывается в виде (см. Приложение В): $\sigma' = U\sigma U^{-1}$, где U^{-1} — матрица, обратная к U .

Поворот вокруг оси z на угол π — операция симметрии кубической группы, и поэтому, применяя ее к тензору электропроводности, получим:

$$\sigma' = U \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} U^{-1} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & -\sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & -\sigma_{23} \\ -\sigma_{31} & -\sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}.$$

Эта операция симметрии, однако, не должна изменять тензор электропроводности, т. е. $\sigma' = \sigma$, что возможно лишь в том случае, если все компоненты σ_{13} , σ_{23} , σ_{31} и σ_{32} обращаются в нуль. Аналогично, выполняя по-

ворот на угол π вокруг оси x , можно показать, что равны нулю и компоненты σ_{12} , σ_{21} и, таким образом, матрица σ диагональна. Производя поворот на угол $\pi/2$ вокруг оси z , можно показать, что $\sigma_{11} = \sigma_{22}$, а производя поворот на угол $\pi/2$ вокруг оси x , найти, что $\sigma_{22} = \sigma_{33}$. Таким образом, тензор электропроводности кристалла с кубической симметрией O_h имеет вид:

$$\sigma = \sigma_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

где σ_0 — скаляр. Электропроводность кубического кристалла оказывается изотропной точно так же, как электропроводность любой изотропной системы. Этот результат, пожалуй, не вполне очевиден. Можно было бы думать, что электропроводность в направлении ребра куба отличается от электропроводности в направлении его диагонали. При доказательстве изотропности электропроводности кубического кристалла существенным моментом было использование предположения о линейной зависимости тока от электрического поля.

В менее симметричных кристаллах электропроводность может быть неизотропной, но аналогичные рассуждения позволяют, используя симметрию, уменьшить число независимых параметров в тензоре электропроводности.

Пьезоэлектрический эффект в кристаллах описывается некоторым тензором третьего ранга. Этот тензор определяет электрическую поляризацию кристалла, появляющуюся при его деформации. Состояние деформации кристалла можно охарактеризовать заданием вектора смещения $u(\mathbf{r})$ во всех его точках \mathbf{r} . Производные компонент этого вектора определяют тензор деформации $\varepsilon_{ij} = \partial u_j / \partial x_i$.

Вектор поляризации $\mathbf{P} = (P_x, P_y, P_z)$ связан с тензором деформации ε_{ij} и пьезоэлектрическим тензором c_{kij} соотношением $P_k = \sum_{i,j} c_{kij} \varepsilon_{ij}$.

Рассмотрим кристалл, в котором есть центр симметрии, т. е. такая точка, что при инверсии относительно нее кристалл остается инвариантным. При инверсии все компоненты пьезоэлектрического тензора меняют знак: $c'_{kij} = -c_{kij}$, откуда вытекает, что они должны равняться нулю. Таким образом, в кристалле с центром симметрии пьезоэлектрического эффекта не может быть. В том случае, если в кристалле нет центра симметрии, он может быть пьезоэлектриком.

Заметим, что центр симметрии кристалла *может* находиться между атомами (например, в алмазе).

ГЛАВА 7

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ГРУПП ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ

§ 7.1. Обратная решетка

В кристалле точка, определяемая радиус-вектором \mathbf{r} , и точка $\mathbf{r} + \mathbf{a}$, где $\mathbf{a} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i$ — вектор решетки, эквивалентны. Поэтому, например, электростатическая потенциальная энергия ионов и электронов $\mathcal{V}_a(\mathbf{r})$ является трехмерно-периодической функцией, которую можно разложить в ряд Фурье:

$$\mathcal{V}_a(\mathbf{r}) = \mathcal{V}_a(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \sum_{\mathbf{b}} \mathcal{V}_{\mathbf{b}} \exp(i\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}} \mathcal{V}_{\mathbf{b}} \exp(i\mathbf{b} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{a})), \quad (1)$$

где $\mathbf{b} \cdot \mathbf{a} \equiv (\mathbf{b}, \mathbf{a}) = 2\pi \cdot (\text{целое число})$.

Возьмем множество точек \mathbf{r} , составляющее прямую решетку Браве, и плоскую волну $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, где \mathbf{k} — волновой вектор, i — мнимая единица. Такая волна может иметь периодичность прямой решетки при определенном выборе \mathbf{k} . Множество векторов \mathbf{b} называют обратной решеткой, если плоская волна для $\mathbf{k} = \mathbf{b}$ имеет периодичность прямой решетки. Это означает, что \mathbf{b} принадлежит обратной решетке, если для любого \mathbf{r} и всех \mathbf{a} из прямой решетки выполняется равенство $\exp(i\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{b} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{a}))$, т. е. обратную решетку можно описать как множество таких векторов \mathbf{b} , что

$$\exp(i\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}) = 1. \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует:

$$(\mathbf{b}, \mathbf{a}_1) = 2\pi s_1, \quad (\mathbf{b}, \mathbf{a}_2) = 2\pi s_2, \quad (\mathbf{b}, \mathbf{a}_3) = 2\pi s_3, \quad (3)$$

где s_1, s_2, s_3 — целые числа (включая нуль).

Для решения уравнений (3) вектор \mathbf{b} разложим на сумму векторных произведений базисных векторов прямой решетки:

$$\mathbf{b} = \alpha [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2] + \beta [\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3] + \gamma [\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1], \quad (4)$$

где α, β, γ — постоянные.

Подставляя (4) в (3) и определяя α, β, γ , получаем основные (базисные) векторы обратной решетки:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi [\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]/v_a, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi [\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1]/v_a, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2]/v_a,$$

где $v_a = (\mathbf{a}_1, [\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3])$ — объем элементарной ячейки прямой решетки, $v_b = (\mathbf{b}_1, [\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3]) = (2\pi)^3/v_a$ — объем элементарной ячейки обратной решетки.

#7.1. Прямая и обратная решетки обладают одинаковой точечной группой симметрии \mathcal{F} . Рассмотрим оператор симметрии R , соответствующий какому-либо собственному или несобственному вращению, а также вектор \mathbf{r} прямой решетки. Вектор $R\mathbf{r}$ также находится в прямой решетке, поскольку R является оператором симметрии. Обратная решетка состоит из такого же числа точек, что и прямая, поэтому каждому вектору в прямой решетке должен соответствовать определенный вектор в обратной решетке. Следовательно, если \mathbf{r}^{-1} является вектором обратной решетки, соответствующим вектору \mathbf{r} в прямой решетке, то $R\mathbf{r}^{-1}$ также должен принадлежать обратной решетке. Таким образом, операторы R, S, \dots , образующие точечную подгруппу пространственной группы симметрии прямой решетки, образуют такую же подгруппу пространственной группы симметрии обратной решетки. Отсюда следует, что прямая и обратная решетки должны всегда принадлежать к одному кристаллическому классу, однако совсем не обязательно, чтобы они имели одинаковый тип трансляционной симметрии. Например, у прямой объемноцентрированной кубической решетки обратная решетка — гранецентрированная кубическая. \square

§ 7.2. Циклические граничные условия. Неприводимые представления группы трансляций. Зона Бриллюэна

Кристалл совпадает сам с собой при смещении его как целого на вектор решетки

$$\mathbf{a} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i, \quad (1)$$

где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — основные (базисные) векторы решетки, n_i — целые числа.

Элементы трансляционной группы \mathcal{T} , являющейся инвариантной подгруппой пространственной группы \mathcal{G} симметрии кристалла, могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} T &= \{E | \mathbf{a}\} = \{E | n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3\} = \\ &= \{E | n_1 \mathbf{a}_1\} \{E | n_2 \mathbf{a}_2\} \{E | n_3 \mathbf{a}_3\} = T_{n_1} T_{n_2} T_{n_3}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $R = E$ — единичный элемент точечной группы \mathcal{F} симметрии кристалла.

Из (2) видно, что группа \mathcal{T} может быть представлена как прямое произведение трех одномерных трансляционных групп \mathcal{T}_i с элементами $T_{n_i} = \{E | n_i \mathbf{a}_i\}$, где $i = 1, 2, 3$.

Группа трансляций — абелева (и циклическая), поэтому каждый ее элемент является классом, неприводимые представления группы \mathcal{T} имеют размерность единица, т. е. являются числами. (Для абелевых групп число неприводимых представлений α равно числу классов ν сопряженных эле-

$$\Gamma_{v_1}(T_{n_1}) = s^{n_1} = \exp\left(\frac{2\pi i}{N} v_1 n_1\right); \quad n_1, v_1 = 0, 1, 2, \dots, N-1. \quad (5)$$

Аналогично для групп трансляций \mathcal{T}_2 и \mathcal{T}_3 с элементами $T_{n_2} = \{E | n_2 \mathbf{a}_2\}$ и $T_{n_3} = \{E | n_3 \mathbf{a}_3\}$, неприводимые представления равны

$$\begin{aligned} \Gamma_{v_2}(T_{n_2}) &= \exp\left(\frac{2\pi i}{N} v_2 n_2\right); \quad n_2, v_2 = 0, 1, 2, \dots, N-1, \\ \Gamma_{v_3}(T_{n_3}) &= \exp\left(\frac{2\pi i}{N} v_3 n_3\right); \quad n_3, v_3 = 0, 1, 2, \dots, N-1. \end{aligned} \quad (6)$$

Трехмерная группа трансляций \mathcal{T} равна прямому произведению трех одномерных групп трансляций с элементами T_{n_1} , T_{n_2} и T_{n_3} , поэтому неприводимое представление группы $\mathcal{T} = \mathcal{T}_1 \times \mathcal{T}_2 \times \mathcal{T}_3$ равно

$$\Gamma_{v_1 v_2 v_3}(T) = \Gamma_{v_1}(T_{n_1}) \Gamma_{v_2}(T_{n_2}) \Gamma_{v_3}(T_{n_3}) = \exp\left[\frac{2\pi i}{N} (v_1 n_1 + v_2 n_2 + v_3 n_3)\right], \quad (7)$$

что следует из (5) и (6).

Введем волновой вектор (см. § 7.1)

$$\mathbf{k} = \frac{v_1}{N} \mathbf{b}_1 + \frac{v_2}{N} \mathbf{b}_2 + \frac{v_3}{N} \mathbf{b}_3, \quad (8)$$

где $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — базисные векторы обратной решетки; $(\mathbf{a}_i, \mathbf{b}_j) = 2\pi \delta_{ij}$.

Показатель экспоненты в (7) с учетом (8) можно представить в виде $i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}$, поэтому неприводимое представление группы трансляций \mathcal{T} принимает вид:

$$\Gamma_{\mathbf{k}}(T) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}), \quad (9)$$

где волновой вектор \mathbf{k} нумерует неприводимое представление.

Если в (9) заменить вектор \mathbf{k} на $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{b}$, где $\mathbf{b} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$ — произвольный вектор обратной решетки, то

$$\begin{aligned} \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{a}) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}) \exp(i\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}) = \\ &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}) \exp[(2\pi i) \cdot (\text{целое число})] = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}). \end{aligned}$$

Таким образом, волновой вектор \mathbf{k} и волновой вектор $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{b}$ соответствуют одному и тому же неприводимому представлению $\Gamma_{\mathbf{k}}(T)$, т. е. они эквивалентны. В силу этого можно ограничиться рассмотрением только различных значений \mathbf{k} , для которых

$$-\pi < (\mathbf{k}, \mathbf{a}_i) < \pi, \quad (10)$$

где \mathbf{a}_i — базисный вектор прямой решетки.

Подставляя (8) в (10), имеем: $-N/2 < v_i < N/2$, т. е. v_i пробегает N значений, индекс $i = 1, 2, 3$.

В качестве области неэквивалентных значений вектора \mathbf{k} может быть выбрана, согласно (8) и (10), элементарная ячейка обратной решетки

“объемом” $v_b = (2\pi)^3/v_a$. Однако параллелепипед, построенный на векторах $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ не обладает, вообще говоря, точечной симметрией самой решетки (прямой или обратной).

Выделим область (10), обладающую полной симметрией обратной (и прямой) решетки. Для этого проведем из произвольного узла обратной решетки векторы \mathbf{b} ко всем другим ее узлам. Проведем плоскости через середины векторов \mathbf{b} , перпендикулярные к ним. Уравнения этих плоскостей имеют вид

$$\frac{1}{2} \mathbf{b}^2 - (\mathbf{b}, \mathbf{k}) = 0, \quad (11)$$

где \mathbf{k} — радиус-вектор, проведенный из начала координат к некоторой точке построенной плоскости. Заметим, что (11) совпадает с условиями дифракции рентгеновских лучей с волновым вектором \mathbf{k} на кристаллической решетке: $(\mathbf{a}, \mathbf{k}' - \mathbf{k}) = 2\pi s_L = (\mathbf{a}, \mathbf{b})$, где s_L — целое число, $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$.

В обратной решетке пересекающиеся плоскости, определенные уравнением (11), разбивают пространство на многогранники (*полиэдры Дирихле–Вороного*). Наименьший многогранник (с центром на произвольном узле обратной решетки) называется *первой зоной Бриллюэна*. (Зона Бриллюэна — множество точек, расстояние от которых до данного узла обратной решетки меньше, чем расстояния до всех других узлов.) Таким образом все пространство обратной решетки разбивается на зоны Бриллюэна, построенные около каждого из узлов решетки.

Рассмотрим обратную решетку, соответствующую области, содержащей $N^3 = N_t$ элементарных ячеек прямой решетки. Полный объем такой области обратной решетки равен объему элементарной ячейки обратной решетки $(2\pi)^3/v_a$, умноженному на N_t . С другой стороны, этот объем равен объему бриллюэновской зоны, умноженному на N_t . Отсюда следует, что объем бриллюэновской зоны равен объему элементарной ячейки обратной решетки, т. е. $v_b = (2\pi)^3/v_a$.

§ 7.3. Классификация стационарных состояний электрона в периодическом поле решетки

Рассмотрим действие оператора трансляции T на волновую функцию $\psi_{\mathbf{k}}$ электрона в периодическом электростатическом поле (потенциале)¹¹⁾ кристалла; индекс \mathbf{k} означает базисную функцию \mathbf{k} -го неприводимого представления. Так как все неприводимые представления $\Gamma_{\mathbf{k}} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})$ абелевой группы трансляций одномерны, то

$$T\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(T^{-1}\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \Gamma_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

¹¹⁾ Периодическое поле формируется атомными остовами (ионами) и самосогласованным полем всех электронов проводимости (кроме рассматриваемого электрона).

где T^{-1} соответствует трансляции на вектор \mathbf{a} прямой решетки; $T\psi_{\mathbf{k}}(T\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$; см. § 3.4, § 4.2.

Функция $\psi_{\mathbf{k}}$ удовлетворяет соотношению (1), если

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}), \quad (2)$$

где функция $u_{\mathbf{k}}$ обладает периодичностью решетки, т. е.

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Волновая функция (2) электрона в кристалле называется *волновой функцией Блоха*. Ее вид обусловлен только трансляционной симметрией кристалла. Конкретный вид функции $u_{\mathbf{k}}$ зависит от вида периодического (в пространстве) потенциала, действующего на электрон проводимости.

Стационарные состояния электрона в зоне (полосе) разрешенных энергий с номером n в периодическом поле $\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \mathcal{V}(\mathbf{r} + \mathbf{a})$ кристалла описываются уравнением Шредингера

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + \mathcal{V}(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4)$$

где гамильтониан $\mathcal{H}(\mathbf{r})$ инвариантен при всех преобразованиях симметрии кристалла, \mathcal{E}_n — энергия электрона с волновым вектором \mathbf{k} и массой m_0 . В общем случае блоховская волновая функция электрона

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \quad (5)$$

зависит от номера n зоны и квантовых чисел j , характеризующих при заданных n и \mathbf{k} разные вырожденные состояния электрона; $\alpha \equiv \{n, j\}$.

#7.2. Трансляция на вектор $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}(R)$, составляющий рациональную часть вектора прямой решетки \mathbf{a} , не меняет волнового вектора \mathbf{k} , характеризующего состояние электрона проводимости:

$$T\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau} + \mathbf{a}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}).$$

Равенство $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\tau}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ справедливо согласно (1)–(3), только если $\boldsymbol{\tau}$ — вектор решетки, а не его рациональная часть. В вычислении $T\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau})$ пользуемся равенством $T\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(T^{-1}\mathbf{r})$. \boxtimes

Пусть пространственная группа симметрии \mathcal{G} прямой решетки содержит элементы (см. § 7.2):

$$G = \{R | \boldsymbol{\tau} + \mathbf{a}\}, \quad G^{-1} = \{R^{-1} | -R^{-1}\boldsymbol{\tau} - R^{-1}\mathbf{a}\}, \quad (6)$$

где $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}(R)$ — целая часть вектора прямой решетки, зависящая от элемента R ее точечной группы симметрии $\mathcal{F} \in \mathcal{G}$.

Поддействуем оператором G на обе части уравнения (4). Периодическое поле кристалла $\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \mathcal{V}(\mathbf{r} + \mathbf{a})$ и оператор кинетической энергии $(-\hbar^2/2m_0)\nabla^2$ не меняются при всех преобразованиях пространственной группы (6), следовательно,

$$\mathcal{H}(\mathbf{r})G\psi_{nj\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_n(\mathbf{k})G\psi_{nj\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

т. е. функция $G\psi_{nj\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ должна быть блоховской функцией, соответствующей энергии $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$.

Из (6) и (5) следует

$$\begin{aligned} G\psi_{nj\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= u_{nj\mathbf{k}}(G^{-1}\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot G^{-1}\mathbf{r}) = \\ &= u_{nj\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{r} - R^{-1}\boldsymbol{\tau} - R^{-1}\mathbf{a}) \exp[-i\mathbf{k} \cdot (R^{-1}\boldsymbol{\tau} + R^{-1}\mathbf{a})] \exp(i\mathbf{k} \cdot R^{-1}\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (8)$$

где вектор $R^{-1}\mathbf{a}$ равен вектору прямой решетки (в том числе для несимметричных групп, когда R^{-1} может и не быть элементом симметрии кристалла).

Так как скалярное произведение векторов не изменится, если применить к каждому из них преобразование R , т. е.

$$(\mathbf{k}, R^{-1}\mathbf{r}) = (R\mathbf{k}, RR^{-1}\mathbf{r}) = (R\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (9)$$

то (8) можно представить в виде

$$G\psi_{nj\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \tilde{u}_{njR\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(iR\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (10)$$

где $\tilde{u}_{njR\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{nj\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{r} - R^{-1}\boldsymbol{\tau}) \exp[-iR\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau} + \mathbf{a})]$ — периодическая функция с периодом решетки (это следует из того, что $R^{-1}\mathbf{a}$ равен вектору решетки).

Блоховская функция (10) с волновыми векторами $R\mathbf{k}$ удовлетворяет тому же уравнению Шредингера (4), что и блоховская функция (5) с собственным значением энергии

$$\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_n(R\mathbf{k}). \quad (11)$$

Таким образом, изоэнергетические поверхности $\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = \text{const}$ в бриллюэновской зоне для всех полос (разрешенных зон) энергии обладают симметрией точечной группы прямой (и обратной) решетки.

Совокупность векторов $R\mathbf{k}$, где R — элемент точечной группы \mathcal{F} симметрии прямой решетки, называется *звездой волнового вектора* \mathbf{k} .

Покажем, что инвариантность уравнения Шредингера относительно обращения времени ($t \rightarrow -t$) приводит в некоторых случаях к дополнительной симметрии одноэлектронной энергии $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$.

Запишем для электрона проводимости временное уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi \quad (12)$$

и комплексно-сопряженное уравнение

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial(-t)} = \mathcal{H}\psi^*, \quad (12a)$$

где гамильтониан эрмитов (вещественен): $\mathcal{H} = \mathcal{H}^*$. Так как плотность вероятности нахождения электрона в состоянии \mathbf{k} пропорциональна $|\psi|^2$, то

обращение времени на нее не влияет. В то же время скорость электрона проводимости $(\hbar/im_0)\psi^*\nabla\psi$ меняет свое направление: $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$.

Для стационарного состояния:

$$\mathcal{H}\psi_n = \mathcal{E}_n\psi_n, \quad (13)$$

откуда

$$\mathcal{H}\psi_n^* = \mathcal{E}_n\psi_n^*, \quad (13a)$$

и, следовательно, ψ_n и ψ_n^* соответствуют одной и той же энергии \mathcal{E}_n . Если ψ_n и ψ_n^* линейно независимы, то это приводит к дополнительному вырождению. Из (12) и (13) видно, что это дополнительное вырождение связано с симметрией по отношению к обращению времени.

Для электрона в периодическом поле волновая функция

$$\psi_{nj\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = u_{nj\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \quad (14)$$

отличается от (5) заменой \mathbf{k} на $-\mathbf{k}$. Так как (5) и (14) удовлетворяют одному и тому же уравнению (4), то

$$\mathcal{E}_n(-\mathbf{k}) = \mathcal{E}_n(\mathbf{k}). \quad (15)$$

Таким образом, изоэнергетические поверхности $\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = \text{const}$ обладают центром симметрии независимо от того, обладает ли им прямая (обратная) решетка. (Учет спина электрона дает: $\mathcal{E}_{n\uparrow}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_{n\downarrow}(-\mathbf{k})$, где \uparrow, \downarrow — направление спина электрона.)

Если волновой вектор \mathbf{k} расположен внутри зоны Бриллюэна и направлен вдоль какой-либо из ее осей или плоскостей симметрии, то среди элементов группы симметрии \mathcal{F} прямой решетки имеются такие, что

$$R\mathbf{k} = \mathbf{k}. \quad (16)$$

Если конец волнового вектора \mathbf{k} лежит на границе зоны Бриллюэна, то преобразование симметрии R может превратить \mathbf{k} в эквивалентный вектор:

$$R\mathbf{k} = \mathbf{k} \pm \mathbf{b}_i, \quad (16a)$$

где \mathbf{b}_i — основной (базисный) вектор обратной решетки, $i = 1, 2, 3$.

Элементы G пространственной группы симметрии \mathcal{G} кристалла, у которых точечные преобразования R удовлетворяют соотношениям (16) или (16a), образуют ее подгруппу — группу $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}$ волнового вектора \mathbf{k} . Группа $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}$ определяет вырождение и симметрию блоховских волновых функций $\psi_{nj\mathbf{k}}$ в точке \mathbf{k} бриллюэновской зоны во всех зонах (полосах) разрешенных энергий электрона. Каждый элемент группы $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}$ преобразует блоховскую функцию $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ с волновым вектором \mathbf{k} и энергией $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ в другие блоховские функции с тем же (или эквивалентным) волновым вектором и с той же энергией. Для применения теории групп к определению вырождения и симметрии функций $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в определенных точках \mathbf{k} -про-

странства нужно знать в этих точках неприводимые представления группы $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}$ или хотя бы их характеры.

Установим связь между неприводимыми представлениями $\Gamma(G)$ группы $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}$ волнового вектора \mathbf{k} и неприводимыми представлениями $\Gamma(R)$ точечной группы симметрии $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$ волнового вектора.

Пусть известны представления $\Gamma(R)$ точечной группы $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$, элементы которой R оставляют вектор \mathbf{k} инвариантным или преобразуют его в эквивалентный, согласно (16) или (16a). (Вращения R преобразуют функцию $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ с волновым вектором \mathbf{k} в функцию $\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ с волновым вектором \mathbf{k}' , где \mathbf{k}' получается из \mathbf{k} вращением R в \mathbf{k} -пространстве.)

Покажем, что если $\Gamma(R)$ — неприводимое представление точечной группы $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$, то неприводимое представление $\Gamma(G)$ группы $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}$ волнового вектора \mathbf{k} есть (ограничение на \mathbf{k} и симметрию прямой решетки рассмотрены ниже):

$$\Gamma(G) = \Gamma(\{R | \boldsymbol{\tau} + \mathbf{a}\}) = \Gamma(R) \exp[i\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau} + \mathbf{a})], \quad (17)$$

где $G = \{R | \boldsymbol{\tau} + \mathbf{a}\}$ — элемент группы $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}$, который состоит из элемента R точечной группы симметрии $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$ волнового вектора, вектора \mathbf{a} прямой решетки и несобственной трансляции $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}(R)$.

Поскольку $\Gamma(R)$ — неприводимое представление точечной группы $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$ волнового вектора, то

$$\Gamma(R_2 R_1) = \Gamma(R_2) \Gamma(R_1). \quad (18)$$

Из (17) следует, что

$$\Gamma(G_2) \Gamma(G_1) = \Gamma(R_2) \Gamma(R_1) \exp\{i[\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau}_2 + \mathbf{a}_2) + \mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau}_1 + \mathbf{a}_1)]\}. \quad (19)$$

Для элемента $G_2 G_1$ группы $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}$ из (17) следует

$$\begin{aligned} \Gamma(G_2 G_1) &= \Gamma(\{R_2 | \boldsymbol{\tau}_2 + \mathbf{a}_2\} \{R_1 | \boldsymbol{\tau}_1 + \mathbf{a}_1\}) = \\ &= \Gamma(\{R_2 R_1 | R_2 \boldsymbol{\tau}_1 + R_2 \mathbf{a}_1 + \boldsymbol{\tau}_2 + \mathbf{a}_2\}) = \\ &= \Gamma(R_2 R_1) \exp[i\mathbf{k} \cdot (R_2 \boldsymbol{\tau}_1 + R_2 \mathbf{a}_1 + \boldsymbol{\tau}_2 + \mathbf{a}_2)]. \end{aligned} \quad (20)$$

Заменяя $\Gamma(R_2 R_1)$ в (20) согласно (18) на $\Gamma(R_2) \Gamma(R_1)$ и учитывая (19), получим

$$\Gamma(G_2 G_1) = \Gamma(G_2) \Gamma(G_1) \exp\{i[\mathbf{k} \cdot (R_2 \boldsymbol{\tau}_1 + R_2 \mathbf{a}_1) - \mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau}_1 + \mathbf{a}_1)]\}.$$

Используя для первых двух слагаемых показателя экспоненты преобразование (9), имеем

$$\Gamma(G_2 G_1) = \Gamma(G_2) \Gamma(G_1) \exp[i(R_2^{-1} \mathbf{k} - \mathbf{k}) \cdot (\boldsymbol{\tau}_1 + \mathbf{a}_1)]. \quad (21)$$

Если волновой вектор \mathbf{k} лежит внутри зоны Бриллюэна, то $R_2^{-1} \mathbf{k} = \mathbf{k}$, экспонента в (21) равна единице и, следовательно,

$$\Gamma(G_2 G_1) = \Gamma(G_2) \Gamma(G_1).$$

Итак, $\Gamma(G)$, определяемое равенством (17), — неприводимое представление группы \mathcal{G}_k волнового вектора.

Если вектор \mathbf{k} соответствует некоторой точке поверхности зоны Бриллюэна, то эквивалентный ему волновой вектор есть:

$$R_2^{-1} \mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{b},$$

где \mathbf{b} — вектор обратной решетки. При этом для симморфной пространственной группы $\tau_1 = \tau(R_1) = 0$ и экспонента в (21) тоже равна единице:

$$\exp(i[(R_2^{-1} \mathbf{k} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{a}_1]) = \exp(i\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}_1) = \exp[(2\pi i) \cdot (\text{целое число})] = 1.$$

Таким образом, и в этом случае $\Gamma(G)$ — неприводимое представление группы \mathcal{G}_k волнового вектора \mathbf{k} .

Несколько сложнее случай, когда конец вектора \mathbf{k} расположен на границе зоны Бриллюэна, но пространственная группа симметрии кристалла (прямой решетки) несимморфна.

§ 7.4. Звезда волнового вектора электрона в двумерной плоской квадратной решетке

Рассмотрим точечную группу \mathcal{F}_k для квадратной решетки при различных положениях волнового вектора \mathbf{k} в зоне Бриллюэна (включая ее границы). Если сторона квадрата прямой решетки равна a , то бриллюэновская зона тоже имеет форму квадрата со стороной $2\pi/a$ (рис. 7.1). Точечной группой \mathcal{F} прямой и обратной решетки является в этом случае группа C_{4v} с восемью элементами и пятью классами (табл. 4.4): E ; C_4 , C_4^3 ; C_2 ; σ_x , σ_y ; σ_d , σ_d' , где $\sigma_x \equiv \sigma_v(y, z)$, $\sigma_y \equiv \sigma_v(x, z)$ — плоскости отражения, содержащие ось симметрии $C_4^{(z)}$ и перпендикулярные осям x , y соответственно; σ_d , σ_d' — плоскости, проходящие через диагонали квадрата и ось C_4 .

В общем случае (рис. 7.1, а) звезда волнового вектора состоит из

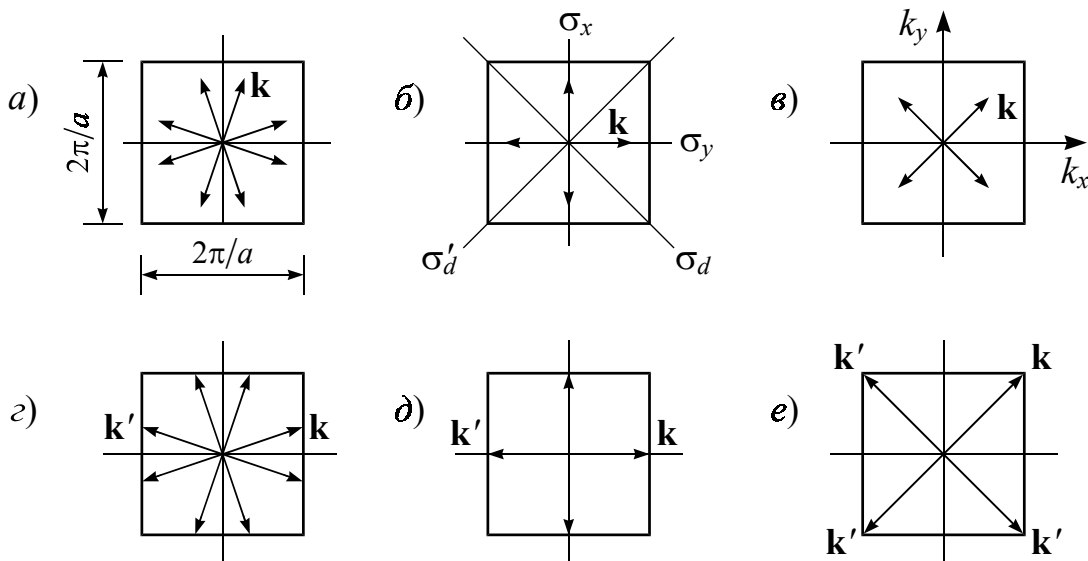


Рис. 7.1

восьми разных векторов \mathbf{k} , получающихся при применении к одному из них всех восьми элементов группы $\mathcal{F} = C_{4v}$; точечная группа $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$ симметрии волнового вектора состоит при этом из одного элемента E . В случае б) вектор лежит в плоскости σ_v и звезда волнового вектора состоит из четырех векторов, группа $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$ для одного вектора \mathbf{k} состоит из двух элементов: E, σ_v . В случае в) звезда волнового вектора тоже состоит из четырех векторов; группа $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$ для одного \mathbf{k} состоит из элементов E и σ_d . В случаях г), д) и е) концы векторов \mathbf{k} в звезде расположены на границе зоны Бриллюэна. Так как состояния $k_{x(y)}$ и $k'_{x(y)} = k_{x(y)} \pm 2\pi/a$ эквивалентны, то в случае г) \mathbf{k} -звезда состоит из четырех векторов, а точечная группа симметрии $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$ волнового вектора \mathbf{k} — из двух элементов: E и σ_v . В случае д) звезда волнового вектора состоит из двух векторов, а группа $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$ для одного \mathbf{k} — из четырех элементов: $E, C_2, 2\sigma_v$. Наконец, в случае е) все четыре изображенных волновых вектора эквивалентны, а группа $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$ для одного \mathbf{k} совпадает с точечной группой симметрии квадратной решетки C_{4v} .

Каждый волновой вектор \mathbf{k} в первой зоне Бриллюэна, при действии на него всех элементов симметрии точечной группы $\mathcal{F} = C_{4v}$, преобразуется в некоторое множество волновых векторов, которые вместе с исходным образуют звезду \mathbf{k} -представления. Если конец вектора \mathbf{k} не попадает в особые точки зоны Бриллюэна (оси симметрии, плоскости симметрии и граница зоны), то число векторов звезды равно числу элементов группы точечной симметрии. Такая звезда называется невырожденной (рис. 7.1, а). Если конец вектора \mathbf{k} попадает в особую точку зоны, то два или большее число векторов звезды совпадают. В этом случае звезда называется вырожденной. В частности, центру зоны Бриллюэна (узлу обратной решетки) во всех кристаллах соответствует вырожденная звезда с одним значением \mathbf{k} , равным нулю; центр зоны обозначается буквой Γ .

Для иллюстрации особых точек зоны Бриллюэна рассмотрим прямую и обратную квадратные двумерные решетки. Зона Бриллюэна (многоугольник Дирихле–Вороного в \mathbf{k} -плоскости) представляет собой квадрат (рис. 7.1, 7.2). Точечная группа C_{4v} симметрии квадратной решетки включает E — тождественный элемент, $C_4, C_4^3, C_4^2 (= C_2)$ — повороты вокруг оси симметрии четвертого порядка и $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_d, \sigma_d'$ — плоскости зеркальной симметрии. Плоскости σ_x и σ_y перпендикулярны осям k_x и k_y , а σ_d и σ_d' проходят через диагонали квадрата.

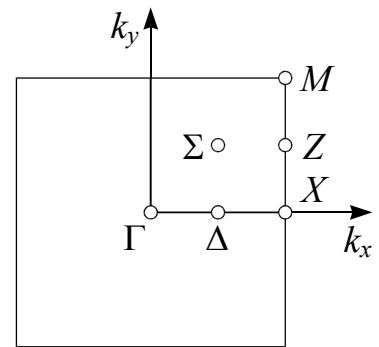


Рис. 7.2. Особые точки зоны Бриллюэна квадратной двумерной решетки

Четыре волновых вектора, соответствующие вершинам квадрата, эквивалентны, так как разделены только векторами обратной решетки. Поэтому точке M , как и точке Γ (центру зоны), соответствует вырожденная звезда, состоящая из одного вектора. Точке X , лежащей на оси симметрии

на границе зоны, соответствует вырожденная звезда, состоящая из двух векторов. Точкам Δ и Σ , лежащим на осях симметрии, но не совпадающим с X и M , и точкам типа Z , лежащим на границе зоны и не совпадающим с X и M , соответствуют вырожденные звезды, состоящие из четырех векторов. Любым другим не особым точкам зоны Бриллюэна, лежащим внутри нее, соответствуют невырожденные звезды, состоящие из восьми векторов (рис. 7.1). Между числом g элементов группы \mathcal{F} , порядком g_k группы \mathcal{F}_k и числом m различных “лучей” звезды $\{\mathbf{k}\}$ имеется соотношение: $g = g_k m$.

Если волновой вектор $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1$ электрона относится к невырожденной звезде, то число m векторов в звезде равно числу g элементов симметрии в точечной группе \mathcal{F} прямой решетки. Энергии состояний для всех векторов звезды одинаковы:

$$\mathcal{E}_\alpha(\mathbf{k}_1) = \mathcal{E}_\alpha(\mathbf{k}_2) = \dots = \mathcal{E}_\alpha(\mathbf{k}_g),$$

где индекс $\alpha = \{n, j\}$ включает номер n полосы (зоны) разрешенных для электрона энергий и квантовые числа j . Энергиям \mathcal{E}_α соответствуют волновые функции

$$|\mathbf{k}_1\alpha\rangle, |\mathbf{k}_2\alpha\rangle, \dots, |\mathbf{k}_g\alpha\rangle,$$

преобразующиеся друг через друга под действием операций симметрии точечной группы \mathcal{F} . Все эти функции относятся к одному неприводимому представлению α группы \mathcal{F} . В этом случае размерность представления пространственной группы \mathcal{G} в g раз больше размерности соответствующего представления группы симметрии \mathcal{G}_k волнового вектора \mathbf{k} .

Если волновой вектор $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1$ электрона принадлежит вырожденной звезде с m векторами $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_m$, то все элементы точечной группы \mathcal{F} можно разбить на два типа: 1) элементы симметрии, не изменяющие \mathbf{k}_1 (все повороты вокруг \mathbf{k}_1 и плоскости, содержащие \mathbf{k}_1), либо переводящие его в эквивалентный ($k'_{1x(y)} = k_{1x(y)} \pm 2\pi/a$); 2) элементы симметрии, переводящие \mathbf{k}_1 в неэквивалентный вектор. Элементы симметрии типа 1 в полной точечной группе \mathcal{F} прямой (и обратной) решетки образуют *подгруппу* — *точечную группу волнового вектора* \mathcal{F}_k . Волновые функции, относящиеся к одинаковым энергиям, можно классифицировать по неприводимым представлениям ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \dots$) группы вектора \mathbf{k}_1 . Каждому такому представлению будет *соответствовать* своя энергия и m волновых функций с разными векторами \mathbf{k}_i ($i = 1, 2, \dots, m$), образующими звезду:

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}_1\Gamma_1\rangle, |\mathbf{k}_2\Gamma_1\rangle, \dots, |\mathbf{k}_m\Gamma_1\rangle &\Rightarrow \text{энергия } \mathcal{E}_1(\mathbf{k}_1), \\ |\mathbf{k}_1\Gamma_2\rangle, |\mathbf{k}_2\Gamma_2\rangle, \dots, |\mathbf{k}_m\Gamma_2\rangle &\Rightarrow \text{энергия } \mathcal{E}_2(\mathbf{k}_1), \\ \dots\dots\dots & \end{aligned}$$

где $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \dots$ — неприводимые представления точечной группы \mathcal{F}_k волнового вектора в особых точках ($\Delta, \Sigma, Z, X, \Gamma, M$) зоны Бриллюэна.

Например, векторам $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1$, определяющим точки Δ зоны Бриллюэна (рис. 7.2), соответствует звезда, состоящая из четырех векторов (рис. 7.1, б). Группа этих векторов, или группа точек Δ зоны, содержит два элемента симметрии E, σ_y и имеет два неприводимых одномерных представления Δ_1 и Δ_2 , указанные в табл. 7.1. Для представлений Δ_1 и Δ_2 одной энергии электрона соответствуют по четыре волновые функции:

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}_1\Delta_1\rangle, |\mathbf{k}_2\Delta_1\rangle, |\mathbf{k}_3\Delta_1\rangle, |\mathbf{k}_4\Delta_1\rangle &\Rightarrow \text{энергия } \mathcal{E}_1(\mathbf{k}_1), \\ |\mathbf{k}_1\Delta_2\rangle, |\mathbf{k}_2\Delta_2\rangle, |\mathbf{k}_3\Delta_2\rangle, |\mathbf{k}_4\Delta_2\rangle &\Rightarrow \text{энергия } \mathcal{E}_2(\mathbf{k}_1). \end{aligned}$$

Аналогичная точкам Δ ситуация имеет место для точек Σ и Z , так как группы этих точек изоморфны.

Точкам X соответствует вырожденная звезда, состоящая из двух волновых векторов. Группа этих волновых векторов (группа точек X) содержит четыре элемента симметрии и четыре одномерных неприводимых представления (табл. 7.1). Поэтому одной энергии будут соответствовать по две функции, относящиеся к одному из четырех представлений группы точек X .

Таблица 7.1

**Характеры неприводимых представлений групп $\Delta, \Sigma, Z, X,$
 Γ, M — особых точек зоны Бриллюэна квадратной решетки**

Δ	E	σ_y	Σ	E	σ_d	Z	E	σ_x
Δ_1	1	1	Σ_1	1	1	Z_1	1	1
Δ_2	1	-1	Σ_2	1	-1	Z_2	1	-1
X	E	$C_4^2 = C_2$	σ_x	σ_y	Базисные функции			
X_1	1	1	1	1	$ p_z\rangle \propto z$			
X_2	1	1	-1	-1	$ d_{xy}\rangle \propto xy$			
X_3	1	-1	1	-1	$ p_y\rangle \propto y$			
X_4	1	-1	-1	1	$ p_x\rangle \propto x$			
C_{4v}	Γ	M	E	C_4, C_4^3	C_2	$2\sigma_v (= \sigma_y, \sigma_x)$	$2\sigma_d (= \sigma'_d, \sigma_d)$	Базисные функции
A_1	Γ_1	M_1	1	1	1	1	1	$z; 3z^2 - r^2$
A_2	Γ_2	M_2	1	1	1	-1	-1	$xy(x^2 - y^2)$
B_1	Γ_3	M_3	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	Γ_4	M_4	1	-1	1	-1	1	xy
E	Γ_5	M_5	2	0	-2	0	0	$x, y; xz, yz$

Точке Γ (центр зоны Бриллюэна) соответствует вырожденная звезда с одним волновым вектором $|\mathbf{k}| = 0$. В этом случае точечная группа $\mathcal{F}_k = \mathcal{F}_0$ волнового вектора совпадает с полной точечной группой $\mathcal{F} = C_{4v}$ квадратной решетки. Классификация состояний электрона проводимости производится по пяти неприводимым представлениям группы C_{4v} — группы точки Γ . Аналогичная точке Γ ситуация имеет место для точек M .

#7.3. Классификация электронных состояний в квадратной решетке

Рассмотрим в зоне Бриллюэна квадратной решетки точку Δ (рис. 7.2), соответствующую волновому вектору \mathbf{k}_x , направленному вдоль оси x . Пусть блоховская функция $|\mathbf{k}_x\rangle$ принадлежит некоторому неприводимому представлению пространственной группы симметрии \mathcal{G} квадратной решетки. Разделим элементы группы на два множества, одно из которых оставляет вектор \mathbf{k}_x неизменным, а другое — изменяет вектор k_x . К первому множеству относятся элементы E и σ_y , ко второму — C_4 , C_4^3 , C_2 , σ_x , σ_d и σ_d' . Преобразования второго множества дают функции с волновыми векторами \mathbf{k}_y , $-\mathbf{k}_x$ и $-\mathbf{k}_y$. Элементы симметрии первого множества, оставляющие рассматриваемый волновой вектор \mathbf{k}_x неизменным, образуют группу волнового вектора \mathcal{G}_k . Группа \mathcal{G}_k волнового вектора имеет два представления: симметричное Δ_1 и антисимметричное Δ_2 .

Построим с помощью одного из этих представлений, скажем, симметричного Δ_1 , неприводимое представление группы \mathcal{G}_k . Выберем функцию $|\mathbf{k}_x\rangle$ таким образом, чтобы она была симметричной по отношению к элементу σ_y . Затем, используя элементы второго класса, которые изменяют \mathbf{k}_x , образуем функции $|\mathbf{k}_y\rangle$, $|\mathbf{-k}_y\rangle$ и $|\mathbf{-k}_x\rangle$. Поскольку $\sigma_d' = C_4\sigma_y$, а σ_y есть элемент группы волнового вектора, обе операции σ_d' и C_4 приводят к одной и той же функции. Аналогично, используя равенства $\sigma_x = C_2\sigma_y$ и $C_4^3 = \sigma_d\sigma_y^2$, можно убедиться, что при применении операций σ_x и C_2 , а также σ_d и C_4^3 получаются одинаковые функции. Таким образом, получили четыре функции $|\mathbf{k}_x\rangle$, $|\mathbf{k}_y\rangle$, $|\mathbf{-k}_y\rangle$ и $|\mathbf{-k}_x\rangle$, которые преобразуются одна в другую и составляют неприводимое представление группы \mathcal{G}_k .

Аналогично может быть сделано построение для антисимметричного представления Δ_2 . \boxtimes

#7.4. Неприводимые представления и базисные функции группы симметрии плоской квадратной решетки

Прежде чем искать представления для случая квадратной решетки, напомним, каким образом преобразуются одноэлектронные функции (орбитали) s -, p -, и d -типов при преобразовании декартовых координат (см. § 4.7).

Угловая часть функций s -типа при всех преобразованиях координат остается неизменной. Из трех функций p -типа строятся три линейные комбинации, которые преобразуются как декартовы координаты:

$$|p_x\rangle \propto x, \quad |p_y\rangle \propto y, \quad |p_z\rangle \propto z.$$

Пять функций d -типа могут быть представлены в виде:

$$|d_{xy}\rangle \propto xy; \quad |d_{yz}\rangle \propto yz; \quad |d_{xz}\rangle \propto xz; \\ |d_{x^2-y^2}\rangle \propto x^2 - y^2; \quad |d_{z^2}\rangle \propto 3z^2 - r^2, \quad \text{где } r^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Порядок точечной группы симметрии $\mathcal{F} = C_{4v}$ прямой (и обратной) квадратной решетки равен восьми. Элементы C_4 и C_4^3 , σ_x и σ_y , σ_d и σ_d' группы попарно сопряжены. Поэтому группа C_{4v} имеет пять классов (E , $2C_4$, C_2 , $2\sigma_v$, $2\sigma_d$) и пять неприводимых представлений (четыре одномерных и одно двумерное). Поскольку размерность представления равна степени вырождения энергетического уровня квантовой системы, то в плоской квадратной решетке может быть четыре типа различных невырожденных уровня и один тип двукратно вырожденных уровней (см. § 4.1).

Рассмотрим точку Γ — группу волнового вектора $|\mathbf{k}| = 0$ квадратной решетки, и построим базисные функции для пяти ее неприводимых представлений.

Возьмем функцию s -типа. Угловая часть функции под действием элементов всех пяти классов группы остается неизменной. Так что характеры полносимметричного представления, которое обозначим Γ_1 , есть единицы.

Рассмотрим теперь волновые функции типа $|p_x\rangle$ и $|d_z^2\rangle$. При всех преобразованиях группы функция типа $|p_z\rangle \propto z$ остается неизменной (изменяются только координаты x и y), и, следовательно, она преобразуется по представлению Γ_1 , как и s -функция. То же, очевидно, относится и к функции типа $|d_z^2\rangle \propto 3z^2 - r^2$, где r^2 инвариантно по отношению к преобразованиям группы C_{4v} . Таким образом, для одномерного представления Γ_1 найдены по крайней мере три различных базиса: функции типов $|s\rangle$, $|p_z\rangle$ и $|d_z^2\rangle$.

Что касается представления Γ_2 , то оно осуществляется базисными волновыми функциями g -типа (орбитальное число $l = 4$), преобразующимися как $xy(x^2 - y^2)$.

Аналогичным образом найдем представление Γ_3 , произведя операции симметрии группы C_{4v} над функциями типа $|d_{x^2-y^2}\rangle \propto x^2 - y^2$. В результате получим:

$$\begin{aligned} E|d_{x^2-y^2}\rangle &= |d_{x^2-y^2}\rangle, & C_4|d_{x^2-y^2}\rangle &= y^2 - (-x)^2 = -|d_{x^2-y^2}\rangle, \\ C_4^3|d_{x^2-y^2}\rangle &= (-y)^2 - x^2 = -|d_{x^2-y^2}\rangle, & C_2|d_{x^2-y^2}\rangle &= (-x)^2 - (-y)^2 = |d_{x^2-y^2}\rangle, \\ \sigma_d|d_{x^2-y^2}\rangle &= (-y)^2 - (-x)^2 = -|d_{x^2-y^2}\rangle, & \sigma_x|d_{x^2-y^2}\rangle &= (-x)^2 - y^2 = |d_{x^2-y^2}\rangle, \\ \sigma_d'|d_{x^2-y^2}\rangle &= y^2 - x^2 = -|d_{x^2-y^2}\rangle, & \sigma_y|d_{x^2-y^2}\rangle &= x^2 - (-y)^2 = |d_{x^2-y^2}\rangle. \end{aligned}$$

Функция типа $|d_{xy}\rangle \propto xy$ под воздействием тождественного преобразования E , поворота C_2 (на угол π) и отражения σ_d или σ_d' относительно диагонали квадрата умножается на $+1$, а при поворотах C_4 (на $\pi/2$) и C_4^3 (на $-\pi/2$) и отражениях σ_x и σ_y умножается на -1 . Это дает (представление Γ_4):

$$\begin{aligned} E|d_{xy}\rangle &= xy = |d_{xy}\rangle, & C_4|d_{xy}\rangle &= y(-x) = -|d_{xy}\rangle, \\ C_4^3|d_{xy}\rangle &= -yx = -|d_{xy}\rangle, & C_2|d_{xy}\rangle &= -x(-y) = |d_{xy}\rangle, \\ \sigma_d|d_{xy}\rangle &= -y(-x) = |d_{xy}\rangle, & \sigma_x|d_{xy}\rangle &= -xy = -|d_{xy}\rangle, \\ \sigma_d'|d_{xy}\rangle &= xy = |d_{xy}\rangle, & \sigma_y|d_{xy}\rangle &= x(-y) = -|d_{xy}\rangle. \end{aligned}$$

Обратимся к функции типа $|p_x\rangle \propto x$ и $|p_y\rangle \propto y$. При повороте вокруг оси 4-го порядка x преобразуется в y и y — в $-x$. Поэтому преобразования

функций $|p_x\rangle$ и $|p_y\rangle$ нельзя рассматривать порознь, а только совместно, как один неприводимый базис. Представление, осуществляемое двумя функциями базиса $|p_x\rangle$ и $|p_y\rangle$, является двумерным. Обозначим это двумерное представление Γ_5 и выпишем его матрицы:

$$\begin{aligned} E \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, & C_4 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, & C_4^3 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \\ C_2 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, & \sigma_d \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, & \sigma_d' \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \\ \sigma_x \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, & \sigma_y \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Очевидно, что функции типа $|d_{xz}\rangle \propto xz$ и $|d_{yz}\rangle \propto yz$ тоже будут преобразовываться по представлению Γ_5 , как и $|p_x\rangle$ и $|p_y\rangle$, поскольку координата z не изменяется под воздействием элементов группы.

Базисные функции неприводимых представлений $\Gamma_1, \dots, \Gamma_5$ точки Γ (центра зоны Бриллюэна) представлены в табл. 7.1.

Таким же путем могут быть найдены представления и характеры для других симметричных точек X, M, Δ, Σ, Z квадратной решетки. \boxtimes

#7.5. Неприводимые представления пространственной группы \mathcal{G} симметрии кристалла характеризуются: 1) совокупностью векторов \mathbf{k} , образующих звезду; 2) неприводимыми представлениями группы $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}$ симметрии волнового вектора. Размерность неприводимого представления группы \mathcal{G} равна произведению числа векторов \mathbf{k} в звезде на размерность неприводимого представления группы $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}$.

На границах зоны Бриллюэна энергия стационарных состояний \mathcal{E}_α как функция волнового вектора \mathbf{k} обладает важным свойством: функция $\mathcal{E}_\alpha(\mathbf{k})$ принимает максимальное или минимальное значение при пересечении границы зоны¹²⁾. Для доказательства этого утверждения рассмотрим две точки X (см. рис. 7.2 и 7.1) с координатами k_{1x}, k_{2x} и $k_{2x} = k_{1x} - 2\pi/a, k_{2y} = k_{1y}$ на границах зоны Бриллюэна квадратной решетки. Поскольку координаты этих точек в направлении оси x отличаются на модуль вектора обратной решетки, то эти точки представляют одно и то же состояние, следовательно, $\mathcal{E}_\alpha(k_{1x}) = \mathcal{E}_\alpha(k_{2x})$. Но в соответствии с соотношением (3.15) имеем $\mathcal{E}_\alpha(k_{1x}) = \mathcal{E}_\alpha(k_{2x}) = \mathcal{E}_\alpha(-k_{1x})$. Если $k_{1x} \rightarrow +\pi/a$, то $k_{2x} \rightarrow -\pi/a$, следовательно, $\lim_{\delta \rightarrow +0} \mathcal{E}_\alpha(+\pi/a - \delta) = \lim_{\delta \rightarrow +0} \mathcal{E}_\alpha(-\pi/a - \delta) = \lim_{\delta \rightarrow +0} \mathcal{E}_\alpha(-\pi/a + \delta)$. Итак, в окрестно-

¹²⁾ Наличие в точечной группе кристалла плоскости симметрии, параллельной некоторой грани зоны Бриллюэна, приводит к обращению в нуль нормальной производной от энергии по квазиволновому вектору электрона на этой грани, т. е. $\nabla_k \mathcal{E}_\alpha = 0$. Например, для гранецентрированной кубической решетки зона Бриллюэна представляет собой кубооктаэдр (усеченный октаэдр). На квадратных гранях $\nabla_k \mathcal{E}_\alpha = 0$, в то время как на гексагональных — $\nabla_k \mathcal{E}_\alpha \neq 0$, так как в точечной группе симметрии кубооктаэдра не существует плоскостей симметрии, параллельных гексагональным граням.

сти точек $\pm\pi/a$ зоны Бриллюэна энергия есть четная функция волнового вектора k_x , т. е. $\left(\partial\mathcal{E}_\alpha/\partial k_x\right)_{k_x=\pm\pi/a} = 0$.

В кристаллах, пространственные группы \mathcal{G} которых содержат винтовые оси или плоскости скольжения (или то и другое вместе), некоторым точкам или линиям (иногда и граням) на поверхности зоны Бриллюэна соответствуют только двумерные неприводимые представления. В этих местах поверхности зоны должно наблюдаться *слияние энергетических полос* из-за вырождения, связанного с симметрией кристалла, т. е. энергии $\mathcal{E}_\alpha(\mathbf{k})$, соответствующие разным волновым функциям $|\mathbf{k}\alpha\rangle$ при векторах \mathbf{k} , попадающих в такие особые места зоны, становятся равными; $\alpha = \{n, j\}$.

Преобразования симметрии точечной группы \mathcal{F} прямой решетки переводят вектор \mathbf{k} в *звезду*, составленную из векторов $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_m$. Во всех точках звезды собственные значения энергии одинаковы, а собственные функции получаются применением преобразований симметрии пространственной группы \mathcal{G} к собственным функциям, принадлежащим вектору \mathbf{k} . Введем понятие *ограниченного объема* v_c внутри зоны Бриллюэна как объема, в который входят все точки, не принадлежащие одной и той же звезде; $v_c = v_b/g$, где $v_b = (2\pi)^3/(\mathbf{a}_1, [\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3])$ — объем зоны Бриллюэна, g — число элементов точечной группы \mathcal{F} , характеризующей симметрию направлений в прямой решетке с объемом элементарной ячейки $v_a = (\mathbf{a}_1, [\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3])$.

Собственные волновые функции гамильтониана в уравнении Шредингера (3.4), инвариантного при всех преобразованиях симметрии кристалла,

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(1)}, \Psi_{\mathbf{k}}^{(2)}, \dots, \Psi_{\mathbf{k}}^{(l_\alpha)}$$

образуют базис неприводимого представления $\Gamma_{\mathbf{k}}^{(\alpha)}$ группы $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}$ волнового вектора; l_α — размерность неприводимого представления. Блоховские функции $\Psi_{\mathbf{k}}^{(1)}, \Psi_{\mathbf{k}}^{(2)}, \dots, \Psi_{\mathbf{k}}^{(l_\alpha)}$ вместе с собственными функциями $|\mathbf{k}\alpha\rangle$, соответствующими векторам звезды \mathbf{k} , образуют базис неприводимого представления $\Gamma_{\mathbf{k}}^{(\alpha)}(G)$ пространственной группы \mathcal{G} кристалла. Размерность этого представления равна ml_α , где m — число различных точек (лучей) в звезде вектора \mathbf{k} . Сумма квадратов размерностей неприводимых неэквивалентных представлений, полученных таким образом, есть

$$\sum_{\mathbf{k} \in v_c} \sum_{\alpha} (ml_\alpha)^2 = \sum_{\mathbf{k} \in v_c} m^2 g_{\mathbf{k}},$$

где $g_{\mathbf{k}} = \sum_{\alpha} l_\alpha^2$ — порядок точечной группы симметрии $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$ волнового вектора \mathbf{k} в зоне Бриллюэна. Поскольку произведение $mg_{\mathbf{k}}$ равно порядку g точечной группы \mathcal{F} кристалла, то

$$\sum_{\mathbf{k} \in v_c} mg = \sum_{\mathbf{k} \in v_b = gv_c} g = N_t g,$$

где N_t — число элементов группы трансляций \mathcal{T} . \boxtimes

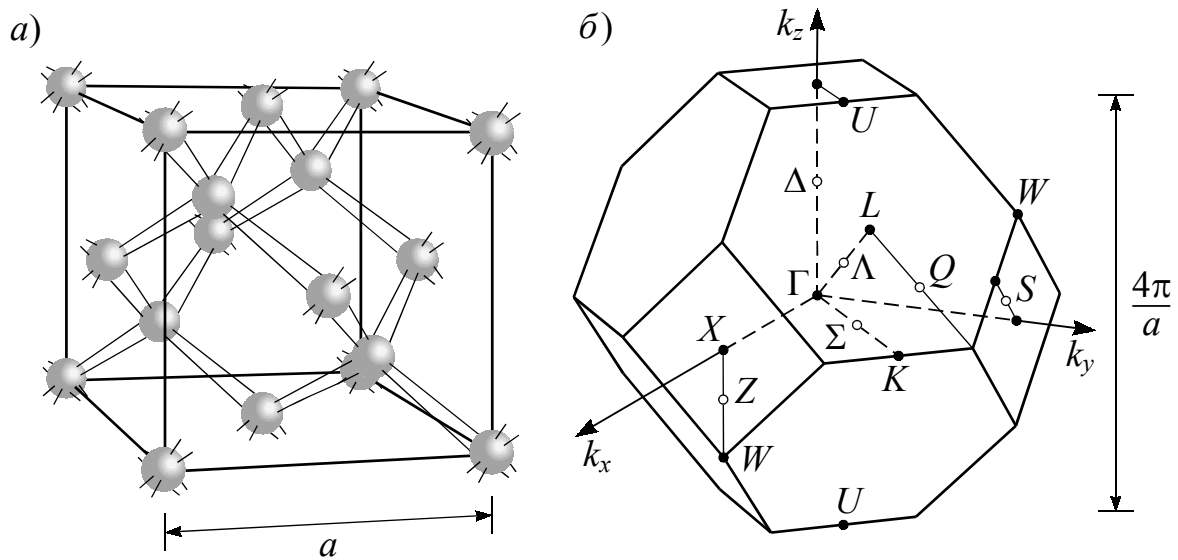


Рис. 7.3. а) Фрагмент кристаллической решетки алмаза (гранецентрированная решетка, каждому узлу которой сопоставлены два атома углерода с расстоянием между ними $a\sqrt{3}/4$). б) Первая зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки; k_x, k_y, k_z — оси декартовой системы координат в пространстве квазиволновых векторов, $a = 0.357$ нм — постоянная решетки

#7.6. Первая зона Бриллюэна — множество точек, расстояние которых до заданного узла обратной решетки меньше, чем расстояние до всех других узлов. Кристаллы алмаза, кремния, германия, серого олова (α -Sn), арсенида галлия (GaAs), антимонида индия (InSb), нитрида галлия (GaN) и некоторых других полупроводниковых материалов имеют гранецентрированную кубическую решетку Браве, каждому узлу которой сопоставлены два одинаковых атома (структура алмаза) или два различных атома (структура цинковой обманки). Два атома отстоят друг от друга на $1/4$ пространственной диагонали кристаллографической элементарной ячейки, содержащей 8 атомов.

Обратной решеткой прямой гранецентрированной кубической решетки (рис. 6.4) является объемноцентрированная кубическая решетка. Если построить первую зону Бриллюэна вокруг одного узла объемноцентрированной кубической решетки, то получим фигуру в пространстве квазиволновых векторов k_x, k_y, k_z в форме кубооктаэдра (14 граней) (рис. 7.3). Точки симметрии зоны Бриллюэна обозначены греческими буквами внутри зоны Бриллюэна, латинскими буквами — на поверхности. Симметрия особых точек зоны Бриллюэна представлена в табл. 7.2. (Для кристаллов алмаза $2\pi/a = 17.62$ нм⁻¹.) Общие сведения о зоне Бриллюэна представлены в табл. 7.3.

Максимум полной энергии электрона валентной зоны (Si, Ge, алмаз) находится в Γ -точке ($k_x = k_y = k_z = 0$). Для некоторых полупроводниковых соединений в ν -зоне имеется несколько экстремумов энергии в окрестно-

сти Γ -точки. Минимум полной энергии электрона s -зоны для GaAs, InSb, GaN также находится в Γ -точке. В кристаллах германия 8 минимумов (долин) расположены в L -точках на границе зоны Бриллюэна, так что первой зоне Бриллюэна принадлежат 4 долины. В кристаллическом кремнии каждый из 6 минимумов находится на расстоянии $0.85(2\pi/a)$ от центра зоны Бриллюэна в направлении точек X . Примерно такое же, как и в Si, расположение шести изоэнергетических минимумов (долин) в s -зоне монокристалла алмаза.

Таблица 7.2

Точки симметрии зоны Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки (см. рис. 7.3)

Точка	Операции симметрии	Точечная группа \mathcal{F}_k	m^a	g_k^b
$\Gamma = (0, 0, 0)$	$E, 8C_3, 3C_4^2, 6C_4, 6C_2, I, 8S_6, 3\sigma_h, 6S_4, 6\sigma_d$	O_h	1	48
$X = \left(0, \frac{2\pi}{a}, 0\right)$	$E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', I, 2S_4, \sigma_z, 2\sigma_v, 2\sigma_d$	D_{4h}	3	16
$L = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$	$E, 2C_3, 3C_2, I, 2S_6, 3\sigma_d$	D_{3d}	4	12
$W = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, \frac{\pi}{a}\right)$	$E, 2S_4, C_2, 2C_2', 2\sigma_d$	D_{2d}	6	8
$K = \left(\frac{3\pi}{2a}, \frac{3\pi}{2a}, 0\right)$	$E, C_2, 2\sigma_v$	C_{2v}	12	4
$Z = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, k_z\right)$	$E, C_2, 2\sigma_v$	C_{2v}	12	4
$S = \left(k_x, \frac{2\pi}{a}, k_x\right)$	$E, C_2, 2\sigma_v$	C_{2v}	12	4
$\Delta = (0, 0, k_z)$	$E, 2C_4, C_2, 2\sigma_v, 2\sigma_d$	C_{4v}	6	8
$\Lambda = (k_x, k_x, k_x)$	$E, 2C_3, 3\sigma_v$	C_{3v}	8	6
$\Sigma = (k_x, k_x, 0)$	$E, C_2, 2\sigma_v$	C_{2v}	12	4

^{a)} m — число различных точек (лучей) в звезде волнового вектора \mathbf{k}

^{b)} g_k — порядок группы \mathcal{F}_k волнового вектора \mathbf{k}

Таблица 7.3

Основные сведения о зоне Бриллюэна

Термин	Определение
Эквивалентные волновые векторы	Точки \mathbf{k} -поверхности зоны Бриллюэна удовлетворяют условию: $\mathbf{k}^2 = (\mathbf{k} - \mathbf{b})^2$ или $\mathbf{b}^2 - 2(\mathbf{k}, \mathbf{b}) = 0$, где \mathbf{b} — произвольный вектор обратной решетки. Векторы \mathbf{k} и \mathbf{k}' , связанные соотношением $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{b}$, называются эквивалентными.

Продолжение табл. 7.3

Теорема Блоха	Волновая функция является суперпозицией функций вида $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$, где $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ для произвольного вектора \mathbf{a} прямой решетки. Т. е. функцию $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ можно представить в виде плоской волны с волновым вектором \mathbf{k} , промодулированной функцией $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, которая зависит от \mathbf{k} и обладает той же периодичностью, что и кристаллический потенциал.
Свойства точек зоны Бриллюэна	<p>Никакие две точки, расположенные внутри первой зоны Бриллюэна, не являются эквивалентными.</p> <p>Для любой точки вне первой зоны Бриллюэна всегда существует эквивалентная ей точка внутри этой зоны.</p> <p>Каждая точка поверхности зоны эквивалентна по крайней мере одной точке, также лежащей на поверхности.</p> <p>Любое состояние электрона проводимости в решетке представляется в виде суперпозиции со значениями волнового вектора \mathbf{k}, лежащими внутри или на поверхности первой зоны Бриллюэна.</p>
Зависимость энергии от волнового вектора	<p>Энергия $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ как функция \mathbf{k} многозначна, т. е. каждому заданному значению \mathbf{k} отвечает несколько значений энергии.</p> <p>Энергия описывается несколькими функциями $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, каждая из которых непрерывна внутри первой зоны Бриллюэна. Значения этих функций энергии разбиваются на энергетические полосы (зоны разрешенных энергий).</p> <p>Эти функции $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ могут иметь разрывы лишь на границе зоны Бриллюэна.</p> <p>Ограничение области изменения волнового вектора \mathbf{k} значениями, лежащими внутри первой зоны Бриллюэна, условно, так как все \mathbf{k}-пространство может быть заполнено зонами Бриллюэна, центрированными на различных узлах обратной решетки.</p> <p>Энергия $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ является периодической функцией волнового вектора.</p>
“Звезда” волнового вектора	<p>Поддействовав всеми операциями симметрии точечной группы решетки на волновой вектор \mathbf{k} из первой зоны Бриллюэна, получим “звезду” вектора \mathbf{k}. “Звезда” отражает всю симметрию решетки по отношению к вращениям и отражениям. Функции Блоха $\psi_{\mathbf{k}}$, соответствующие к различным волновым векторам \mathbf{k} “звезды”, образуют базис неприводимого представления пространственной группы. Размерность представления равна кратности вырождения соответствующего энергетического уровня.</p>

Окончание табл. 7.3

Группа волнового вектора	Операции симметрии из пространственной группы прямой (обратной) решетки, переводят волновой вектор \mathbf{k} в себя или в эквивалентный ему вектор. Совокупность таких операций называется группой волнового вектора \mathbf{k} . Группа вектора \mathbf{k} является подгруппой полной группы симметрии кристалла. Для большинства векторов \mathbf{k} их группа симметрии тривиальна, т. е. состоит только из тождественного преобразования.
Условия совместимости	Состояния, соответствующие вектору \mathbf{k} первой зоны Бриллюэна, классифицируют в соответствии с неприводимыми представлениями группы симметрии этого волнового вектора. При малом смещении вектора \mathbf{k} его группа симметрии не увеличивается. Если группа становится меньше (симметрия понижается), то часть вырождения снимается. Как и в случае расщепления уровней примесного атома кристаллическим полем, можно определить те неприводимые представления, на которые расщепляется исходное представление. Условия, связывающие неприводимые представления в соседних точках, линиях и плоскостях зоны Бриллюэна, называются условиями совместимости.

☒

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Словарь терминов

Даны наиболее важные и/или часто встречающиеся в учебном пособии термины. *Курсивом* выделены термины, смысл которых раскрывается в других статьях словаря.

Абелева группа. Коммутативная группа. *Группа*, все элементы которой коммутируют друг с другом. Все *неприводимые представления* одномерны.

Абстрактная группа. *Группа* называется абстрактной в случае, когда *элементы* группы не заданы конкретно, например, как преобразования множества.

Автоморфизм. *Изоморфное отображение* группы (или любой *алгебраической структуры*) на себя.

Адиабатическое приближение. Метод расчета систем, состоящих из частиц большой и малой масс, в котором рассматривается движение частиц малой массы в поле заданной конфигурации тяжелых частиц (большой массы).

Аксиомы. Условия, налагаемые определением группы (или другой *алгебраической структуры*) на *операции*. Используются при аксиоматическом построении теории.

Алгебра. *Кольцо* A называется алгеброй над *полем* K , если A — аддитивная группа и *векторное пространство* над K и, кроме того, для любого λ из K и любых элементов u, v из A выполняются соотношения $\lambda(uv) = (\lambda u)v = u(\lambda v)$.

Алгебраическая структура. Система $\mathcal{A} = \{A; f_1, f_2, \dots, f_n, \dots\}$, где A — некоторое *множество*; $f_1, f_2, \dots, f_n, \dots$ — *операции*, определенные на элементах этого множества. Должны выполняться *аксиомы* для этой структуры.

Асимметрическая единица. Минимальная часть кристаллической структуры, не имеющая ни оси, ни плоскости, ни центра симметрии. Действие на нее операций симметрии пространственной группы приводит к воссозданию элементарной ячейки, а следовательно, и всего кристалла.

Ассоциативность. Бинарная *операция* \circ называется ассоциативной, если для любых трех элементов $A \circ B \circ C = (A \circ B) \circ C = A \circ (B \circ C)$. Ассоциативность означает, что результат умножения не зависит от группировки сомножителей.

Базис. Базисом векторного пространства называется *линейно независимая* система образующих.

Базисные векторы. *Векторы*, входящие в *базис*.

Базисные функции. Элементы *базиса* в *векторном пространстве* функций.

Бесконечномерное векторное пространство. *Векторное пространство*, в котором существует бесконечное множество линейно независимых векторов.

Браве решетка — дискретное множество некопланарных векторов, являющееся полным в отношении векторного сложения и вычитания (т. е. сумма и разность любых двух векторов из этого множества также принадлежит ему). В трехмерном пространстве возможно только 14 решеток Браве и любая кристаллическая структура может быть представлена одной из них.

Бриллюэна зона (первая) — область пространства (квази)волнового вектора \mathbf{k} , содержащая все точки, расположенные ближе к данному узлу обратной решетки, чем к любому другому.

Вектор. Элемент *векторного пространства*. Выбор *базиса* отождествляет вектор с набором чисел a_i с одним индексом, обычно располагаемых в виде строки или столбца. *Тензор* первого ранга.

Векторное пространство. Так называется коммутативная *группа* V с умножением на элементы *поля* K . При этом любому α из K и любому элементу u из V сопоставлен элемент αu из V , и для любых α, β из K и u, v из V выполняются соотношения $(\alpha + \beta)u = \alpha u + \beta u$, $\alpha(u + v) = \alpha u + \alpha v$, $(\alpha\beta)u = \alpha(\beta u)$, для единичного элемента 1 из K и любого элемента u из V справедливо соотношение $1u = u$.

Вероятность квантового перехода. Вероятность обнаружить квантовую систему в квантовом состоянии $|b\rangle$, если первоначально система находилась в квантовом состоянии $|a\rangle$.

Взаимно однозначное соответствие. То же, что *взаимно однозначное отображение*.

Взаимно однозначное отображение. *Отображение* f множества X на множество Y , когда уравнение $f(x) = y$ имеет единственное решение $x \in X$ для любого $y \in Y$.

Внешняя прямая сумма. То же, что *прямая сумма*.

Внутренняя прямая сумма. *Векторное пространство* V называется внутренней прямой суммой двух своих *подпространств* V_1 и V_2 , если любой вектор $\mathbf{v} \in V$ однозначно представим в виде суммы $\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2$, где $\mathbf{v}_1 \in V_1$ и $\mathbf{v}_2 \in V_2$. Это эквивалентно двум условиям: $V = V_1 + V_2$ и $V_1 \cap V_2 = 0$.

Возбужденное состояние. Любое состояние квантовой системы с энергией, превышающей энергию основного состояния (соответствующего наименьшему значению энергии).

Волновая функция. Функция, определяющая вектор состояния $|a\rangle$ квантовой системы в непрерывном *базисе*. Например, координатное представление состояния $|a\rangle$ записывается $\Psi(x) = \langle a|x\rangle$, импульсное представление $\Psi(p) = \int \exp(-ipx) \Psi(x) dx = \langle a|p\rangle$.

Вырождение случайное. Вырождение уровня энергии системы, не обусловленное группой ее симметрии в трехмерном координатном пространстве.

Вырождение уровня. Ситуация, когда данному энергетическому уровню отвечает несколько различных независимых состояний. Число таких со-

стояний называется кратностью вырождения этого уровня (говорят также “кратность вырождения состояния”).

Гамильтониан. *Оператор* полной энергии квантовой системы. Определяет эволюцию квантовой системы.

Генераторы группы. Набор элементов группы, из которого может быть получен любой элемент группы с помощью умножения и обращения.

Гильбертово пространство. *Векторное пространство* (обычно бесконечномерное) над полем комплексных (или действительных) чисел, в котором задано эрмитово *скалярное произведение* (\mathbf{x}, \mathbf{y}) и которое является полным относительно нормы $|\mathbf{x}| = \sqrt{(\mathbf{x}, \mathbf{x})}$. Оператор A в гильбертовом пространстве H называется унитарным (или эрмитовым), если $(A\mathbf{x}, A\mathbf{y}) = (\mathbf{x}, \mathbf{y})$ (или $(A\mathbf{x}, \mathbf{y}) = (\mathbf{x}, A\mathbf{y})$), где $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in H$.

Главная диагональ. Все элементы *квадратной матрицы*, стоящие на пересечениях строк и столбцов с одинаковыми номерами.

Гомоморфизм. Гомоморфизмом группы G в группу F называется *отображение* $\varphi: G \rightarrow F$ такое, что $\varphi(ab) = \varphi(a) \cdot \varphi(b)$ для любых элементов a и b группы G (здесь произведение ab берется в группе G , а произведение $\varphi(a) \cdot \varphi(b)$ в группе F). Отличается от *изоморфизма* тем, что не требует взаимной однозначности, т. е. это отображение вида “много в один”. Отношение “один ко многим” обозначают “вороньей лапой” (многозначное отображение). Гомоморфное отображение означает, что образ результата операции, производимой над элементами исходного множества, можно получить, выполнив над образами элементов операцию, определенную на содержащем их множестве.

Группа. Множество элементов с законом композиции (называемым умножением), такое, что: а) умножение ассоциативно, б) группа содержит единичный элемент, в) для каждого элемента группы существует обратный элемент, г) все произведения и степени элементов содержатся в группе. Группа — пара $\{G; \varphi\}$, состоящая из множества G и заданной на нем двухместной (бинарной) *операции* φ ; операция φ ассоциативна, существует *единичный элемент*, и для каждого элемента из G существует обратный.

Группа преобразований (отображений). *Подгруппа* группы *взаимно однозначных отображений* множества в себя.

Группа симметрии системы. *Группа* движений евклидова пространства, переводящих (физическую) систему в себя.

Групповая алгебра. *Алгебра* $K[G]$ над *полем* K , базис которой изоморфен *группе* G по умножению.

Групповая операция. В группе $\{G; \varphi\}$ — это функция φ , которая каждой паре элементов из G ставит в соответствие некоторый элемент из G . Если групповая операция записывается в виде умножения, то говорят о групповом умножении. Если же групповая операция записывается в виде сложения (обычно для *абелевых групп*), то группа называется аддитивной.

Движение. Взаимно однозначное *отображение* (соответствие) между точками евклидовой плоскости или евклидова трехмерного пространства (взаимно однозначное отображение плоскости или пространства на себя), которое сохраняет расстояние между точками.

Двойные группы. *Группы*, используемые при изучении систем с полуцелым угловым моментом (спином). Являются *подгруппами* двукратной накрывающей группы движений.

Деление. В *группах* делением на элемент A называют умножение слева или справа на элемент A^{-1} . Дает решение X уравнений $A X = B$ или $X A = B$.

Дистрибутивность. Одна *операция* (например, умножение) дистрибутивна относительно другой операции (например, сложения), если выполняются тождества $(A + B)C = AC + BC$ и $C(A + B) = CA + CB$. Если выполняется только первое тождество, то говорят, что операция дистрибутивна справа. Если выполняется только второе тождество, то операция называется дистрибутивной слева.

Длина цикла. Число n элементов, входящих в цикл (a_1, a_2, \dots, a_n) , т. е. число фактически перемещаемых циклом элементов.

Дополнение подмножества. Дополнением подмножества A называется подмножество, объединение которого с подмножеством A совпадает со всем множеством, а пересечение пусто (*пустое множество*).

Дополнение подпространства. Дополнением подпространства W векторного пространства V называется *подпространство* W' такое, что V является *внутренней прямой суммой* подпространств W и W' .

Единичная подгруппа. *Подгруппа* группы, состоящая только из *единичного элемента*, называется также тривиальной подгруппой.

Единичный элемент. Элемент E группы G , для которого при любом $R \in G$ выполняются соотношения $ER = RE = R$. Единичным элементом *кольца* называется единичный элемент *полугруппы*, образуемой ненулевыми элементами кольца относительно заданного в нем *умножения*.

Замкнутость относительно операции. Свойство подмножества *группы*, состоящее в том, что произведения элементов подмножества также принадлежат подмножеству.

Идемпотент. Элемент a группы или алгебры называется идемпотентом, если $aa = a$. Идемпотентные операторы называются также *проекционными операторами* (проекторами).

Изодинамические операции. Применимые к нежестким молекулам операции, которые переводят молекулу в конформацию с такой же энергией, что и у исходной конформации, но которые не являются операциями точечной симметрии.

Изоморфизм. Взаимно однозначный *гомоморфизм*. Например, функция $y = \ln x$ взаимно однозначно отображает множество положительных чисел

на множество всех действительных чисел. Рассматриваем в первом множестве операцию умножения, во втором — операцию сложения и в обоих множествах отношение меньше ($<$) между элементами. Пусть $y_1 = \ln x_1$, $y_2 = \ln x_2$, тогда взаимно однозначное соответствие согласовано с операциями и отношением ($<$): $x_1 \rightarrow y_1$, $x_2 \rightarrow y_2$, $x_1 x_2 \rightarrow y_1 + y_2$, $x_1 < x_2 \Leftrightarrow y_1 < y_2$. Функция логарифм, как говорят, изоморфно отображает множество $X = \{x: x > 0\}$ на множество $Y = \{y: -\infty < y < +\infty\}$, причем операция умножения и отношение “меньше” во множестве X переходит согласованно в операцию сложения и отношение “меньше” во множестве Y . На этом изоморфизме построена логарифмическая линейка: складывая логарифмы, умножаем числа. Вообще, в математике объекты строятся “с точностью до изоморфизма”.

Изоморфное отображение. Взаимно однозначное *гомоморфное отображение*.

Интеграл перекрытия. *Скалярное произведение двух векторов* пространства состояний. В квантовой механике молекул применяется термин “интеграл перекрывания”.

Квадратная матрица. *Матрица*, в которой число столбцов совпадает с числом строк.

Квазиимпульс. Квазиимпульс является обобщением понятия импульса для случая движения частицы в пространстве с периодическим потенциалом. Компоненты квазиимпульса являются *квантовыми числами*, характеризующими состояния частицы в кристалле. Квазиимпульс определен с точностью до вектора обратной решетки.

Квазиклассическое приближение. Метод нахождения *волновых функций* и уровней энергии путем разложения их по степеням отношения длины де-Бройлевской волны частицы к характерным размерам системы.

Квантование. Переход от классической системы к квантовой, состоящий в замене коммутативного умножения функций на фазовом пространстве (наблюдаемых) некоммутативным. Квантовым наблюдаемым сопоставляются операторы в гильбертовом пространстве состояний.

Квантование вторичное. *Квантование* систем с бесконечным числом степеней свободы. Приводит к замене одночастичных *волновых функций* (например, в координатном или импульсном представлении) на операторы, выражающиеся через операторы рождения и уничтожения частиц. Операторы рождения и уничтожения для бозонов (фермионов) подчиняются соответствующим соотношениям коммутации (антикоммутации).

Квантовые числа. Собственные значения *наблюдаемых*. Термин “квантовые числа” употребляется преимущественно по отношению к дискретному спектру наблюдаемых.

Ковариантные векторы. Векторы пространства, дуального к пространству *контравариантных векторов*. Если контравариантные векторы за-

писываются в виде столбцов, то ковариантные в виде строк. Свертка ковариантного и контравариантного векторов дается матричным произведением строки на столбец. Матрица преобразования записывается справа. Это правое действие *группы преобразований*. В тензорном анализе индексы координат ковариантных векторов пишут внизу.

Кольцо. Тройка $\{\mathbf{R}; \varphi, \psi\}$, где $\{\mathbf{R}; \varphi\}$ — коммутативная группа (аддитивная операция $+$), $\{\mathbf{R}; \psi\}$ — *полугруппа* (мультипликативная операция \cdot) и операция сложения дистрибутивна относительно умножения. Кольцами являются кольцо \mathbb{Z} целых чисел, все *поля* и *тела*.

Коммутативность. Операция \circ называется коммутативной, если $A \circ B = B \circ A$ для любых элементов A и B . Здесь $A \circ B$ обозначает результат применения операции \circ к элементам A и B .

Конечная группа. *Группа*, содержащая конечное число элементов.

Конкретная группа. *Группа* с заданными элементами и *операцией*. Иногда *группа преобразований*.

Контравариантные векторы. Векторы, записываемые в виде столбцов. Матрица преобразования записывается слева. В тензорном анализе индексы координат контравариантных векторов пишут вверху.

Конфигурационное пространство. В классической механике для описания механической системы N материальных точек используется конфигурационное пространство размерности $n = 3N$. Каждая его точка однозначно определяет положение материальных точек. Произвольные координаты в этом пространстве называются обобщенными координатами.

Координаты. Координатами вектора называют коэффициенты разложения вектора по *базисным векторам*. В более общих пространствах координатами называют последовательность функций, устанавливающих *взаимно однозначное соответствие* между точками и наборами чисел.

Левый обратный элемент. Элемент B называется левым обратным к элементу A (*полугруппы* или *кольца* с единицей), если произведение BA совпадает с единичным элементом.

Левый смежный класс. Если H — подгруппа группы G и R — некоторый элемент из G , то левым смежным классом RH называется множество элементов вида RS , где $S \in H$.

Линейная зависимость. Элемент *векторного пространства* называется линейно зависимым от определенных *векторов*, если является их *линейной комбинацией*.

Линейная комбинация. Линейной комбинацией элементов *векторного пространства* называется сумма скалярных кратных (произведений числа на вектор) этих элементов.

Линейная независимость. Элемент *векторного пространства* линейно независим от определенных векторов, если его нельзя представить в виде *линейной комбинации* этих векторов.

Линейно зависимая система. Подмножество векторного пространства, в котором имеется вектор, линейно зависящий от остальных векторов системы.

Линейно независимая система. Подмножество векторного пространства, не содержащее вектор, который был бы линейно зависимым от остальных векторов.

Линейное преобразование. Линейное отображение одного векторного пространства в другое. Гомоморфизм векторных пространств.

Линейный оператор. Линейное отображение векторного пространства в себя. Эндоморфизм векторного пространства. Если в пространстве задан базис, то определена матрица оператора.

Лоренца преобразования. Преобразования пространства и времени при переходе от одной инерциальной системы отсчета к другой.

Матрица. Система величин a_{ij} с двумя индексами, изображаемая в виде прямоугольной таблицы, первый индекс i указывает строку, а второй j — столбец. Тензор второго ранга.

Матрица плотности ρ . Квантовый аналог функции распределения вероятностей в статистической физике. Условие нормировки: $\text{Sp}(\rho^2) \leq \text{Sp}(\rho) = 1$. Среднее значение наблюдаемой a определяется формулой $\bar{a} = \text{Sp}(\rho a)$.

Матричное представление группы. Гомоморфизм группы в матричную группу. Получается, если в пространстве представления выбран базис.

Матричный элемент дипольного перехода. Ожидаемое значение оператора дипольного момента квантовой системы относительно двух различных ее состояний.

Метод молекулярных орбиталей. Метод расчета электронных состояний молекул, в котором многоэлектронная волновая функция составляется из произведений одноэлектронных молекулярных орбиталей для определенной конфигурации.

Метод самосогласованного поля. Метод расчета многочастичной системы, в котором взаимодействие каждой частицы системы с остальными учитывается в виде потенциальной энергии, получающейся усреднением взаимодействия по состояниям остальных частиц. Если усреднение взаимодействия производится с волновой функцией, являющейся произведением волновых функций частиц системы, то метод называется “методом Хартри”; если усреднение взаимодействия производится с волновой функцией, являющейся антисимметризованной комбинацией произведений волновых функций частиц системы, то метод называется “методом Хартри – Фока”.

Множество. Фундаментальное неопределяемое понятие современной математики. Множество состоит из своих элементов, может быть подмножеством другого множества.

Мономорфизм. Гомоморфное отображение, при котором образы различных элементов различны.

Наблюдаемая. Принципиально наблюдаемая физическая величина (координата, импульс, энергия, угловой момент, спин и т. д.), которой в квантовой теории сопоставляется самосопряженный оператор (оператор этой наблюдаемой) в гильбертовом пространстве состояний.

Невырожденная матрица. *Квадратная матрица*, для которой существует обратная (относительно умножения) матрица. Критерий невырожденности: детерминант матрицы не равен нулю.

Неприводимое представление. *Представление*, не имеющее собственных подпредставлений. Любое представление конечной группы является прямой суммой неприводимых. Неприводимые представления — наипростейшие представления *группы*. Невырожденные (одномерные) представления групп симметрии обозначаются буквами *A* или *B*, дважды вырожденные (двумерные) типы симметрии — *E*, трижды вырожденные (трехмерные) типы симметрии — *T* (иногда *F*), четырехмерные — *G*, пятимерные — *H*. Буквы *A* и *B* употребляются для того, чтобы различить невырожденные типы, симметричные и антисимметричные по отношению к главной оси — операции C_n . Цифровые индексы 1 и 2 у *A* и *B* означают симметричный или антисимметричный тип по отношению к плоскости σ_v , содержащей поворотную ось симметрии, к которой относятся обозначения *A* и *B*, или к оси вращения второго порядка C_2' , перпендикулярной к главной оси симметрии. Типы, симметричные по отношению к операции инверсии *I*, выделяются символом *g*, а антисимметричные — символом *u*. Тип, симметричный по отношению к плоскости σ_h , перпендикулярной к поворотной оси симметрии, отмечается одним штрихом, а тип антисимметричный — двумя.

Несобственная ось поворота. Ось, несобственный поворот относительно которой переводит систему в конфигурацию, неотличимую от исходной. Несобственный поворот (зеркальный поворот) — композиция поворота и отражения в плоскости, перпендикулярной к оси поворота.

Нормальные координаты. Система координат, в которой потенциальная и кинетическая энергии системы взаимодействующих частиц записываются в виде диагональных квадратичных форм.

Нормальный делитель. Подгруппа *группы* называется нормальным делителем (инвариантной *подгруппой*), если любой *левый смежный класс* по ней является одновременно и *правым смежным классом* (по ней же). Эквивалентно: подгруппа, инвариантная относительно всех сопряжений.

Нормированная функция. Функция $\psi(\mathbf{r})$, для которой $\int |\psi|^2 d^3\mathbf{r} = 1$, где $d^3\mathbf{r}$ — элемент объема; интегрирование ведется по всему пространству.

Нормированный вектор (единичный вектор). *Вектор a* называется нормированным, если скалярное произведение (\mathbf{a}, \mathbf{a}) равно единице.

Нульмерное векторное пространство. *Векторное пространство*, состоящее только из нулевого вектора.

Обратная решетка. Решетка $\mathbf{b}_m = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$, где m_1, m_2, m_3 — целые числа, $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — элементарные векторы обратной решетки.

Обменное взаимодействие. Специфическая для квантовой механики часть электростатического взаимодействия тождественных частиц, обусловленная симметрией волновой функции относительно перестановки частиц.

Ожидаемое значение. Среднее значение (математическое ожидание) физической величины в некотором состоянии.

Оператор. Отображение одного множества на другое, каждое из которых наделено некоторой структурой.

Операция. В теории групп или любых других алгебраических структур так называют функции, входящие в определение группы (или алгебраической структуры). Эти функции принимают значения в множестве, входящем в определение. Операция называется n -местной (или n -арной), если соответствующая функция зависит от n переменных.

Орбиталь. Функция пространственных переменных одного электрона, имеющая смысл волновой функции отдельного электрона в поле эффективного атомного или молекулярного остова. Орбиталь с учетом спина называется спин-орбиталью.

Орбиталь гибридная. Линейная комбинация атомных орбиталей с одним и тем же главным квантовым числом, учитывающая симметрию поля других атомов молекулы или кристалла.

Орбиталь молекулярная. Орбиталь, являющаяся решением модельного одноэлектронного уравнения Шредингера для электрона в поле молекулярного остова.

Орбиталь связывающая (разрыхляющая). Орбиталь молекулярная, для которой энергия соответствующего одноэлектронного состояния при переходе к системе разъединенных фрагментов молекулы повышается (понижается).

Ортогональные векторы. Векторы \mathbf{a} и \mathbf{b} называются ортогональными, если их скалярное произведение (\mathbf{a}, \mathbf{b}) равно нулю.

Ортогональные функции. Функции $\psi_1(\mathbf{r})$ и $\psi_2(\mathbf{r})$, для которых $\int \psi_1^* \psi_2 d^3\mathbf{r} = 0$, где $d^3\mathbf{r}$ — элемент объема; интегрирование ведется по всему пространству.

Отображение. Отображением f множества X в множество Y называется закон, сопоставляющий каждому элементу $x \in X$ некоторый элемент $f(x)$ множества Y . В математике записывается в виде $f: X \rightarrow Y$.

Параметр порядка. Величина, характеризующая изменение симметрии (упорядоченности) вещества вблизи фазового перехода, например, жидкость — кристалл.

Первая зона Бриллюэна. Область \mathbf{k} -пространства (пространство вектора квазиимпульса), содержащая все точки, расположенные ближе к данному узлу обратной решетки, чем к любому другому; имеет форму многогранника, грани которого образованы плоскостями, проходящими через сере-

дины отрезков, соединяющих точку $\mathbf{k} = 0$ с ближайшими узлами и иногда следующими за ними, перпендикулярно к ним.

Перестановка. *Операция*, изменяющая порядок расположения элементов. Все перестановки n элементов $\{1, 2, \dots, n\}$ образуют симметрическую группу $S(n)$.

Перестановка частиц. Переход к другой нумерации частиц, входящих в данную систему, и соответствующее преобразование состояний системы. Определяет представление симметрической группы $S(n)$ в пространстве состояний системы, содержащей n частиц.

Плоскость симметрии. Преобразование пространства, зеркально отражающее точки относительно плоскости. Иногда подразумевается принадлежность к *группе симметрии системы*.

Подгруппа. Подмножество группы, удовлетворяющее групповым постулатам с той же *групповой операцией*.

Подпространство. Подмножество *векторного пространства*, замкнутое относительно сложения векторов и умножения на числа.

Подпространство, порожденное заданными векторами. Наименьшее из *подпространств*, содержащих заданные *векторы*.

Подстановка. То же, что *перестановка*.

Поле. Коммутативное *тело*. Множество с двумя бинарными операциями (умножением и сложением). В основном используются поля рациональных \mathbb{Q} , действительных \mathbb{R} и комплексных \mathbb{C} чисел.

Поле лигандов. Поле атомов или молекул, которые находятся в ближайшем окружении рассматриваемого центра, как правило, атома или иона металла в кристалле или комплексном соединении.

Полугруппа. Пара $\{F; \varphi\}$, где φ — бинарная ассоциативная *операция*, заданная на множестве F .

Полугруппа с единицей. *Полугруппа*, в которой существует *единичный элемент*, т. е. $EX = XE = X$ для всех элементов X полугруппы.

Порядок группы. Число элементов в *группе*.

Порядок элемента. Порядок *подгруппы*, порожденной этим элементом. Порядок элемента X равен наименьшей степени p , для которой $X^p = E$.

Потенциальная поверхность. Графическое изображение электронной энергии молекулы в адиабатическом приближении (кинетической энергии электронов, потенциальной энергии взаимодействия электронов с электронами, электронов с ядрами и ядер с ядрами) как функции межъядерных расстояний.

Правила отбора. Правила, определяющие возможность квантовых переходов между определенными состояниями квантовой системы под влиянием данного возмущения в рассматриваемом приближении и указывающие те матричные элементы, которые равны нулю.

Правый обратный элемент. Элемент X полугруппы с единицей называется правым обратным для элемента A , если произведение AX совпадает с единичным элементом E полугруппы.

Правый смежный класс. Если H — подгруппа и R — элемент группы G , то правым смежным классом HR называется множество элементов из G вида SR , где $S \in H$.

Представление. Реализация гильбертова пространства квантовых состояний как пространства функций на собственных значениях полного набора коммутирующих наблюдаемых. Получается разложением вектора состояния по базису из общих собственных векторов полного набора коммутирующих операторов. Представление именуется по названию соответствующего полного набора: координатное представление, импульсное представление и т. д. Оператор из полного набора в его представлении диагонален, т. е. действует как оператор умножения функции на соответствующий этому оператору аргумент.

Представление группы. Гомоморфизм группы в группу автоморфизма векторного пространства.

Представление перестановками. Гомоморфизм группы в группу перестановок $S(n)$ для некоторого n .

Приближение молекулярных орбиталей в форме линейной комбинации атомных орбиталей. Приближение, в котором орбиталь молекулярная представляется в виде линейной комбинации атомных орбиталей, центрированных на отдельных ядрах молекулы.

Проекционный оператор. Оператор, проектирующий векторное пространство на подпространство. Эквивалентен разложению пространства в прямую сумму. Используется, например, для построения адаптированных по симметрии линейных комбинаций функций.

Пространственные группы. Группы движений евклидова пространства, содержащие трансляции.

Пространство представления. Пространство представления Γ обозначается V_Γ , группа действует в нем линейными операторами $\Gamma(X)$ для всех элементов X группы.

Прямая сумма. Прямое произведение векторных пространств или абелевых групп.

Прямое произведение групп. Групповая структура на произведении множеств групп, в которой операция выполняется покомпонентно.

Пустое множество. Множество, не содержащее ни одного элемента. Элемент пустого множества обладает любыми свойствами.

Размерность. Размерность векторного пространства равна числу элементов его базиса.

Размерность (степень) представления. Размерность пространства представления.

Символ Кронекера. Величина δ_{ij} , равная нулю, если $i \neq j$, и равная единице, если $i = j$. Элементы единичной матрицы.

Симметрия. Инвариантность объектов относительно каких-либо преобразований, например относительно сдвигов и поворотов системы координат. Преобразование, сохраняющее свойства объекта.

Симметрии операция. *Операция*, переводящая систему в конфигурацию, неотличимую от исходной конфигурации.

Симметрии элемент. Элемент группы симметрии объекта. Для упрощения терминологии часто отождествляется с геометрическим объектом. Поворот вокруг оси называется осью симметрии, зеркальное отражение в плоскости — плоскостью симметрии, симметрия относительно точки — центром симметрии.

Симметрическая группа (степени n). *Группа* всех перестановок n объектов, обозначается $S(n)$; порядок группы равен $n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot n$.

Система. Целое, состоящее из частей — фрагмент Вселенной, выделенный для исследования. Все остальное — окружающая систему среда (резервуар частиц, тепла, работы и т. д.). В стационарном состоянии системы все характеризующие ее величины не зависят от времени.

Система образующих. Подмножество *группы* (или *векторного пространства*), элементы которого порождают всю *группу* (или *пространство*). Генераторы.

Скалярное произведение (векторов). Произведение двух *векторов*, результатом которого является скаляр; “точечное произведение”.

След оператора. След матрицы оператора A . Обозначается $\text{Sp } A$.

Собственная ось поворота. Ось, простой поворот вокруг которой переводит систему в конфигурацию, неотличимую от начальной.

Собственная функция. *Собственный вектор* в векторном пространстве функций.

Собственное значение. Решение λ уравнения $A\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}$ с ненулевым вектором \mathbf{v} называется собственным значением *оператора* A , соответствующим *собственному вектору* \mathbf{v} .

Собственное состояние. Состояние $|a\rangle$ называется собственным состоянием *оператора* A , если $A|a\rangle = \alpha|a\rangle$ (уравнение на собственные значения) и $|a\rangle \neq 0$. Собственные векторы гамильтониана называют *состояниями стационарными*, а *собственные значения* — энергетическими уровнями.

Собственный вектор. Собственным вектором оператора A называется ненулевой вектор \mathbf{v} , удовлетворяющий уравнению $A\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}$ для некоторого (комплексного) числа λ .

Состояние. Точка фазового пространства классической системы. Задаёт все свойства системы, необходимые для определения эволюции системы во времени. Состояния квантовой системы образуют гильбертово про-

странство. Состояние квантовой системы, отвечающее наименьшему значению энергии, называется основным.

Состояние стационарное. Состояние квантовой системы, описываемое собственным вектором гамильтониана, не зависящего от времени.

Спонтанное нарушение симметрии. Нарушение *симметрии* системы, связанное с тем, что ее состояние с меньшей симметрией энергетически более выгодно. Капля воды, “лежащая” на плоском кварцевом стекле ($\alpha\text{-SiO}_2$), — пример нарушения симметрии, поскольку взаимодействие молекул H_2O между собой и с молекулами SiO_2 допускает более симметричное состояние, когда вода распределена тонким слоем по кварцу, но это состояние для капель энергетически невыгодно. Монокристалл — пример нарушения симметрии относительно поворота на угол $2\pi/5$. (Квазикристаллы могут иметь ось симметрии C_5 .) Симметрию взаимодействия полнее отражало бы однородное хаотическое расположение атомов, как в жидкости. Атомное ядро, представляющее собой каплю нуклонной жидкости, — пример нарушения трансляционной симметрии (симметрии относительно сдвигов).

Степени свободы. Размерность *конфигурационного пространства* системы.

Степень. В теории *групп* или *полугрупп* степенью называется произведение одинаковых сомножителей.

Суперпозиции принцип. Предположение, что результат многих взаимодействий является линейной комбинацией отдельных взаимодействий. В квантовой механике означает, что пространство состояний — векторное пространство, а операторы линейны. Для любых двух состояний Ψ_1 и Ψ_2 их линейная комбинация $\Psi = \lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2$, где λ_1, λ_2 — произвольные комплексные числа, $|\lambda_1|^2 + |\lambda_2|^2 \neq 0$, также является некоторым состоянием системы.

Суперсимметрия. Преобразование, перемешивающее фермионные и бозонные состояния.

Схема Юнга. Таблица, сопоставляемая разбиению $n = m_1 + \dots + m_k$ числа n на целые положительные числа, $m_1 \geq m_2 \geq \dots \geq m_k$. Содержит k строк, выровненных по левому краю, i -я строка содержит m_i клеток, $i = 1, \dots, k$. Диаграммой Юнга называется схема Юнга, во все n клеток которой вписаны числа $1, \dots, n$. Используется для разложения представлений *симметрической группы*.

Таблица характеров. Таблица, в которой приведены значения *характеров представлений* (например, всех неприводимых) *группы*. Столбцы соответствуют классам сопряженных элементов, а строки — представлениям.

Тело. *Кольцо*, в котором для всех элементов, отличных от нулевого, существуют обратные элементы. Коммутативное тело называется *полем*.

Тензор. Индексированное множество величин $a_{ijk\dots}$ с определенным законом преобразования. Число индексов, необходимое для определения тензора, называется его рангом (порядком).

Теорема Лагранжа: порядок подгруппы *конечной группы* делит *порядок группы*.

Теорема Кэли: всякая *конечная группа* G может быть вложена в группу *перестановок* $S(g)$.

Тождественная перестановка. *Перестановка*, при которой каждый элемент остается на своем месте.

Тождественное отображение (преобразование). *Отображение*, при котором каждый элемент множества переходит в себя.

Точечная группа. Группа движений пространства, имеющая неподвижную точку. Описывает симметрию ограниченного объекта (фигуры).

Трансляционная симметрия. Инвариантность идеального кристалла относительно смещения всех его частиц на вектор $\mathbf{a}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, где n_1, n_2, n_3 — целые числа, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — элементарные векторы трансляций (сдвигов). Преобразование трансляции.

Тривиальная группа. *Группа* называется тривиальной, если она состоит только из *единичного элемента*.

Тривиальное пространство. *Векторное пространство* называется тривиальным, если оно состоит только из нулевого *вектора*.

Умножение. Общее название бинарной *операции* в *группах* (в *алгебраических структурах*), обычно обозначаемое знаком “.”.

Унитарное представление группы. *Представление группы* в унитарном пространстве *унитарными операторами*.

Унитарное пространство. *Векторное пространство* над *полем* комплексных чисел, в котором задано скалярное (эрмитово) умножение векторов.

Унитарный оператор. *Оператор* U в *унитарном пространстве*, сохраняющий скалярное произведение, т. е. $(U\mathbf{v}, U\mathbf{w}) = (\mathbf{v}, \mathbf{w})$ для любых векторов \mathbf{v} и \mathbf{w} . Матрица унитарного оператора в ортонормированном базисе унитарна. Модуль определителя унитарной матрицы равен единице.

Уравнение на собственные значения. Уравнение относительно λ вида $A\mathbf{r} = \lambda\mathbf{r}$, где *вектор* $\mathbf{r} \neq 0$. Решение λ называется собственным значением *оператора* A .

Фазовое пространство. В классической механике для описания механической системы N материальных точек пользуются понятием о фазовом пространстве $2n$ измерений, координатами в котором служат $n = 3N$ обобщенных координат и n обобщенных импульсов. Состояние системы описывается точкой в фазовом пространстве. Движение системы изображается линией в фазовом пространстве, называемой фазовой траекторией.

Фиксированная система координат. Термин, обозначающий принятие “активной точкой зрения” на преобразования в противоположность “пассивной точке зрения”, когда считают, что преобразованию (вращению, трансляции и т. п.) подвергается сама система координат, а пространство не изменяется.

Фактор-группа. *Группа*, образованная левыми смежными классами по нормальной подгруппе (инвариантной подгруппе, *нормальному делителю*).

Функция Блоха. *Волновая функция* стационарного состояния частицы в периодическом потенциале кристалла, являющаяся *собственной функцией* оператора трансляции.

Характер представления. Функция на группе, равная *следу оператора*, представляющего элемент группы.

Центр симметрии (инверсия). Точка, инверсия относительно которой оставляет систему неизменной. Преобразование инверсии.

Циклическая группа. Группа, порожденная одним элементом. Имеет вид $\{E, X, X^2, \dots, X^p\}$, где $(p + 1)$ — порядок элемента X .

Циклическая перестановка. *Перестановка*, переводящая каждый из последовательно записанных элементов в следующий, а последний элемент — в первый.

Четность. *Наблюдаемая* квантовой системы, не имеющая классического аналога и определяющая изменение вектора состояния при инверсии пространственных координат.

Четность перестановки. *Гомоморфизм* симметрической группы $S(n)$ в группу $\{\pm 1\}$ из двух элементов. Переводит каждую перестановку двух элементов в -1 . По определению, четные перестановки отображаются в $+1$, а нечетные — в -1 .

Электронная конфигурация. Распределение электронов по атомным или молекулярным орбиталям; определяется указанием занятых орбиталей и соответствующих им чисел заполнения.

Электронный терм. Разность энергий конфигураций молекулы в возбужденном и основном состояниях.

Элемент группы. Элементом *группы* $\{G; \varphi\}$ называется элемент множества G , где φ — двуместная операция на группе. Произвольный элемент множества, образующего группу.

Элементарные векторы обратной решетки. *Векторы* $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$, определяемые через векторы элементарных трансляций $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ кристалла соотношениями: $\mathbf{b}_1 = (2\pi/v_a)[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$, $\mathbf{b}_2 = (2\pi/v_a)[\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1]$, $\mathbf{b}_3 = (2\pi/v_a)[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2]$, где $v_a = (\mathbf{a}_1, [\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3])$ — объем элементарной ячейки прямой решетки. Определяются также условием $(\mathbf{b}_i, \mathbf{a}_j) = 2\pi\delta_{ij}$, где δ_{ij} — символ Кронекера.

Эндоморфизм. *Гомоморфное отображение* группы (или любой другой алгебраической структуры) в себя.

Энергетический уровень. Возможное значение полной энергии консервативной квантовой системы. Собственное значение гамильтониана, не зависящего от времени.

Эрмитова матрица. *Матрица*, равная своей транспонированной комплексно сопряженной матрице: $M_{ij} = M_{ji}^*$.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Начала теории конечных групп

Здесь кратко изложены общие определения и некоторые результаты теории групп и их представлений. Используются обозначения, которые обычно применяются в *математической литературе* и значительно отличаются от обозначений, используемых в физической литературе. Предполагается, что читатель будет обращаться к этому приложению, перечитывая его в произвольном порядке. Фактически это краткое повторение и уточнение математических аспектов учебного пособия, которое должно помочь почувствовать красоту и законченность классической теории представлений конечных групп. Пример вычислений в конце приложения иллюстрирует применение основных понятий.

Несколько обозначений из теории множеств. Отображение f множества X в множество Y записывается $f: X \rightarrow Y$. Чтобы указать, что отображение f переводит точку x в точку $y(x)$, используется запись $f: x \mapsto y(x)$ со стрелкой \mapsto , обозначающей отображение элементов множеств. Ограничение функции f на подмножество $Z \subset X$ обозначается $f|_Z$. Прямое произведение $X \times Y$ множеств X и Y состоит из всевозможных пар (x, y) с $x \in X$ и $y \in Y$. “Функция от двух аргументов $f(x, y)$ со значениями в множестве Z ” — это отображение $f: X \times Y \rightarrow Z: (x, y) \mapsto f(x, y)$. Число элементов конечного множества X обозначается $|X|$.

Группы

Множество G называется *группой*, если задано отображение (бинарная операция) $\varphi: G \times G \rightarrow G$, переводящее пару элементов (g, g') в один элемент $gg' = \varphi(g, g')$ и удовлетворяющее следующим аксиомам.

(1) Ассоциативность (сочетательный закон) $g(g'g'') = (gg')g''$.

(2) Существует единичный элемент $e \in G$, такой, что $eg = ge = g$ для любого $g \in G$.

(3) Каждый элемент $g \in G$ имеет обратный (правый) h , т. е. $gh = e$.

Пусть h — правый обратный к g , $gh = e$, и h' — правый обратный к h , $hh' = e$. Тогда $g = gh'h' = h'$. Следовательно, h является и левым обратным к g , т. е. $hg = e$. Каждый элемент g имеет единственный обратный, g^{-1} .

Группа называется *конечной*, если множество ее элементов конечно, и *бесконечной*, если оно бесконечно. Число элементов конечной группы G называется *порядком группы* и обозначается $|G|$. Для подгруппы H конечной группы G число левых смежных классов в G/H принято обозначать символом $[G:H]$ и называть *индексом подгруппы H в группе G* .

Подмножество $M \subset G$ называется *множеством образующих (генераторов) группы G* , если всякий элемент группы G может быть представлен в виде произведений элементов из M и обратных к ним.

Часто группу можно задать ее образующими и соотношениями между ними. Делается это так: каждому множеству Y сопоставляется свободная группа F_Y , элементами которой являются последовательности (слова) элементов множества Y и обратных к ним и элемент e . Произведение двух таких последовательностей γ и γ' равно последовательности $\gamma\gamma'$. Аксиомы группы легко проверяются. Всякая группа с множеством образующих Y изоморфна фактор-группе вида F_Y/N , где N — нормальная подгруппа в F_Y , порожденная соотношениями между образующими.

Например, циклическая группа порядка n порождается одной образующей x и одним соотношением $x^n = e$. Циклическая группа $G = \{e, x, \dots, x^{n-1}\}$ обычно обозначается \mathbb{Z}_n .

Гомоморфизмом групп называется отображение f группы G в группу G' , которое переводит произведение элементов группы G в произведение их образов, т. е. $f(gh) = f(g)f(h)$. Гомоморфизм переводит единицу e группы G в единицу e' группы G' , $f(e) = e'$, и $f(g^{-1}) = (f(g))^{-1}$.

Ядром $\text{Ker} f$ гомоморфизма f называется множество всех элементов группы G , переходящих в единичный элемент e' группы G' , т. е. это множество решений $x \in G$ уравнения $f(x) = e'$. Ядро является нормальной подгруппой группы G .

Гомоморфизм f называется *изоморфизмом* (обозначается символом \cong), если отображение f взаимно однозначно (биективно). Гомоморфизм группы в себя называется *эндоморфизмом*. Изоморфизм группы в себя называется *автоморфизмом*.

Отображение $f: G \rightarrow G'$ групп называется *антигомоморфизмом*, если оно переставляет сомножители в произведении: $f(gg') = f(g')f(g)$. Пример: транспонирование в матричной группе.

Операции над группами

Фактор-группа. Пусть H — нормальная подгруппа группы G . Тогда в множестве левых смежных классов вида gH определено умножение

$$gH \cdot g'H = gg'(g'^{-1}Hg')H = gg'HH = gg'H,$$

которое превращает множество смежных классов G/H в группу. Она называется фактор-группой группы G по подгруппе H . Имеется канонический гомоморфизм $\pi: G \rightarrow G/H: g \mapsto gH$.

Прямое произведение групп G и H — это группа $G \times H$, элементами которой являются пары (g, h) элементов $g \in G$ и $h \in H$, а групповая операция задается покомпонентным умножением $(g, h)(g', h') := (gg', hh')$. Пример: $\mathbb{Z}_6 \cong \mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_3$.

Теорема. Каждая конечная коммутативная группа раскладывается в прямое произведение циклических групп, порядок которых равен степени простого числа.

Если операция группы записывается в виде сложения, то прямое произведение групп называется прямой суммой. Примером могут служить прямые суммы векторных пространств.

Полупрямое произведение. Пусть задан гомоморфизм φ группы G в группу автоморфизмов группы H , $\varphi : G \rightarrow \text{Aut}(H)$, переводящий элемент g в автоморфизм φ_g . Тогда в множестве $G \times H$ пар вида (g, h) операция умножения

$$(g, h)(g', h') = (gg', \varphi_{g'}^{-1}(h)h')$$

превращает множество $G \times H$ в группу, которая называется *полупрямым произведением* и обозначается $G \times_{\varphi} H$. Группа $G \times_{\varphi} H$ содержит подгруппы $G \times \{e\}$ и $\{e\} \times H$, причем последняя нормальна. При записи элементов произведения в другом порядке $H \times G$ умножение в полупрямом произведении записывается следующим образом

$$(h, g)(h', g') = (h\varphi_g(h'), gg'),$$

а группа обозначается $H \times_{\varphi} G$.

Теорема. Если группа \bar{G} содержит две подгруппы G и H , такие что

$$G \cap H = \{e\}, \quad GH = \bar{G},$$

и подгруппа H инвариантна (= нормальная), то группа \bar{G} изоморфна полупрямому произведению $G \times_{\varphi} H$ с гомоморфизмом $\varphi_g : g \mapsto (h \mapsto ghg^{-1})$.

Например, группа диэдра D_n является полупрямым произведением циклических групп \mathbb{Z}_n и \mathbb{Z}_2 . Группа всех движений евклидова пространства \mathbb{E}^n изоморфна полупрямому произведению подгруппы движений, сохраняющих точки $x \in \mathbb{E}^n$, и инвариантной подгруппы \mathcal{T} параллельных переносов.

Группа называется *простой*, если у нее нет инвариантных подгрупп, отличных от $\{e\}$ и G .

Теорема Шура. Пусть H — инвариантная подгруппа конечной группы \bar{G} и порядки групп H и \bar{G}/H взаимно просты (= не имеют общих нетривиальных делителей). Тогда в \bar{G} существует подгруппа G (порядка $[\bar{G}:H]$), такая что \bar{G} есть полупрямое произведение подгрупп G и H .

Действие группы

Действие группы G на множестве X . Левым действием группы G на множестве X называется гомоморфизм группы G в группу взаимно однозначных отображений X в себя. Иногда этот гомоморфизм записывается в виде отображения φ прямого произведения $G \times X$ в множество X , пара (g, x) переходит в $gx = \varphi(g, x) = \varphi_g(x)$, образ элемента x под действием преобразования, соответствующего элементу g . Для действия имеется формула, аналогичная ассоциативности $g'(gx) = (g'g)x$. Следовательно, при действии элемента $g'g$ первым применяется g . В случае правого действия

элемент группы следует писать справа и вместо этой формулы имеем равенство $(xg)g' = x(gg')$, означающее, что при правом действии элемента gg' первым применяется элемент g .

Группу G , состоящую из преобразований множества X , обычно называют *группой преобразований (множества X)*. Поскольку композиция отображений всегда ассоциативна, при построении группы преобразований аксиому ассоциативности проверять не надо. Достаточно проверить наличие обратных элементов и замкнутость относительно композиции.

Следует различать абстрактные группы, определяемые как множества с бинарной операцией, и группы преобразований некоторого множества, состоящие из обратимых преобразований этого множества (бинарная операция совпадает с композицией отображений). Группа преобразований — более сложный объект, так как состоит из группы, множества и действия этой группы на этом множестве. С другой стороны, группу преобразований можно задать, указав ее образующие. Ассоциативность композиции преобразований всегда выполняется.

Если группа G действует на множествах X и X' , то важную роль играют отображения $f: X \rightarrow X'$, перестановочные с действием группы, т. е. для которых $f(gx) = gf(x)$ для всех $g \in G$ и $x \in X$.

Орбитой точки $x \in X$ называется подмножество Gx всех элементов вида gx для всех $g \in G$. Любые две орбиты в X либо совпадают, либо не пересекаются. Следовательно, действие группы разбивает множество X на орбиты. Множество орбит обозначается X/G и называется фактормножеством множества X по группе G .

Стационарной подгруппой точки $x \in X$ называется подмножество G_x , состоящее из элементов g группы G , оставляющих точку x на месте, т. е. это множество решений g уравнения $gx = x$. Подмножество G_x является подгруппой. Это стандартный способ получения подгрупп группы.

Действие группы G на множестве X называется *транзитивным*, если все множество X является орбитой. Имеется взаимно однозначное соответствие между точками орбиты Gx и левыми смежными классами из G/G_x . Число точек в орбите Gx конечной группы делит порядок группы. Действительно, оно равно $[G:G_x]$. Стационарные подгруппы точек одной орбиты сопряжены: $G_{gx} = gG_xg^{-1}$. Действительно, если $h \in G_{gx}$, то $hgx = gx$, что эквивалентно $g^{-1}hgx = x$, т. е. $g^{-1}hg \in G_x$.

Ядром действия φ называется ядро $\text{Кер}\varphi$ гомоморфизма группы G в группу взаимно однозначных отображений X в себя. Это множество элементов группы G , действующих на X тождественно. Фактически φ является действием фактор-группы $G/\text{Кер}\varphi$. Действие называется *тривиальным*, если все преобразования φ_g тождественны, в этом случае $\text{Кер}\varphi = G$.

Если группа G действует на множестве X , то она действует и на различных множествах, построенных по X . Например, на множестве (алгебре) F_X функций на X можно определить левое действие $f \mapsto f \circ g^{-1}$ (это

действие в физике принято называть преобразованием координат) или правое действие $f \mapsto f \circ g$. Определено также действие на множестве 2^X всех подмножеств множества X .

Точка $x \in X$ называется *неподвижной* (инвариантной), если $gx = x$ для всех $g \in G$. неподвижные точки в пространстве F_X функций на X называются инвариантными функциями, или просто *инвариантами действия*. Подмножество $Y \subset X$ называется инвариантным, если $gY = Y$ для всех $g \in G$. Инвариантное подмножество является объединением орбит.

Рассмотрим три действия группы G на себе: левыми сдвигами, правыми сдвигами и сопряжением.

Действие (левое) L группы G левыми сдвигами на себе:

$$L : G \times G \rightarrow G : (g, h) \mapsto L_g(h) = gh.$$

Это транзитивное действие и стационарные подгруппы тривиальны. Орбиты ограничения этого действия на подгруппу $H \subset G$ называются правыми смежными классами по подгруппе H .

Аналогично определяется *правое действие R* группы G правыми сдвигами на себе:

$$R : G \times G \rightarrow G : (h, g) \mapsto R_g(h) = hg.$$

Сопряжение — (левое) действие группы G на себе

$$G \times G \rightarrow G : (g, h) \mapsto ghg^{-1}.$$

Ядро этого представления называется *центром группы* и обозначается Z_G . Орбиты этого действия называются *классами сопряженных элементов* группы G . Число элементов любого класса конечной группы делит порядок группы. В абелевой группе сопряжение тривиально, все классы — одноэлементные подмножества. Одноэлементные классы в группе G соответствуют элементам из центра группы.

Подгруппа, инвариантная относительно всех сопряжений, называется *нормальной*, или инвариантной подгруппой. Нормальная подгруппа является объединением классов сопряженных элементов, орбит сопряжения.

Представления

Действие группы G в (обычно, комплексном) векторном пространстве V линейными операторами называется *представлением* группы G в векторном пространстве V . Следовательно, представление группы — это гомоморфизм групп $\Gamma : G \rightarrow \text{Aut}(V)$. Часто для упрощения формул знак Γ опускают и вместо $\Gamma(g)v$ пишут gv . Степенью (= размерностью) представления Γ группы G в векторном пространстве V называется размерность V , $\dim(\Gamma) = \dim(V)$. Пространство представления Γ обозначают V_Γ .

Гомоморфизмом (или *сплетающим оператором*) представлений группы G из Γ в Γ' называют линейное отображение (векторных пространств)

$f : V_\Gamma \rightarrow V_{\Gamma'}$, такое что для всех $g \in G$ и $v \in V_\Gamma$ выполняется $f(\Gamma(g)v) = \Gamma'(g)f(v)$. Пространство всех сплетающих операторов из Γ в Γ' обозначается $\text{Hom}(\Gamma, \Gamma')$, или $\text{Hom}_G(V_\Gamma, V_{\Gamma'})$.

Два представления, Γ и Γ' , называются *эквивалентными*, если существует изоморфизм $A : V_\Gamma \rightarrow V_{\Gamma'}$ векторных пространств, коммутирующий с действием группы, т. е. $A(gv) = gA(v)$ для всех $g \in G$ и $v \in V_\Gamma$.

Характер χ представления Γ — это следующая функция на группе

$$\chi_\Gamma(g) = \text{Sp}(\Gamma(g)),$$

где Sp обозначает след линейного оператора (в векторном пространстве). Важно помнить, что характер — это функция от двух аргументов Γ и g . При переходе от представления Γ к его характеру χ_Γ происходит потеря информации, комплекснозначная функция на группе гораздо проще, чем семейство линейных операторов $\Gamma(g)$, $g \in G$.

Операции над представлениями

1. *Прямой суммой представлений Γ и Γ' группы G* называется действие группы G в прямой сумме векторных пространств $V_\Gamma \oplus V_{\Gamma'}$:

$$g(v \oplus v') = \Gamma(g)v \oplus \Gamma'(g)v',$$

где $g \in G$, $v \in V_\Gamma$, $v' \in V_{\Gamma'}$. Оно обозначается $\Gamma \oplus \Gamma'$. Характер прямой суммы представлений: $\chi_{\phi \oplus \psi} = \chi_\phi + \chi_\psi$.

2. *Тензорное произведение представлений*. Пусть заданы представления Γ и Γ' группы G в пространствах V и V' соответственно. Тогда определено представление $\Gamma \otimes \Gamma'$ группы G в тензорном произведении $V \otimes V'$ $g : v \otimes v' \mapsto gv \otimes gv'$. Оно называется тензорным произведением представлений Γ и Γ' . Характер тензорного произведения представлений: $\chi_{\phi \otimes \psi} = \chi_\phi \cdot \chi_\psi$.

3. *Представление в пространстве гомоморфизмов*. Для представлений Γ и Γ' группы G определено представление группы G в векторном пространстве $\text{Hom}(V_\Gamma, V_{\Gamma'})$ всех линейных отображений из V_Γ в $V_{\Gamma'}$ с действием $gf(v) = \Gamma'(g)f(\Gamma(g^{-1})v)$ для всех $g \in G$ и $f \in \text{Hom}(V_\Gamma, V_{\Gamma'})$. Неподвижные точки этого действия образуют подпространство $\text{Hom}_G(V_\Gamma, V_{\Gamma'})$.

4. *Сопряженное представление*. Пусть Γ — представление группы G в (комплексном) векторном пространстве V , и пусть V^* — сопряженное пространство. Каждому линейному оператору A в V соответствует сопряженный оператор A^* , такой что $\langle x, Av \rangle = \langle A^*x, v \rangle$ для всех $v \in V$ и $x \in V^*$. Сопряженное представление $\Gamma^*(g) = (\Gamma(g^{-1}))^*$. Характер сопряженного представления равен характеру исходного представления.

5. *Ограничение представления на подгруппу*. Пусть задано представление Γ группы G в пространстве V . Для каждой подгруппы $H \subset G$ определено представление (ограничение представления Γ на подгруппу H) Γ_H

с действием $\Gamma_H(h)v = \Gamma(h)v$ для всех $v \in V$. Для неприводимого представления Γ представление Γ_H , вообще говоря, приводимо и может быть разложено по неприводимым представлениям группы H . Характер $\chi_{\Gamma_H} = \chi_{\Gamma}|_H$.

6. *Произведение представлений и групп.* Пусть задано представление Γ группы G в пространстве V и представление Γ' группы G' в пространстве V' . Тогда определено представление $\Gamma \times \Gamma'$ группы $G \times G'$ в тензорном произведении $V \otimes V'$ с действием $(g, g') : v \otimes v' \mapsto gv \otimes g'v'$. Это представление называется *прямым произведением представлений и групп*.

7. *Представление прямого произведения групп.* Всякое представление группы $G \times G'$ эквивалентно прямой сумме представлений вида $V_{\Gamma} \otimes V_{\Gamma'}$, где Γ и Γ' — неприводимые представления групп G и G' соответственно. Задание представления группы $G \times G'$ в пространстве V эквивалентно заданию представлений Γ и Γ' в V групп G и G' соответственно, таких что операторы различных групп коммутируют, т. е. для всех $g \in G$ и $g' \in G'$ выполняется $\Gamma(g)\Gamma'(g') = \Gamma'(g')\Gamma(g)$.

8. *Представление в тензорной степени.* Пусть задано представление Γ группы G в пространстве V . Тогда определено представление группы G в тензорной степени $V^{\otimes n} = V \otimes \dots \otimes V$:

$$g(v_1 \otimes \dots \otimes v_n) = gv_1 \otimes \dots \otimes gv_n.$$

Симметрическая группа $S(n)$ действует на $V^{\otimes n}$, переставляя сомножители; для $\alpha \in S(n)$ имеем

$$\alpha(v_1 \otimes \dots \otimes v_n) = v_{\alpha_1} \otimes v_{\alpha_2} \otimes \dots \otimes v_{\alpha_n}.$$

Эти действия групп G и $S(n)$ в $V^{\otimes n}$ коммутируют между собой, так что получаем представление прямого произведения $G \times S(n)$.

9. *Индукцированное представление.* Представление Γ подгруппы $H \subset G$ в пространстве V определяет следующее представление Γ' группы G . Пусть V' — пространство H -эквивариантных отображений $s : G \rightarrow V$ (эквивариантность отображения s означает, что $s(hg) = \Gamma(h)s(g)$ для всех $h \in H$ и $g \in G$), определим действие группы G на V' следующим образом: $gs : g' \mapsto s(g'g)$. Представление Γ' называется *индуцированным* (представлением Γ подгруппы H). Размерность $\dim(\Gamma') = \dim(\Gamma) \cdot [G:H]$. Вложение $V \rightarrow V'$ переводит v в отображение s_v , такое что $s_v(g) = gv$, для $g \in H$, и $s_v(g) = 0$, для $g \notin H$.

Теорема Брауэра. Всякий характер представления конечной группы G есть линейная комбинация с целочисленными коэффициентами характеров представлений, индуцированных одномерными представлениями подгрупп.

Регулярное представление индуцировано тривиальным одномерным представлением тривиальной подгруппы $\{e\}$.

Подпредставление получается ограничением операторов представления на инвариантное подпространство $V' \subset V$.

Представление Γ называется *неприводимым*, если любое инвариантное подпространство в V_Γ равно либо V_Γ , либо 0 . Представление называется *вполне приводимым*, если оно эквивалентно прямой сумме неприводимых представлений. При гомоморфизме f представлений группы G из Γ в Γ' подпространство каждого неприводимого подпредставления Γ переходит либо в нулевое пространство, либо в эквивалентное подпредставление в Γ' .

Представления конечных (и компактных) групп имеют ряд специальных свойств, следующих из существования оператора усреднения $\frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} g$.

1. Каждое представление конечной группы G в гильбертовом пространстве эквивалентно унитарному представлению. Представление Γ в V называется унитарным, если для всех $g \in G$ выполняется

$$(\Gamma(g)v, \Gamma(g)v') = (v, v'),$$

где (v, v') обозначает (эрмитово) скалярное произведение в V .

2. Каждое неприводимое унитарное представление конечной группы конечномерно. Число неприводимых представлений (с точностью до изоморфизма) группы G равно числу классов сопряженных элементов этой группы.

3. Каждое представление конечной группы является прямой суммой неприводимых представлений (полная приводимость, полупростота).

4. Скалярное произведение в пространстве F_G (комплекснозначных) функций f и f' на группе G обозначается $(f, f') = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} f(g)f'(g^{-1})$. Матричные элементы Γ_{ij} неприводимого представления (конечной) группы G определяют $(\dim(\Gamma))^2$ взаимно-ортогональных функций, точнее, $(\Gamma_{ij}, \Gamma_{kl}) = \frac{1}{|G|} \delta_{ik} \delta_{jl}$. Матричные элементы Γ_{ij} неприводимого представления (конечной) группы G ортогональны матричным элементам любого другого неприводимого неэквивалентного ему представления Γ' .

5. Соотношение ортогональности характеров неприводимых представлений. В пространстве функций на группе G имеется еще одно скалярное произведение

$$\langle \varphi, \psi \rangle = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \varphi(g) \psi(g)^*,$$

где φ и ψ — комплекснозначные функции на G . Характеры неизоморфных неприводимых представлений ортогональны. Более того, $\langle \chi_i, \chi_j \rangle = \delta_{ij}$.

6. Характеры $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_d$ всех неприводимых представлений образуют базис в пространстве функций, постоянных на классах сопряженных элементов. Число d равно числу классов сопряженных элементов группы G .

7. $\chi(e) = \dim(\chi)$, $\chi(g^{-1}) = \overline{\chi(g)}$, $|\chi(g)| \leq \chi(e)$; $\chi(g) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_k$, где $k = \dim(\chi)$ и ε_i — корни степени $\text{ord}(g)$ из единицы; $\text{ord}(g)$ — порядок элемента g .

Регулярное представление группы G . Рассмотрим векторное пространство $\mathbb{R}^{|G|}$ с базисом $\{e_g | g \in G\}$. Действие (представление) $\Gamma(g) : e_h \mapsto e_{gh}$ группы G в $\mathbb{R}^{|G|}$ называется *регулярным представлением* группы G . Корректность определения действия следует из следующих равенств

$$\Gamma(gg')e_h = e_{(gg')h} = e_{g(g'h)} = \Gamma(g)e_{g'h} = \Gamma(g)\Gamma(g')e_h.$$

Характер регулярного представления имеет вид:

$$\chi_{\text{reg}}(g) = \begin{cases} |G|, & \text{если } g = e, \\ 0, & \text{если } g \neq e. \end{cases}$$

Разложение регулярного представления на неприводимые:

$$\Gamma_{\text{reg}} = \sum_{\alpha} \dim(\Gamma_{\alpha})\Gamma_{\alpha},$$

где α пробегает все неприводимые представления группы G . Следовательно, каждое неприводимое представление Γ_{α} группы G входит в ее регулярное представление с кратностью, равной размерности $\dim(\Gamma_{\alpha})$ неприводимого представления.

Групповая алгебра

Для более аккуратного объяснения основных результатов теории представлений конечных групп определим групповую алгебру группы, структуру ассоциативной алгебры в пространстве ее регулярного представления. *Групповой алгеброй* $\mathbb{C}[G]$ (конечной) группы G называется векторное пространство всех формальных сумм элементов группы вида $a = \sum_{g \in G} a_g g$ с комплексными коэффициентами $a_g \in \mathbb{C}$ и с умножением:

$$\left(\sum_{g \in G} a_g g \right) \left(\sum_{g \in G} b_g g \right) = \sum_{g, g' \in G} (a_g b_{g'}) gg' = \sum_{h \in G} \left(\sum_{g \in G} a_g b_{g^{-1}h} \right) h,$$

где сделана замена $h = gg'$. Элементы алгебры отождествляются с комплекснозначными функциями на группе $a : G \rightarrow \mathbb{C} : g \mapsto a_g$, $\mathbb{C}[G] \cong F_G$. Произведение $f * f'$ функций $f, f' \in F_G$ обычно называют *сверткой*:

$$(f * f')(g) = \sum_{h \in G} f(h) f'(h^{-1}g).$$

Центром алгебры называется множество элементов, коммутирующих со всеми элементами алгебры. Центр является коммутативной подалгеброй. Для групповой алгебры обозначим центр $Z(G)$. Каждый класс C сопряженных элементов группы G определяет центральный элемент

$k_C = \sum_{c \in C} c$ (его тоже принято называть *классом сопряженных элементов* и обозначать той же буквой C), и все такие элементы образуют базис центра $Z(G)$ групповой алгебры. Усреднение по группе определяется элементом центра $\frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} g = \frac{1}{|G|} \sum k_C$. Произведение двух классов является линейной комбинацией классов с целыми неотрицательными коэффициентами: $k_C k_{C'} = \sum_{C''} g_{CC''} k_{C''}$. Размерность центра групповой алгебры равна числу классов сопряженных элементов группы. Ниже из этого выводится, что число неприводимых представлений конечной группы совпадает с числом ее классов. Характер χ продолжается (по линейности) с группы G до линейного отображения $\chi : \mathbb{C}[G] \rightarrow \mathbb{C}$.

Простая алгебра над полем комплексных чисел изоморфна алгебре матриц M_n , размерность этой алгебры равна n^2 . Стандартный базис образуют матрицы e_{ij} с единственным ненулевым элементом 1, стоящим на пересечении i -й строки и j -го столбца. Умножение: $e_{ij} \cdot e_{kl} = \delta_{jk} e_{il}$. Видно, что правый индекс l сохраняется, т. е. умножение слева не перемешивает столбцы, а справа — строки. Единичный элемент (единичная матрица) раскладывается по базису $1 = \frac{1}{|G|} \sum_{i=1}^n e_{ii}$. С точностью до изоморфизма алгебра M_n имеет единственный простой модуль \mathbb{C}^n (пространство векторов-столбцов). Левый идеал, соответствующий i -му столбцу матрицы, — простой модуль, порожденный элементом e_{ii} (или любым e_{ji} , но они не идемпотенты). Элементы e_{11}, \dots, e_{nn} — проекторы на простые подмодули в M_n , $e_{ii} e_{jj} = \delta_{ij} e_{ii}$. Следовательно, простой подмодуль матричной алгебры M_n можно записать в виде $M_n e_{ii}$.

Теория представлений конечных групп основана на том, что групповая алгебра $\mathbb{C}[G]$ является полупростой, т. е. изоморфна прямой сумме (произведению) простых алгебр

$$\mathbb{C}[G] \cong M_{d_1} \oplus \dots \oplus M_{d_h}. \quad (1)$$

Так что $|G| \equiv \dim(\mathbb{C}[G]) = d_1^2 + \dots + d_h^2$. Единица групповой алгебры раскладывается на идемпотенты (проекторы)

$$1 = e_1 + \dots + e_h,$$

причем $e_i^2 = e_i$, $e_i e_j = 0$, если $i \neq j$. Элемент e_i (проектор, идемпотент) является единицей в алгебре M_{d_i} . Элементы e_1, \dots, e_h образуют базис центра алгебры $\mathbb{C}[G]$. Следовательно, число простых модулей (неприводимых представлений) совпадает с размерностью центра. Разложение любого элемента x , соответствующее разложению (1), имеет вид

$$x = x_1 + \dots + x_h,$$

где $x_i = e_i x = x e_i$. Значит, умножение на идемпотент e_i совпадает с проектированием на слагаемое M_{d_i} , которое раскладывается на d_i простых d_i -мерных подмодулей. Алгебра (1) имеет h различных простых (= неприводимых) модулей размерностей d_1, \dots, d_h .

Для любого представления Γ группы G определено действие элементов групповой алгебры $\mathbb{C}[G]$ на V_Γ (структура $\mathbb{C}[G]$ -модуля на V_Γ):

$$\left(\sum_{g \in G} a_g g \right) v = \sum_{g \in G} a_g g v, \text{ для } g \in G, v \in V_\Gamma.$$

Представления группы G совпадают с $\mathbb{C}[G]$ -модулями.

Пусть Γ_α — полный набор всех (с точностью до эквивалентности) представлений группы G и в каждом пространстве $V_\alpha \equiv V_{\Gamma_\alpha}$ выбран базис. Следовательно, определены матричные элементы $\Gamma_{ij}^\alpha(g)$, для каждого α индексы пробегает значения $i, j = 1, \dots, d_\alpha = \dim(\Gamma_\alpha)$. Соотношение ортогональности имеет вид (см. § 3.3)

$$\frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \Gamma_{ij}^\alpha(g^{-1}) \Gamma_{kl}^\beta(g) = \frac{1}{d_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{jk} \delta_{il}.$$

Введем матрицы a^α с элементами в групповой алгебре $\mathbb{C}[G]$

$$a_{ij}^\alpha = \frac{d_\alpha}{|G|} \sum_{g \in G} \Gamma_{ji}^\alpha(g^{-1}) g$$

(используется и другой порядок записи индексов ij). Из соотношения ортогональности легко найти произведение $a_{ij}^\alpha a_{kl}^\beta = \delta_{\alpha\beta} \delta_{jk} a_{il}^\alpha$. Действительно,

$$a_{ij}^\alpha a_{kl}^\beta = \frac{d_\alpha d_\beta}{|G|} \sum_{g \in G} \sum_{h \in G} \Gamma_{ji}^\alpha(g^{-1}) \Gamma_{lk}^\beta(h^{-1}) gh.$$

Заменяем суммирование по h суммированием по $g' = gh$, $h = g^{-1}g'$, $h^{-1} = g'^{-1}g$, и, используя разложение $\Gamma_{lk}^\beta(h^{-1}) = \Gamma_{lk}^\beta(g'^{-1}g) = \sum_{s \in G} \Gamma_{ls}^\beta(g'^{-1}) \Gamma_{sk}^\beta(g)$, находим

$$a_{ij}^\alpha a_{kl}^\beta = \frac{d_\alpha d_\beta}{|G|} \sum_{g \in G} \sum_{h \in G} \sum_{s \in G} \Gamma_{ji}^\alpha(g^{-1}) \Gamma_{ls}^\beta(g'^{-1}) \Gamma_{sk}^\beta(g) gh.$$

Для получения искомой формулы применяем соотношение ортогональности для первой и третьей Γ в выражении под знаками суммы. Доказанная формула означает, что элементы a_{ij}^α групповой алгебры соответствуют элементам канонического базиса e_{ij} в матричных алгебрах из разложения (1).

Идемпотенты образуют базис центра групповой алгебры и поэтому должны выражаться через классы сопряженных элементов. Действительно,

$$e_\alpha = \sum_{i=1}^{d_\alpha} a_{ii}^\alpha = \frac{d_\alpha}{|G|} \sum_{g \in G} \chi_\alpha(g^{-1}) g = \frac{d_\alpha}{|G|} \sum_C l_C \chi_\alpha(C) k_C,$$

где $l_C = |C|$. Чтобы получить проектор на неприводимое подпредставление, надо взять композицию с проекцией на столбец матрицы соответствующего слагаемого M_{d_i} .

Описанное разложение групповой алгебры возможно только в комплексном случае, важна алгебраическая замкнутость. Если рассматривать вещественные представления, то в разложении вещественной групповой алгебры $\mathbb{R}[G]$ на простые \mathbb{R} -алгебры, кроме вещественных матричных алгебр $M_n(\mathbb{R})$, появляются простые \mathbb{R} -алгебры еще двух типов: комплексные

$M_n(\mathbb{C})$ и кватернионные $M_n(\mathbb{H})$. При комплексификации они становятся приводимыми. Лемма Шура для вещественных представлений не выполняется.

Группа перестановок

Симметрической группой $S(n)$ называется группа всех взаимно однозначных отображений множества $\{1, \dots, n\}$ на себя. Ясно, что ее порядок равен $n!$. Элементы симметрической группы называются перестановками и часто записываются в виде матрицы

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ i_1 & i_2 & \dots & i_n \end{pmatrix},$$

означающей, что элемент j переходит в элемент i_j . Это удобно для вычисления композиции перестановок, например, обратный элемент имеет вид:

$$\alpha^{-1} = \begin{pmatrix} i_1 & i_2 & \dots & i_n \\ 1 & 2 & \dots & n \end{pmatrix}.$$

Существует другой удобный способ записи перестановок — в виде композиции циклов. *Циклом*, или *циклической перестановкой*, называют перестановку, которая часть элементов множества оставляет на месте, а остальные переставляет циклически. Цикл записывают в виде последовательности (i_1, i_2, \dots, i_k) , означающей, что i_1 переходит в i_2 , i_2 переходит в i_3 и т. д., а последний элемент i_k переходит в i_1 . Два цикла называются *независимыми*, если в них нет общих переставляемых индексов. Ясно, что независимые циклы коммутируют. Можно показать, что всякая перестановка единственным образом разлагается в произведение попарно независимых циклов. Циклы длины 2 называются *транспозициями*.

Теорема. Классы сопряженных элементов группы $S(n)$ нумеруются разбиениями числа n в сумму положительных целых чисел (порядок слагаемых несуществен). Элемент группы принадлежит классу разбиения $n = k_1 + k_2 + \dots + k_d$ тогда и только тогда, когда разлагается в произведение независимых циклов с длинами k_1, k_2, \dots, k_d .

В формулировке теоремы надо учитывать циклы длины 1, которые, естественно, совпадают с тождественным преобразованием; обычно считается, что $k_1 \geq k_2 \geq \dots \geq k_d$.

Опишем конструкцию неприводимого представления симметрической группы $S(n)$ в групповой алгебре $\mathbb{C}[S(n)]$ в виде $\mathbb{C}[S(n)]h_a$, где $a = (a_1, a_2, \dots, a_d)$ — разбиение числа n . Чтобы построить элемент h_a , построим схему Юнга из n клеток, разбитых на d строк, i -я строка содержит a_i клеток. Схема Юнга a , клетки которой заполнены числами $1, 2, \dots, n$, называется *диаграммой Юнга*.

Например, разбиению $a = (3, 2)$ числа $n = 5$ соответствует схема Юнга с двумя строчками

 и диаграмма

5	3	2
1	4	

. Для каждой диаграммы Δ_a

разбиения a определим две подгруппы: P_a состоит из всех перестановок, сохраняющих разбиение на строки, а Q_a состоит из всех перестановок, сохраняющих разбиение на столбцы. Элемент h_a групповой алгебры $\mathbb{C}[S(n)]$ (проектор), порождающий неприводимое представление, соответствующее разбиению a (точнее, диаграмме Юнга), имеет вид $h_a = \sum \sigma(q)pq$, где суммирование проводится по всем $p \in P_a$, $q \in Q_a$, а $\sigma(q)$ обозначает четность перестановки q . Следовательно, получаем все неприводимые представления (с точностью до эквивалентности) симметрической группы $S(n)$ в виде $I^a = \mathbb{C}[S(n)]h_a$.

Симметрическая группа $S(n)$ порождена $(n - 1)$ транспозициями $\tau_i = (i, i + 1)$, $i = 1, \dots, n - 1$, т. е. τ_i переставляет два соседних элемента i и $i + 1$. Эти образующие связаны следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \tau_i^2 &= e, \\ \tau_i \tau_j &= \tau_j \tau_i \text{ при } |i - j| > 1, \\ \tau_i \tau_{i+1} \tau_i &= \tau_{i+1} \tau_i \tau_{i+1}. \end{aligned} \quad (2)$$

И все соотношения между образующими являются следствиями этих. Четность перестановки является гомоморфизмом групп $\sigma : S(n) \rightarrow \mathbb{Z}_2$, принимающим на образующих значения $\sigma(\tau_i) = -1$, $\sigma(e) = 1$. Соотношения (2) под действием σ переходят в тождества. Четность цикла длины k равна $(-1)^{k+1}$. Четность σ можно считать характером соответствующего одномерного представления.

Ядро $A(n)$ гомоморфизма σ называется *знакопеременной группой*. Это максимальная нормальная подгруппа симметрической группы $S(n)$. Порядок $A(n)$ равен $n!/2$.

Теорема. При $n \geq 5$ знакопеременная группа $A(n)$ проста, т. е. не содержит собственных нормальных подгрупп.

Разрешимость $S(3)$ и $S(4)$ легко проверить, выписывая образующие, соотношения и подгруппы. Группа $A(4)$ — группа вращений тетраэдра, имеет порядок $4!/2 = 12$. Действительно, она имеет три генератора: $a = (1, 2)(3, 4)$, $b = (1, 3)(2, 4)$, $c = (1, 2, 3)$, и соотношения: $ab = ba$, $cac^2 = ab$, $c^2ac = b$. Видно, что a и b порождают инвариантную подгруппу, изоморфную $\mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_2$, элемент c порождает циклическую подгруппу третьего порядка, а гомоморфизм $\varphi : \mathbb{Z}_3 \rightarrow \text{Aut}(\mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_2)$ представляет группу $A(4)$ в виде полупрямого произведения: $(\mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_2)_{\varphi} \times \mathbb{Z}_3$.

Существует пять правильных многогранников: тетраэдр, куб, октаэдр, икосаэдр и додекаэдр. Поскольку куб и октаэдр, а также икосаэдр и додекаэдр взаимно дуальны, то в список групп симметрии правильных многогранников входят три группы: группа тетраэдра = группа $S(4)$, порядок 24; группа куба = $S(4) \times C_2$, порядок 48; группа икосаэдра = Y (вращательные симметрии = $A(5)$, порядок 60). Группа Y_h является расширением группы $A(5)$ с помощью группы второго порядка (порожденной инверсией относительно центра икосаэдра, поэтому порядок Y_h равен 120).

Изоморфизм группы симметрии осей икосаэдра (или додекаэдра) Y и группы четных перестановок пяти объектов $A(5)$ задает связь геометрии этих полиэдров с теорией решений алгебраических уравнений. Например, из простоты группы $A(5)$, т. е. отсутствия в ней инвариантных подгрупп, следует невозможность представить решение общего уравнения пятой степени с одним неизвестным в виде формулы, содержащей операции сложения, вычитания, умножения, деления и извлечения корней натуральной степени. Эта связь — ключевая идея теории Э. Галуа.

Группа G движений евклидова пространства

Бесконечные группы обычно имеют дополнительную структуру, например топологию. Группы Ли являются многообразиями. Их теория сводится в основном к теории алгебр Ли. Алгебра Ли группы Ли G является векторным пространством, касательным к G в точке $e \in G$, со скобкой $[X, Y]$, определенной умножением в группе. Хорошо известным примером группы Ли является *полная линейная группа* $GL(n, \mathbb{R})$ вещественных обратимых матриц. Есть несколько серий классических простых групп Ли: специальные линейные группы $SL(n)$, специальные унитарные группы $SU(n)$, специальные ортогональные группы $SO(n)$, симплектические группы $Sp(2n)$. Представления непрерывных компактных групп Ли очень похожи на представления конечных групп. Аналогом суммирования по группе является интегрирование по инвариантной мере. Есть соотношения ортогональности для матричных элементов представлений и характеров. Непрерывные группы могут иметь сложное топологическое строение. Неприводимые представления классических групп описываются ограничениями их характеров на максимальную абелеву подгруппу (подгруппу диагональных матриц).

Движением n -мерного евклидова пространства \mathbb{E}^n называется любое преобразование \mathbb{E}^n в себя, сохраняющее расстояние между точками. Движение сохраняет и углы, прямые переводит в прямые, а плоскости — в плоскости. Группа движений обозначается \mathcal{R} .

Очевидные подгруппы группы \mathcal{R} : стационарная подгруппа \mathcal{R}_x точки $x \in \mathbb{E}^n$ и подгруппа \mathcal{T} параллельных переносов. Подгруппа \mathcal{T} инвариантна (нормальна) и фактор-группа \mathcal{R}/\mathcal{T} изоморфна \mathcal{R}_x .

Группа \mathcal{R} действует в \mathbb{E}^n транзитивно, поэтому все подгруппы \mathcal{R}_x сопряжены. Все n -мерные евклидовы пространства изоморфны стандартному \mathbb{R}^n , в котором группа \mathcal{R}_x отождествляется с ортогональной группой $O(n)$, а \mathcal{T} — с \mathbb{R}^n . Группа \mathcal{R} изоморфна полупрямому произведению $O(n)_{\varphi} \times \mathbb{R}^n$, где φ — стандартное действие группы $O(n)$ на \mathbb{R}^n .

Группа $O(3)$ состоит из двух связных компонент: подгруппы $SO(3)$ собственных движений (движений, сохраняющих ориентацию) и преобразований, изменяющих ориентацию. Если I — инверсия относительно начала координат, то $O(3) = SO(3) \cup I \cdot SO(3)$. Каждое преобразование из

$SO(3)$ имеет неподвижную прямую и, следовательно, является поворотом вокруг этой оси. Простое доказательство: всякое линейное преобразование в трехмерном пространстве имеет характеристический многочлен третьей степени. Так как у многочлена с вещественными коэффициентами комплексные корни появляются парами, у многочленов нечетной степени всегда есть вещественный корень. Вещественному корню характеристического многочлена (= собственному значению) соответствует собственный вектор, который под действием преобразования умножается на собственное значение, которое для движений может быть только 1 или -1 .

Углы Эйлера. Обозначим элементы двух однопараметрических подгрупп в $SO(3)$

$$g_\varphi = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad h_\varphi = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi & -\sin\varphi \\ 0 & \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}, \quad (3)$$

тогда почти каждый элемент ортогональной группы можно однозначно записать в виде $g_\varphi h_\theta g_\psi$ для $0 \leq \varphi, \psi \leq 2\pi$, $-\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2$ (углы Эйлера). Однозначность нарушается на полюсах при $\theta = 0, \pi$ — сингулярные точки системы координат. Из-за нетривиальности топологии пространства группы $SO(3)$ не существует координат без сингулярных точек. Инвариантная мера объема dg на группе $SO(3)$ в координатах Эйлера имеет вид: $dg = (8\pi^2)^{-1} \sin\theta d\varphi d\psi d\theta$.

Топологическая структура группы $SO(3)$ нетривиальна. Рассмотрим отображение $R^3 \rightarrow SO(3)$, переводящее вектор ω в поворот R_ω вокруг вектора ω , а вектор $\omega = 0$ переходит в тождественное отображение. Это отображение отображает замкнутый шар B радиуса π на всю группу $SO(3)$, отождествляя противоположные точки граничной сферы. Следовательно, группа $SO(3)$ топологически устроена как трехмерный шар с отождествленными противоположными точками граничной сферы, или, отождествляя шар с трехмерной полусферой, как трехмерная сфера S^3 с отождествленными противоположными точками. Это двузначное накрытие $S^3 \rightarrow SO(3)$ определяет на трехмерной сфере S^3 структуру группы, изоморфную группе $SU(2)$, получаем накрытие $SU(2) \rightarrow SO(3)$. Неприводимые унитарные представления группы $SU(2)$ параметризуются числами вида $l = n/2$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Представление D_l имеет размерность $2l + 1$ и пропускается через $SO(3)$, только если l — целое число. Представление D_l с полуцелыми l называются двузначными (спинорными) представлениями ортогональной группы $SO(3)$. Двумерное представление $D_{1/2}$ совпадает со стандартным действием $SU(2)$ в \mathbb{C}^2 . Формула Клебша–Гордона дает разложение тензорного произведения этих представлений

$$D_j \otimes D_{j'} = D_{|j-j'|} \oplus D_{|j-j'|+1} \oplus \dots \oplus D_{j+j'}.$$

Группа $SO(2)$ абелева и отождествляется с окружностью S^1 (одномерная сфера), все ее неприводимые представления одномерны и имеют вид $\varphi \mapsto \exp(im\varphi)$. Однозначные представления получаются, если m — целое число, двузначные — если m полуцелое. Ограничение представления D_l на подгруппу $SO(2) \subset SO(3)$ распадается на $2l + 1$ одномерных представлений с параметрами $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$.

Характер стандартного трехмерного представления ортогональной группы $O(3)$ на повороте g_φ по формуле (3) принимает значение $\chi(g_\varphi) = 1 + 2 \cos(\varphi)$, и на инверсии $\chi(I) = -3$. Характер χ_l представления D_l равен

$$\chi_l(g_\varphi) = (\pm 1)^{2l+1} \frac{\sin((2l+1)\varphi/2)}{\sin(\varphi/2)}.$$

Вычисляя отношение синусов из этой формулы для равных преобразований $g_\pi = g_{-\pi}$, получаем

$$\frac{\sin((2l+1)(\pm\pi/2))}{\sin(\pm\pi/2)} = \begin{cases} 0 & \text{для целого } l, \\ \pm 1 & \text{для полуцелого } l. \end{cases}$$

Это проявление двузначности характера представления D_l с полуцелым l .

При описанном выше отождествлении $SO(3)$ с шаром $B \subset R^3$ классы сопряженных элементов переходят в сферы. Кривая $\varphi \rightarrow g_\varphi$, $\varphi \in [0, \pi]$, из (3) *трансверсальна* к смежным классам (пересекает каждый класс точно в одной точке). Следовательно, характер конечномерного представления однозначно определяется своим ограничением на эту кривую. Ее прообраз в $SU(2)$ дважды накрывает кривую, параметр накрытия $\varphi \in [0, 2\pi]$.

Универсальное (двукратное) накрытие $\pi : \bar{\mathcal{R}} \rightarrow \mathcal{R}$ определяет расширение любой (дискретной) подгруппы $G \subset \mathcal{R}$, прообраз $\bar{G} = \pi^{-1}(G) \subset \bar{\mathcal{R}}$. Для точечной группы G расширение \bar{G} называется *двойной группой* и применяется при изучении симметрии квантовых систем с полуцелым спином.

Пример. Найдем неприводимые представления симметрической группы $S(3)$. Вместо образующих τ_1, τ_2 (см. формулу (2)) возьмем образующие $a = \tau_1 = (1; 2)$, $b = \tau_1\tau_2 = (1; 2; 3)$ группы с соотношениями $a^2 = 1$, $b^3 = 1$, $ab = b^2a$. Группа имеет шесть элементов $S(3) = \{e, a, b, b^2, ab, ab^2\}$, три класса сопряженных элементов $C_1 = \{e\}$, $C_2 = \{b, b^2\}$, $C_3 = \{a, ab, ab^2\}$, следовательно, три неприводимых представления $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ с характерами χ_1, χ_2, χ_3 . Два очевидных одномерных представления: Γ_1 — тривиальное, Γ_2 — представление, соответствующее четности. Их характеры легко находятся и приведены в табл. Б.1. Размерность третьего представления равна корню квадратному из $6 - 1^2 - 1^2 = 2^2$, т. е. $\dim(\Gamma_3) = 2 = \chi_3(e)$. Оставшиеся два значения характера χ_3 можно получить из разложения регулярного характера $\chi_{\text{reg}} = \chi_1 + \chi_2 + 2\chi_3$.

Таблица Б.1

S(3)	$C_1 = \{e\}$	$C_2 = \{b, b^2\}$	$C_3 = \{a, ab, ab^2\}$
χ_{reg}	6	0	0
χ_1	1	1	1
χ_2	1	1	-1
χ_3	2	-1	0

Найдем проекторы для этих неприводимых представлений, используя три разбиения числа 3: $a_1 = (3)$, $a_2 = (2; 1)$, $a_3 = (1; 1; 1)$ с диаграммами Юнга:

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 3 \\ \hline \end{array}, \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 3 \\ \hline 1 & \\ \hline \end{array}, \begin{array}{|c|} \hline 3 \\ \hline 2 \\ \hline 1 \\ \hline \end{array}.$$

Для первой диаграммы $P_1 = G$, $Q_1 = \{e\}$, поэтому

$$h_1 = \sum_{g \in G} g = e + a + b + b^2 + ab + ab^2$$

совпадает с оператором усреднения по группе.

Для второй диаграммы $P_2 = \{e, \tau_2 = ab\}$, $Q_2 = \{e, \tau_1 = a\}$, поэтому

$$h_2 = (e + ab)(e - a) = e + ab - a - b^2.$$

Для третьей диаграммы $P_3 = \{e\}$, $Q_3 = G$, поэтому

$$h_3 = e - a + b + b^2 - ab - ab^2.$$

Первая диаграмма дает тривиальное одномерное представление. Третья диаграмма дает одномерное представление, соответствующие четности σ . Вторая диаграмма дает двумерное представление, выберем его базис h_2, ah_2 в пространстве представления $\mathbb{C}[G]h_2$. Вычисляем

$$\begin{aligned} ah_2 &= -e + a + b - ab^2, \\ bh_2 &= -e + a + b - ab^2, \\ b(ah_2) &= -b + b^2 - ab + ab^2 = -h_2 - ah_2. \end{aligned}$$

Поэтому матрицы образующих в этом представлении Γ равны

$$\Gamma(a) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \Gamma(b) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}.$$

Полученные матрицы неунитарны. Чтобы получить унитарное представление, нужно найти инвариантное скалярное произведение и взять ортонормированный базис.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Матрицы

Общие свойства

1. Матрица M представляет собой таблицу чисел (вещественных или комплексных), записанных в виде:

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{l} \text{2-я строка} \\ \downarrow \end{array} \\
 \begin{array}{l} \left(\begin{array}{cccc} M_{11} & M_{12} & M_{13} & \dots \\ M_{21} & M_{22} & \dots & \\ M_{31} & \dots & & \end{array} \right) \\ \leftarrow \begin{array}{l} \text{2-й столбец} \\ \swarrow \end{array} \end{array}
 \end{array}$$

2. Элементом $M_{ij} \equiv m_{ij}$ матрицы M называется число, стоящее в j -м столбце и i -й строке. Если M имеет m строк и n столбцов, то она называется $(m \times n)$ -матрицей. Если $m = n$, то M — квадратная матрица n -го порядка.

3. Сложение матриц ассоциативно и коммутативно; $(M + N)_{ij} = M_{ij} + N_{ij}$ (если матрицы M и N имеют одинаковое число строк и столбцов).

4. Умножение матриц ассоциативно, но не всегда коммутативно. Произведение матрицы M на N есть матрица с элементами $(MN)_{ij} = \sum_k M_{ik} N_{kj}$, причем число столбцов матрицы M должно быть равно числу строк матрицы N .

5. Единичная матрица: $M_{ij} = \delta_{ij}$, где δ_{ij} — дельта-символ Кронекера. Единичная матрица E — квадратная. Нулевая матрица: $M_{ij} = 0$.

6. Определитель (детерминант) квадратной матрицы: $\det M$.

7. Обратная квадратная матрица: матрица M^{-1} такая, что $MM^{-1} = M^{-1}M = E$; обратная матрица существует, если $\det M \neq 0$.

8. След (шпур) квадратной матрицы: $\text{Sp}M = \text{Tr}M = \sum_i M_{ii}$.

9. Комплексно сопряженная матрица: $(M^*)_{ij} = M_{ij}^*$.

10. Транспонированная матрица: $(\tilde{M})_{ij} = M_{ji}$.

11. Эрмитово сопряженная матрица: $(M^\dagger)_{ij} = (\tilde{M}^*)_{ij} = M_{ji}^*$.

12. Пусть $M = ABC$, тогда $M^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$; $\text{Sp}M = \text{Sp}BCA = \text{Sp}CAB \neq \text{Sp}BAC$; $\det M = \det A \det B \det C$; $M^* = A^*B^*C^*$; $\tilde{M} = \tilde{C}\tilde{B}\tilde{A}$; $M^\dagger = C^\dagger B^\dagger A^\dagger$.

Тип матрицы	Элементы матрицы	Примечания
Вещественная: $M = M^*$ Эрмитова: $M = M^\dagger = \tilde{M}^*$	$M_{ij} = M_{ij}^*$ $M_{ij} = M_{ji}^* = (\tilde{M}^*)_{ij}$	Собственные значения вещественны
Унитарная: $M = (M^{-1})^\dagger$, $MM^\dagger = M^\dagger M = E$	$\sum_k M_{ik} M_{jk}^* = \delta_{ij}$	Модуль собственного значения равен 1
Ортогональная: $M = (\tilde{M})^{-1}$, $M\tilde{M} = E$ Симметричная: $M = \tilde{M}$	$\sum_k M_{ik} M_{jk} = \delta_{ij}$ $M_{ij} = M_{ji}$	$(\det M)^2 = 1$
Диагональная	$M_{ij} = M_i \delta_{ij}$	Если $M_i = M_0$, то матрица скалярная
Особая (сингулярная): $\det M = 0$		Не имеет обратной

Эквивалентность

1. Матрицы M и M' эквивалентны (подобны), если они “связаны преобразованием подобия”: $M' = U^{-1}MU$, где U — неособая, или регулярная, матрица; $\det U \neq 0$.

2. Два множества матриц N и N' эквивалентны, если их элементы можно так пронумеровать

$$N = \{N_1, N_2, \dots\}; \quad N' = \{N'_1, N'_2, \dots\},$$

что существует матрица U , для которой $N'_i = U^{-1}N_iU$ для всех i .

3. Пример. Множества матриц

$$N = \left\{ \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\}; \quad N' = \left\{ \begin{pmatrix} 5 & 6 \\ -4 & -5 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\}$$

эквивалентны; в качестве U можно взять матрицу

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}; \quad U^{-1} = \begin{pmatrix} -2 & 1 \\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

4. Для эквивалентных матриц M и M' имеем

$$\text{Sp } M = \text{Tr } M = \text{Sp } M'; \quad \det M = \det M'.$$

Диагонализация квадратной матрицы

1. Определения

а) Характеристическая функция $f_Q(\lambda)$ квадратной матрицы Q имеет вид: $f_Q(\lambda) = \det(Q - \lambda E)$.

б) Характеристическое уравнение: $f_Q(\lambda) = 0$.

в) Собственные значения матрицы Q : корни характеристического уравнения с учетом кратности.

г) Матрица Q “диагонализуема”, если она эквивалентна диагональной матрице.

д) “Диагонализуемое множество” матриц — множество, эквивалентное совокупности диагональных матриц.

2. Теоремы

а) Матрица с различными собственными значениями диагонализуема. Это типичный случай, таких матриц большинство.

б) Эрмитовы и унитарные матрицы диагонализуемы. В этом случае диагонализацию Q можно провести с помощью унитарной матрицы U , т. е. $U^\dagger Q U = D$, где D — диагональная матрица.

в) Множество матриц диагонализуемо тогда и только тогда, когда все входящие в него матрицы коммутируют.

г) Если матрица Q диагонализуема, то ее собственные значения суть диагональные элементы эквивалентной ей диагональной матрицы.

Приведение

1. Приведенная матрица имеет вид

$$\left(\begin{array}{c|c} M_{11} & 0 \\ \hline M_{21} & M_{22} \end{array} \right) \text{ или } \left(\begin{array}{c|c} M_{11} & M_{12} \\ \hline 0 & M_{22} \end{array} \right),$$

где M_{11} — квадратные матрицы, а остальные элементы — матрицы с соответствующим числом строк и столбцов.

2. Приведенное множество матриц — множество, все матрицы которого имеют один и тот же приведенный вид (т. е. одинаково расположенные блоки нулевых элементов).

3. Множество матриц приводимо, если оно эквивалентно приведенному. В противном случае оно неприводимо.

4. Условия неприводимости множества матриц:

а) любое множество, содержащее только одну матрицу, приводимо. Если множество, содержащее более одной матрицы, диагонализуемо, оно приводимо;

б) любое множество матриц первого порядка неприводимо (по определению);

в) точные критерии приводимости существуют, когда множество матриц образует группу относительно матричного умножения;

г) в общем случае: ?

5. Пример. Множество матриц $N = \left\{ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\}$ приводимо, поскольку оно эквивалентно множеству $N' = UNU^{-1} = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\}$, получаемому с помощью матриц $U = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$; $U^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$.

Прямые произведения и суммы

1. Для матриц:

а) Пусть M и N — квадратные матрицы порядка n_M и n_N соответственно. Их прямая сумма есть

$$M \oplus N \equiv M + N = \left(\begin{array}{c|c} M & 0 \\ \hline 0 & N \end{array} \right), \quad \text{Sp}(M + N) = \text{Sp } M + \text{Sp } N.$$

Матрица $M + N$ — квадратная порядка $n_M + n_N$.

Примечание: хотя обозначение прямой суммы совпадает с обозначением обычного сложения матриц, это обычно не вызывает недоразумений.

б) Пусть M — $(m_1 \times m_2)$ -матрица, а N — $(n_1 \times n_2)$ -матрица. Прямым произведением их называется матрица $M \otimes N \equiv M \times N$ с элементами

$$(M \times N)_{ij,kl} = M_{ik} N_{jl}, \\ \text{Sp}(M \times N) = \text{Sp } M \text{ Sp } N.$$

Матрица $M \times N$ имеет размерность $(m_1 n_1 \times m_2 n_2)$. Строки и столбцы ее нумеруются двойными индексами, обычно располагаемыми в алфавитном порядке.

Примечание: прямое произведение матриц согласовано с матричным умножением

$$(M \times N)(M' \times N') = MM' \times NN'.$$

2. Для множеств матриц:

а) Прямая сумма двух множеств матриц, содержащих одинаковое число элементов,

$$M = \{M_1, M_2, \dots, M_k\}; \quad N = \{N_1, N_2, \dots, N_k\}$$

представляет собой множество

$$M + N = \{M_1 + N_1, M_2 + N_2, \dots, M_k + N_k\}$$

прямых сумм матриц с одинаковыми порядковыми номерами.

б) Внутреннее произведение Кронекера двух множеств матриц с одинаковым числом элементов есть множество

$$M \times N = \{M_1 \times N_1, M_2 \times N_2, \dots, M_k \times N_k\}$$

прямых произведений матриц с одинаковыми порядковыми номерами.

в) Внешнее произведение Кронекера двух множеств

$$\{M_1, M_2, \dots, M_k\}; \quad \{N_1, N_2, \dots, N_{k'}\}$$

представляет собой множество (размерности kk')

$$M \otimes N = \{M_1 \times N_1, M_1 \times N_2, \dots, M_1 \times N_{k'}, M_2 \times N_1, \dots, M_k \times N_{k'}\}.$$

#В.1. Квадратная матрица U называется унитарной, если $U^\dagger U = E$, т. е. $\sum_k u_{ik}^\dagger u_{kj} = \sum_k u_{ki}^* u_{kj} = \delta_{ij}$. Оператор U в эрмитовом пространстве называется унитарным, если $(U\mathbf{x}, U\mathbf{y}) = (\mathbf{x}, \mathbf{y})$. Матрица

$$U = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & \dots & u_{1n} \\ u_{21} & u_{22} & \dots & u_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{n1} & u_{n2} & \dots & u_{nn} \end{pmatrix}$$

унитарного оператора в ортонормированном базисе унитарна, т. е. $UU^\dagger = U^\dagger U = E$, что эквивалентно равенству

$$\sum_{k=1}^n u_{ik} u_{jk}^* = \sum_{k=1}^n u_{ki}^* u_{kj} = \delta_{ij}.$$

Эрмитово скалярное произведение векторов

$$\begin{aligned} U\mathbf{e}_i &= u_{1i}\mathbf{e}_1 + u_{2i}\mathbf{e}_2 + u_{3i}\mathbf{e}_3 + \dots + u_{ni}\mathbf{e}_n, \\ U\mathbf{e}_j &= u_{1j}\mathbf{e}_1 + u_{2j}\mathbf{e}_2 + u_{3j}\mathbf{e}_3 + \dots + u_{nj}\mathbf{e}_n \end{aligned}$$

равно $\sum_{k=1}^n u_{ki}^* u_{kj}$ (поскольку $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ — ортогональный базис), поэтому $(U\mathbf{e}_i, U\mathbf{e}_j) = \delta_{ij}$ и, следовательно, базис $U\mathbf{e}_1, U\mathbf{e}_2, \dots, U\mathbf{e}_n$ также ортонормированный.

Таким образом, справедлива *теорема*: чтобы линейное преобразование U было унитарным, необходимо и достаточно, чтобы оно переводило ортогональный и нормированный базис $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ комплексного евклидова (эрмитова) пространства снова в ортогональный и нормированный базис $U\mathbf{e}_1, U\mathbf{e}_2, \dots, U\mathbf{e}_n$.

Столбцы (или строки) унитарной матрицы образуют ортонормированный базис. Унитарное преобразование в комплексном евклидовом n -мерном пространстве сохраняет неизменным скалярное произведение, не меняет длин векторов: $(U\mathbf{x}, U\mathbf{y}) = (\mathbf{x}, \mathbf{y})$, где $\mathbf{x} = \sum_{i=1}^n x_i \mathbf{e}_i$; $\mathbf{y} = \sum_{j=1}^n y_j \mathbf{e}_j$. \square

#В.2. Эрмитовы матрицы

Квадратная матрица H называется эрмитовой, если $H^\dagger = H$, т. е. $h_{ik}^\dagger = h_{ik}$. Оператор H в эрмитовом пространстве называется эрмитовым, если

$$(H\mathbf{x}, \mathbf{y}) = (\mathbf{x}, H\mathbf{y}).$$

Матрица эрмитова оператора в ортонормированном базисе эрмитова.

Теорема. Собственные значения эрмитовой матрицы вещественны.

Доказательство. Пусть H — эрмитова матрица и λ — ее собственное значение. Тогда существует такой вектор-столбец $\mathbf{x} \neq 0$, что $H\mathbf{x} = \lambda\mathbf{x}$, откуда, беря сопряженное равенство и транспонируя обе его части, получаем $\mathbf{x}^\dagger H = \tilde{\lambda}\mathbf{x}^\dagger$, так как $H^\dagger = H$. Умножая первое из уравнений слева на \mathbf{x}^\dagger и второе справа на \mathbf{x} , находим, что $\lambda\mathbf{x}^\dagger\mathbf{x} = \tilde{\lambda}\mathbf{x}^\dagger\mathbf{x}$. Но $\mathbf{x} \neq 0$, так что $\mathbf{x}^\dagger\mathbf{x} > 0$, откуда получаем $\lambda = \tilde{\lambda}$. \square

#В.3. *Теорема об унитарных представлениях.* Любое представление конечной группы унитарно.

Первое доказательство. Пусть R и S — элементы произвольной группы \mathbf{G} . Пусть $\Gamma(R)$ и $\Gamma(S)$ — матрицы представлений этих элементов. Вообще говоря, они не унитарны. Определим эрмитову матрицу H как

$$H \equiv \sum_R \Gamma(R) \Gamma^\dagger(R), \quad (1)$$

где суммирование производится по всем элементам группы. Матрица H будет положительно определенной, следовательно, будет иметь только действительные, положительные собственные значения. H может быть приведена к диагональному виду H' (матрице собственных значений) путем некоторого унитарного преобразования с матрицей U :

$$H' = U^\dagger H U. \quad (2)$$

Матрицу H' также можно построить из унитарного преобразования (2), примененного к исходным матрицам $\Gamma(R)$ по схеме:

$$H' = \sum_R U^\dagger \Gamma(R) U U^\dagger \Gamma^\dagger(R) U = \sum_R \Gamma'(R) \Gamma'^\dagger(R), \quad (3)$$

где $U U^\dagger = U^\dagger U = E$ — единичная матрица; $H' = (H'^{1/2})^2$.

Исходя из (3), можно построить также и матрицу $H'^{1/2}$. Тогда, применяя преобразование подобия к $\Gamma'(R)$, имеем:

$$\Gamma''(R) = H'^{-1/2} \Gamma'(R) H'^{1/2}. \quad (4)$$

Можно показать, что $\Gamma''(R)$ унитарна:

$$\begin{aligned} \Gamma''(R) \Gamma''^\dagger(R) &= \Gamma''(R) E \Gamma''^\dagger(R) = \Gamma''(R) H'^{-1/2} H' H'^{-1/2} \Gamma''^\dagger(R) = \\ &= [H'^{-1/2} \Gamma'(R) H'^{1/2}] H'^{-1/2} \sum_S \Gamma'(S) \Gamma'^\dagger(S) H'^{-1/2} [H'^{1/2} \Gamma'^\dagger(R) H'^{-1/2}] = \\ &= H'^{-1/2} \sum_S \Gamma'(R) \Gamma'(S) \Gamma'^\dagger(S) \Gamma'^\dagger(R) H'^{-1/2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где использована формула (3) и $\Gamma'^\dagger(S) \Gamma'^\dagger(R) = \Gamma'^\dagger(RS)$.

Пусть $\Gamma'(R) \Gamma'(S) = \Gamma'(T)$, где R, S и $T = RS$ — элементы группы. Тогда суммирование в (5) эквивалентно $\sum_T \Gamma'(T) \Gamma'^\dagger(T)$. По (3) эта сумма равна H' , так что из (5) имеем:

$$\Gamma''(R) \Gamma''^\dagger(R) = H'^{-1/2} H' H'^{-1/2} = E. \quad (6)$$

Каждая матрица $\Gamma(R)$ преобразуется в унитарную матрицу $\Gamma''(R)$ сопряжением матрицей $U' = H'^{-1/2} U^\dagger$, независимой от элемента R группы. Следовательно, эта процедура осуществима для матриц, представляющих все элементы группы. Доказано, что любое представление конечной группы эквивалентно унитарному матричному представлению.

Второе доказательство. Пусть Γ — представление конечной группы G в векторном пространстве V . Унитарность представления Γ эквивалентна существованию инвариантной эрмитовой формы в V . Возьмем базис $\{\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_n\}$ в V и построим эрмитово скалярное произведение

$$\langle \mathbf{v}, \mathbf{w} \rangle = \sum_{i=1}^n v_i w_i^*,$$

где \mathbf{v}, \mathbf{w} — векторы из пространства V , зависящее от базиса. Произведение $\langle \mathbf{v}, \mathbf{w} \rangle$, вообще говоря, не инвариантно относительно операторов представления, т. е., вообще говоря, $\langle Q\mathbf{v}, Q\mathbf{w} \rangle \neq \langle \mathbf{v}, \mathbf{w} \rangle$; $Q \in G$. Усредним это скалярное произведение по группе:

$$(\mathbf{v}, \mathbf{w}) = \frac{1}{g} \sum_{Q \in G} \langle Q\mathbf{v}, Q\mathbf{w} \rangle.$$

Докажем, что эта билинейная форма является эрмитовым скалярным произведением, инвариантным относительно операторов представления, т. е., что представление Γ унитарно относительно этой формы. Действительно, для любого элемента $P \in G$ имеет место равенство:

$$(P\mathbf{v}, P\mathbf{w}) = \frac{1}{g} \sum_{Q \in G} \langle QP\mathbf{v}, QP\mathbf{w} \rangle = \frac{1}{g} \sum_{S \in G} \langle S\mathbf{v}, S\mathbf{w} \rangle = (\mathbf{v}, \mathbf{w}),$$

так как элемент $S = QP$ тоже пробегает всю группу. Невырожденность построенной билинейной формы следует из того, что для любого $\mathbf{v} \neq 0$ скалярное произведение

$$(\mathbf{v}, \mathbf{v}) = \frac{1}{g} \sum_{Q \in G} \langle Q\mathbf{v}, Q\mathbf{v} \rangle > 0.$$

Свойство $(\alpha\mathbf{v}, \beta\mathbf{w}) = \alpha\beta^*(\mathbf{v}, \mathbf{w})$, где $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$, проверяется непосредственно. \square

#В.4. Прямые произведения. Прямым, или декартовым, произведением двух множеств X и Y называется множество $X \times Y$, состоящее из всех пар (x, y) элементов $x \in X$ и $y \in Y$. Например, числовая плоскость \mathbb{R}^2 — это прямое произведение двух числовых прямых \mathbb{R} . Если множества X и Y имеют дополнительную структуру (группы, векторного пространства, поля, алгебры), то возникает вопрос, есть ли такая же структура и на произведении $X \times Y$. Иногда есть, иногда нет. Если такая структура есть, то ее также называют прямым произведением. Для групп такая структура есть. Для векторных пространств V и W тоже есть, но обычно называется прямой суммой и обозначается $V \oplus W$. Базисы $\{\mathbf{e}_i\} \in V$ и $\{\mathbf{f}_\alpha\} \in W$ определяют базис в $V \oplus W$ вида $\{(\mathbf{e}_i, 0), (0, \mathbf{f}_\alpha)\}$, где круглые скобки используются для обозначения элементов прямого произведения. Для векторных пространств есть еще одно произведение, тензорное, обозначается $V \otimes W$. Его базисные векторы имеют вид $\mathbf{e}_i \otimes \mathbf{f}_\alpha$. Прямое произведение полей, например $\mathbb{C} \times \mathbb{C}$, с покомпонентными операциями сложения и умножения уже не будет полем, а только алгеброй. Например, прямое произведение матричных алгебр $M_n \times M_m$ отождествляется с подалгеброй блочно-диагональных матриц вида $\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix} \in M_{n+m}$, где $A \in M_n$ и $B \in M_m$; символ M_n обозначает алгебру всех квадратных матриц $n \times n$ (см. Приложение Б). \square

#В.5. В трехмерном пространстве **скалярное произведение** векторов $\mathbf{a} = (a_x, a_y, a_z)$ и $\mathbf{b} = (b_x, b_y, b_z)$ определяется формулой:

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = (a_x, a_y, a_z) \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z.$$

В трехмерном пространстве в декартовой системе координат **векторное произведение** векторов $\mathbf{a} = (a_x, a_y, a_z)$ и $\mathbf{b} = (b_x, b_y, b_z)$ определяется

формулой: $[\mathbf{a}, \mathbf{b}] = \mathbf{a} \times \mathbf{b} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{vmatrix} = \mathbf{i} \begin{vmatrix} a_y & a_z \\ b_y & b_z \end{vmatrix} - \mathbf{j} \begin{vmatrix} a_x & a_z \\ b_x & b_z \end{vmatrix} + \mathbf{k} \begin{vmatrix} a_x & a_y \\ b_x & b_y \end{vmatrix}$, где

$\mathbf{i} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\mathbf{j} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\mathbf{k} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ — единичные ортогональные векторы, задающие декартов базис.

Скалярное произведение вектора $\mathbf{c} = (c_x, c_y, c_z)$ на векторное произведение векторов $\mathbf{a} = (a_x, a_y, a_z)$ и $\mathbf{b} = (b_x, b_y, b_z)$ представляется в виде определителя: $(\mathbf{c}, [\mathbf{a}, \mathbf{b}]) = \begin{vmatrix} c_x & c_y & c_z \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \\ a_x & a_y & a_z \end{vmatrix}$. \boxtimes

$$\text{ределителя: } (\mathbf{c}, [\mathbf{a}, \mathbf{b}]) = \begin{vmatrix} c_x & c_y & c_z \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \\ a_x & a_y & a_z \end{vmatrix}. \boxtimes$$

#В.6. В ряде случаев используются операции между векторными пространствами различной размерности. Примером операции, понижающей размерность пространства до единицы, может служить вычисление скалярного произведения двух n -мерных векторов-столбцов

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}, \quad c = (\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \tilde{\mathbf{a}} \mathbf{b} = \sum_{i=1}^n a_i b_i,$$

где через $\tilde{\mathbf{a}}$ обозначен транспонированный вектор-столбец \mathbf{a} . Эта операция позволяет получить проекцию вектора \mathbf{a} на вектор \mathbf{b} (когда \mathbf{b} — единичный вектор). Аналогичная операция, понижающая размерность пространства функций на плоскости x, y , определяется выражением

$$c = \iint f(x, y) g(x, y) dx dy.$$

Примером операции, увеличивающей размерность векторного пространства, может служить внешнее (билинейное) произведение двух n -мерных векторов \mathbf{a} и \mathbf{b} , определенное как $n \times n$ матрица C из попарных произведений их координат

$$C = \mathbf{a} \otimes \mathbf{b} = \begin{pmatrix} a_1 b_1 & a_1 b_2 & \dots & a_1 b_n \\ a_2 b_1 & a_2 b_2 & \dots & a_2 b_n \\ \vdots & & & \\ a_n b_1 & a_n b_2 & \dots & a_n b_n \end{pmatrix}.$$

Ранг матрицы C равен 1 (все строки пропорциональны). Это означает, что никаким увеличением размерности входных величин \mathbf{a} и \mathbf{b} в линейное устройство *нельзя* повысить информационное содержание выходных величин (параметров). Иными словами, из $2n$ независимых параметров на входе нельзя получить n^2 независимых параметров на выходе. Аналог внешнего произведения для непрерывного случая имеет вид

$$h(x, y) = f(x)g(y),$$

т. е. умножение двух функций одной переменной дает функцию двух разделяющихся переменных. \boxtimes

#В.7. Тензор второго ранга \mathbf{T} “образуется” внешним произведением двух векторов \mathbf{A} и \mathbf{B} . Если A_i и B_j — компоненты векторов, то $T_{ij} = A_i B_j$. При вращении системы координат вектор $\mathbf{A} = (A_x, A_y, A_z)$ переходит в $\bar{\mathbf{A}} = (A'_x, A'_y, A'_z)$, так что $\bar{\mathbf{A}} = U\mathbf{A}$, $\bar{\mathbf{B}} = U\mathbf{B}$, где U — матрица ортогонального преобразования, т. е. $U = (\tilde{U})^{-1}$. $\bar{T}_{ij} = \sum_{k,l} U_{ik} A_k U_{jl} B_l = \sum_{k,l} U_{ik} U_{jl} T_{kl}$; $\bar{\mathbf{T}} = U\mathbf{T}U^{-1}$. \boxtimes

#В.8. Преобразования координат

Важно не путать преобразование пространства (объекта) с преобразованием систем координат. Преобразование координатных систем действует в пространстве координатных систем, или базисов. Пусть ортогональное преобразование \mathcal{T} переводит базис $\{\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_n\}$ в базис $\{\mathbf{e}'_1, \dots, \mathbf{e}'_n\} = \mathcal{T}\{\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_n\}$. Разложим векторы нового базиса по старому базису

$$\mathbf{e}'_j = \sum_i T_{ij} \mathbf{e}_i,$$

где коэффициент T_{ij} — это i -я компонента вектора \mathbf{e}'_j в нештрихованной системе координат. В матричном виде это разложение записывается так

$$(\mathbf{e}'_1, \dots, \mathbf{e}'_n) = (\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_n)T,$$

где T обозначает матрицу оператора \mathcal{T} с элементами T_{ij} .

Рассмотрим преобразование координат вектора \mathbf{x} при переходе к новому базису

$$\mathbf{x} = \sum_i x_i \mathbf{e}_i = \sum_j x'_j \mathbf{e}'_j = \sum_j x'_j \sum_i T_{ij} \mathbf{e}_i.$$

В матричных обозначениях это записывается так

$$\mathbf{x} = (\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = (\mathbf{e}'_1, \dots, \mathbf{e}'_n) \begin{pmatrix} x'_1 \\ \vdots \\ x'_n \end{pmatrix} = (\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_n) T \begin{pmatrix} x'_1 \\ \vdots \\ x'_n \end{pmatrix}.$$

Следовательно,

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} x'_1 \\ \vdots \\ x'_n \end{pmatrix}, \quad \text{или} \quad \begin{pmatrix} x'_1 \\ \vdots \\ x'_n \end{pmatrix} = T^{-1} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}.$$

Рассмотрим линейный оператор \mathcal{A} , представляемый матрицей A в базисе $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_n$ и матрицей A' в базисе $\mathbf{e}'_1, \dots, \mathbf{e}'_n$. Преобразование матрицы A линейного оператора \mathcal{A} при рассмотренном выше преобразовании системы координат (или базиса) имеет вид:

$$A' = T^{-1}AT; \quad A = TA'T^{-1}.$$

Действительно, оператор \mathcal{A} переводит вектор \mathbf{x} в \mathbf{y} по правилу:

$$\mathbf{y} = \mathcal{A}\mathbf{x}, \quad \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} y'_1 \\ \vdots \\ y'_n \end{pmatrix} = A' \begin{pmatrix} x'_1 \\ \vdots \\ x'_n \end{pmatrix},$$

где координаты векторов в новом и старом базисах связаны матрицей T преобразования T следующим образом:

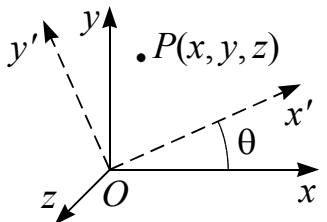
$$\begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} x'_1 \\ \vdots \\ x'_n \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} y'_1 \\ \vdots \\ y'_n \end{pmatrix}.$$

Следовательно, при преобразовании базиса матрица линейного оператора заменяется подобной (эквивалентной).

При определении матрицы композиции двух преобразований координатных систем нужно быть внимательным, так как матрицы преобразований могут вычисляться в разных базисах. \boxtimes

#В.9. Матрицы бесконечно малых поворотов

Поворот вокруг оси z на угол θ против часовой стрелки преобразует координаты точки $P(x, y, z)$ в новые координаты $\{x', y', z'\}$ этой точки, равные



$$\Rightarrow \begin{cases} x' = x \cos \theta + y \sin \theta, \\ y' = -x \sin \theta + y \cos \theta, \\ z' = z. \end{cases} \quad (1)$$

Заметим, что одно и то же линейное преобразование (1) может представлять либо изменение координат точки объекта, когда *объект поворачивается* на угол $-\theta$, либо изменение координат фиксированной точки, когда *поворачиваются оси координат* на угол $+\theta$.

Вводя матрицу линейного преобразования,

$$R_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

соотношение (1) можно переписать в матричной форме

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = R_z(\theta) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Одностолбцовые матрицы в соотношении (3) называются векторами, и в этом смысле можно рассматривать $R_z(\theta)$ как оператор, производящий поворот вектора на угол θ .

Задача заключается в определении оператора I_z , коэффициента при $\Delta\theta$ в разложении оператора $R_z(\Delta\theta)$ в ряд по степеням $\Delta\theta$:

$$R_z(\Delta\theta) = E + I_z\Delta\theta + \dots \quad (4)$$

Будем рассуждать следующим образом: чтобы определить значение функции $f(\theta)$ вблизи начала отсчета ($\theta = 0$) при изменении аргумента θ , разложим функцию $f(\Delta\theta)$ в ряд Тейлора по степеням $\Delta\theta$. Это дает:

$$f(\Delta\theta) = f(0) + \left. \frac{\partial}{\partial\theta} f(\theta) \right|_{\theta=0} \Delta\theta + \dots \quad (5)$$

Из сопоставления (4) и (5) видно, что коэффициент при $\Delta\theta$ в разложении оператора $R_z(\theta)$ равен частной производной

$$\left. \frac{\partial}{\partial\theta} R_z(\theta) \right|_{\theta=0} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = I_z. \quad (6)$$

Результат действия I_z на матрицу преобразования (2) представляет собой как раз ее частную производную

$$I_z R_z(\theta) = \begin{pmatrix} -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ -\cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \equiv \frac{\partial}{\partial\theta} R_z(\theta).$$

Таким образом, оператор бесконечно малого поворота можно отождествить с оператором $E + \Delta\theta \partial/\partial\theta$. Переходя от переменной θ к переменным x и y , получим

$$I_z = \frac{\partial}{\partial\theta} = \left(\frac{\partial x'}{\partial\theta} \frac{\partial}{\partial x'} + \frac{\partial y'}{\partial\theta} \frac{\partial}{\partial y'} \right)_{\theta=0} = y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} = \frac{L_z}{i\hbar},$$

где $L_z = -i\hbar[\mathbf{r}, \nabla]_z$ — оператор проекции момента количества движения (момента импульса) на ось z .

Матрицы, соответствующие бесконечно малым поворотам вокруг осей x и y , можно вычислить дифференцированием соответствующих матриц преобразований R_x и R_y . Это дает:

$$I_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Коммутационные соотношения для матриц I_x , I_y , I_z имеют вид:

$$[I_z, I_x] = I_z I_x - I_x I_z = I_y, \quad [I_x, I_y] = I_z, \quad [I_y, I_z] = I_x. \quad (7)$$

Заменяя в разложении (5) функцию $f(\theta)$ матрицей вида $R_z(\theta)$, получим

$$R_z(\Delta\theta) = R_z(0) + \left. \frac{\partial}{\partial\theta} R_z(\theta) \right|_{\theta=0} \Delta\theta + \dots = E + I_z \Delta\theta + \dots \quad (8)$$

Соотношение (6) позволяет заключить, что матрица бесконечно малого поворота вблизи положения, соответствующего $\theta = 0$, равна

$$R_z(\Delta\theta) \approx \begin{pmatrix} 1 & \Delta\theta & 0 \\ -\Delta\theta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Эта матрица преобразует координаты $\{x, y, z\}$ в новые координаты $\{x', y', z'\}$, где $x' = x + y\Delta\theta$, $y' = -x\Delta\theta + y$, $z' = z$.

Поскольку при $\theta \rightarrow 0$, $\sin \theta \rightarrow \theta$ и $\cos \theta \rightarrow 1$, матрица (9) соответствует матрице (2). Соотношения (8) и (9) позволяют утверждать, что бесконечно малые вращения вокруг различных осей коммутируют. Например, для двух поворотов на бесконечно малые углы $\Delta\theta$ вокруг осей z и x имеем (с точностью до второго порядка малости по $\Delta\theta$):

$$(E + I_z \Delta\theta)(E + I_x \Delta\theta) = E + \Delta\theta(I_z + I_x) = (E + I_x \Delta\theta)(E + I_z \Delta\theta). \quad (10)$$

Итак, согласно (10), бесконечно малые повороты вокруг различных осей коммутируют, в то время как повороты на конечные углы вокруг разных осей не обладают этим свойством из-за (7) (исключение из этого правила — повороты на угол π). \square

#В.10. Действие оператора вращения системы координат на угол θ против часовой стрелки, $R_z(\theta)$, на функцию $f(x, y)$ записывается следующим образом:

$$R_z(\theta)f(x, y) = f(x', y'),$$

где $\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$. Заметим, что для $\theta < 0$ оператор $R_z(\theta)$ будет поворотом по часовой стрелке на угол $|\theta|$. \square

#В.11. Изменение радиус-вектора \mathbf{r} при повороте равно $\delta\mathbf{r} = [\delta\boldsymbol{\theta}, \mathbf{r}]$, где вектор $\delta\boldsymbol{\theta}$ направлен вдоль оси вращения. Произвольная функция $f(\mathbf{r})$ при таком повороте преобразуется к виду $f(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) + (\delta\mathbf{r}, \nabla f(\mathbf{r})) = \{1 + (\delta\boldsymbol{\theta}, [\mathbf{r}, \nabla])\} f(\mathbf{r})$, где выражение в фигурных скобках есть оператор бесконечно малого поворота. \square

#В.12. Подействуем оператором трансляции $T(a)$ на произвольную функцию, зависящую от одной независимой переменной — координаты x . По определению имеем:

$$T(a)f(x) = f(x - a). \quad \square$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Действие точечных операций симметрии на полярный и аксиальный векторы

Под действием операции симметрии C_2 относительно оси, совпадающей с осью z декартовой системы, координаты x_p, y_p, z_p полярного вектора OP переходят в $\bar{x}_p, \bar{y}_p, z_p$, где $\bar{x}_p = -x_p, \bar{y}_p = -y_p$; см. рис. Г.1, а. Результат действия оси C_2 на аксиальный вектор OA представлен на рис. Г.1, б. Вектор OA снабжен дугой $\alpha\beta\gamma$, указывающей на вращение по часовой стрелке для наблюдателя, находящегося в начале координат O и смотрящего в направлении A . Ось C_2 , направленная по оси z , переводит OA в OA' , а дугу $\alpha\beta\gamma$ — в дугу $\alpha'\beta'\gamma'$. При этом для наблюдателя, находящегося в точке O , вращение по дуге $\alpha'\beta'\gamma'$ по-прежнему происходит по часовой стрелке. Поэтому положительным направлением вектора OA' следует считать направление от O к A' . Из рис. Г.1 видно, что ось 2-го порядка (C_2) одинаково действует на полярные и аксиальные векторы. Аналогично можно показать, что оси 3-, 4- и 6-го порядков действуют на векторы обоих типов одинаковым образом.

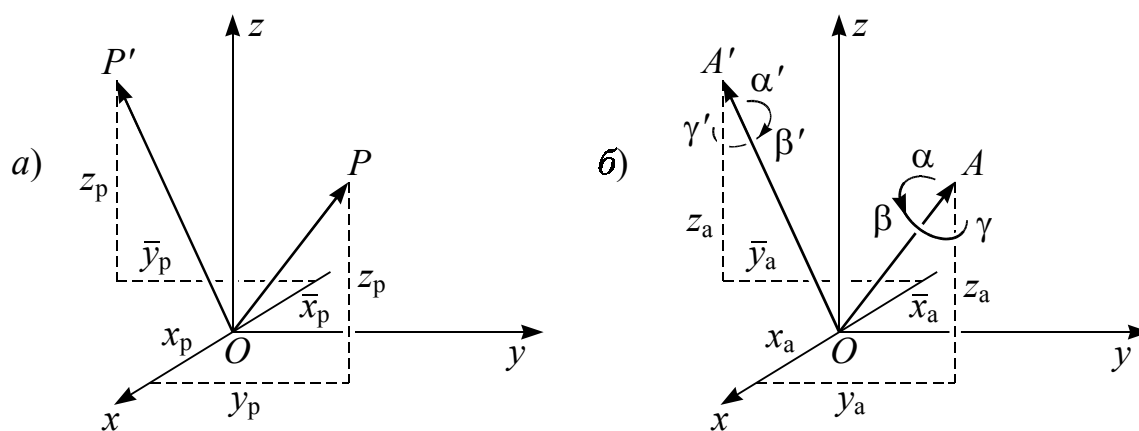


Рис. Г.1. Действие поворотной оси 2-го порядка, параллельной оси z , на полярный (а) и аксиальный (б) векторы

Рис. Г.2 иллюстрирует действие плоскости симметрии xu на векторы обоих типов. Полярный вектор OP (рис. Г.2, а) отражением в плоскости переводится в OP' , и его новые компоненты суть x_p, y_p, \bar{z}_p . На рис. Г.2, б дуга $\alpha\beta\gamma$ переводится в $\alpha'\beta'\gamma'$, причем направление вращения для наблюдателя, смотрящего из точки O , меняется на обратное. Это означает, что положительным направлением отраженного аксиального вектора OA'' является направление от O к A'' , а компоненты вектора OA'' суть $\bar{x}_a, \bar{y}_a, z_a$.

Рис. Г.3 иллюстрирует действие центра симметрии (инверсии) в точке O на полярный и аксиальный векторы. Из рис. Г.3, а можно видеть, что

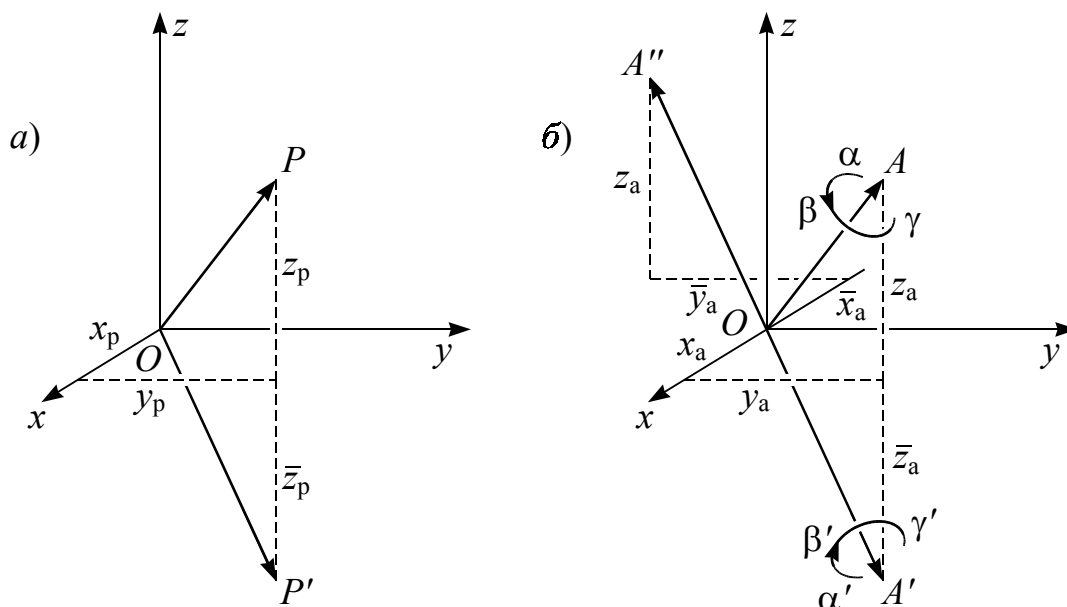


Рис. Г.2. Действие плоскости симметрии xy на полярный (а) и аксиальный (б) векторы

OP переходит в OP' с новыми компонентами $\bar{x}_p, \bar{y}_p, \bar{z}_p = -z_p$. На рис. Г.3, б дуга $\alpha\beta\gamma$ переходит в $\alpha'\beta'\gamma'$, причем для наблюдателя в точке O вращение по дуге $\alpha\beta\gamma$ происходит по часовой стрелке, а по дуге $\alpha'\beta'\gamma'$ — против часовой стрелки. Поэтому положительным направлением инвертированного аксиального вектора является направление от O к A , что означает — действие центра симметрии не изменяет компонент аксиального вектора.

При исследовании изменения физических свойств используется преобразование системы координат от x, y, z к x', y', z' , или координат точки $P(x_p, y_p, z_p)$ в новые координаты $\{x'_p, y'_p, z'_p\}$ (координат точки $A(x_a, y_a, z_a)$ в координаты $\{x'_a, y'_a, z'_a\}$).

В случае, когда ось C_2 совпадает с осью z , полярный (индекс p) и аксиальный (индекс a) векторы преобразуются следующим образом:

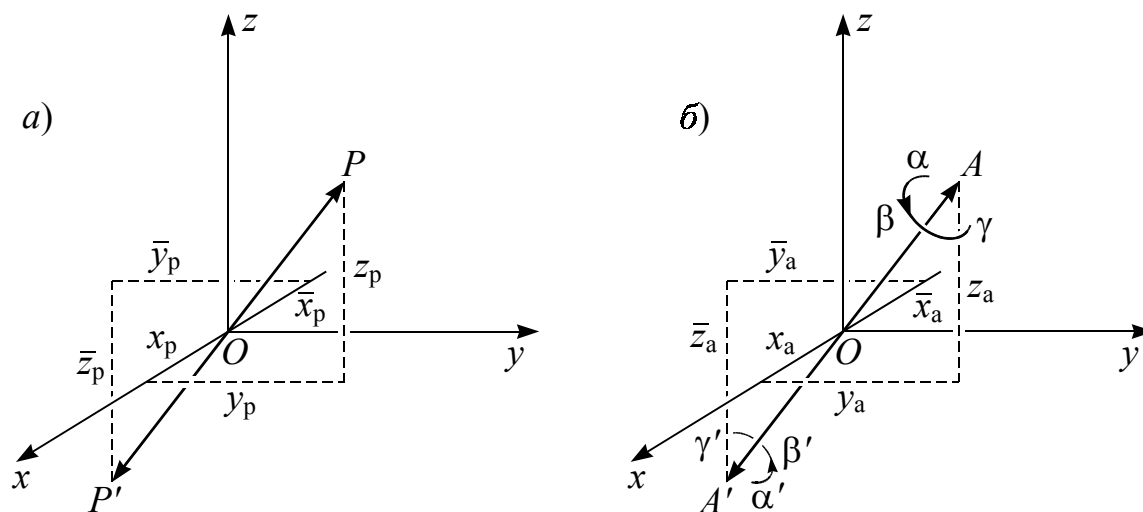


Рис. Г.3. Действие центра симметрии (инверсии) на полярный (а) и аксиальный (б) векторы

$$\begin{pmatrix} x_p' \\ y_p' \\ z_p' \end{pmatrix} = U_p \begin{pmatrix} x_p \\ y_p \\ z_p \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} x_a' \\ y_a' \\ z_a' \end{pmatrix} = U_a \begin{pmatrix} x_a \\ y_a \\ z_a \end{pmatrix},$$

где соответствующие матрицы преобразования имеют вид:

$$U_p = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad U_a = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

В случае, когда плоскость симметрии совпадает с плоскостью xu , матрицы преобразования полярного и аксиального векторов:

$$U_p = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad U_a = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Для центра симметрии (инверсии) матрицы преобразования векторов:

$$U_p = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad U_a = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

#Г.1. Полярные и аксиальные векторы по-разному преобразуются под действием несобственных движений, переводящих правую систему декартовых координат в левую (определитель равен -1). Если аксиальный вектор \mathbf{A} (полярный вектор \mathbf{P}) изобразить как полярный вектор BC , соединяющий точки B и C , то под действием несобственного преобразования G имеем: $G(\mathbf{P}) = B'C'$ и $G(\mathbf{A}) = -B'C'$, где $B' = G(B)$ и $C' = G(C)$.

Примеры полярных векторов: \mathbf{r} — радиус-вектор, $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt$ — скорость, \mathbf{J} — плотность тока, \mathbf{E} — напряженность электрического поля.

Примеры аксиальных векторов: $\boldsymbol{\omega}$ — угловая скорость, R_x, R_y, R_z — повороты на бесконечно малые углы вокруг осей декартовой системы координат (указаны подстрочным индексом), \mathbf{L} — момент импульса (количества движения), \mathbf{B} — магнитная индукция.

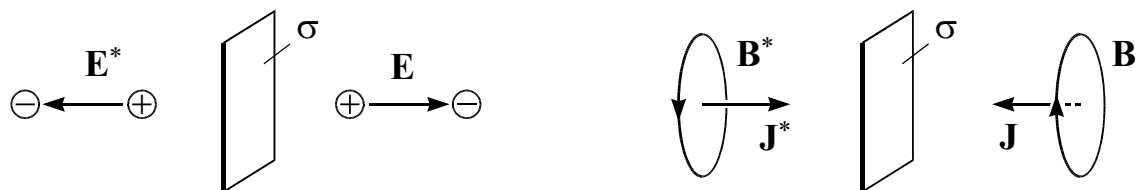


Рис. Г.4. Преобразование полярного вектора электрического поля \mathbf{E} и аксиального вектора индукции \mathbf{B} магнитного поля при отражении в плоскости симметрии σ . Для вектора \mathbf{B} аналогом дуги $\alpha\beta\gamma$ на рис. Г.1–Г.3 служит вектор плотности тока \mathbf{J}

Векторное произведение связывает полярные (\mathbf{P}) и аксиальные (\mathbf{A}) векторы: $[\mathbf{P}, \mathbf{P}'] = \mathbf{A}$; $[\mathbf{A}, \mathbf{A}'] = \mathbf{A}''$; $[\mathbf{A}, \mathbf{P}] = \mathbf{P}'$; $[\mathbf{P}, \mathbf{A}] = \mathbf{P}'$. \boxtimes

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Проекционные операторы

Принцип суперпозиции в квантовой механике означает, что в пространстве состояний квантовой системы должна быть определена линейная комбинация двух состояний этого пространства, и она должна принадлежать тому же пространству. Это эквивалентно тому, что пространство состояний является комплексным векторным пространством. Таким образом, состояния квантовой системы лежат в векторном пространстве бесконечной размерности, *гильбертовом пространстве* \mathcal{H} . Вектор состояния принято обозначать символом $|\dots\rangle$, где вместо многоточия ставятся буквы или цифры, характеризующие вектор.

В гильбертовом пространстве \mathcal{H} для каждого подпространства $\mathcal{V} \subset \mathcal{H}$ определено его ортогональное дополнение \mathcal{V}^\perp , состоящее из всех векторов, ортогональных к \mathcal{V} . Если подпространство \mathcal{V} конечномерно (или замкнуто), то $(\mathcal{V}^\perp)^\perp = \mathcal{V}$. Пространство \mathcal{H} представляется в виде ортогональной суммы подпространств \mathcal{V} и \mathcal{V}^\perp , т. е. каждый вектор $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ однозначно представляется в виде суммы $|\varphi\rangle = |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle$, где $|\varphi_1\rangle \in \mathcal{V}$ и $|\varphi_2\rangle \in \mathcal{V}^\perp$. Оператор \mathcal{P} , сопоставляющий вектору $|\varphi\rangle$ первое слагаемое $|\varphi_1\rangle$, называется оператором ортогонального проектирования на подпространство $\mathcal{V} = \mathcal{P}(\mathcal{H})$. Оператор $\mathcal{Q} \equiv 1 - \mathcal{P}$ является оператором ортогонального проектирования на $\mathcal{V}^\perp = \mathcal{Q}(\mathcal{H})$ и вектору $|\varphi\rangle$ сопоставляет второе слагаемое $|\varphi_2\rangle$.

Эрмитово скалярное произведение позволяет определить бра- и кет-векторы, обозначаемые соответственно $\langle \dots |$ и $|\dots\rangle$ (от английского слова *bracket* — скобка). Из бра- и кет-векторов можно образовать как числа, так и операторы: “закрытая” скобка $\langle \dots | \dots \rangle$ соответствует числу, “полуоткрытая” $\langle \dots |$ или $|\dots\rangle$ — вектору, “открытая” $|\dots\rangle \langle \dots |$ — оператору.

Рассмотрим оператор

$$\mathcal{P} \equiv \mathcal{P}_\varphi \equiv |\varphi\rangle \langle \varphi|,$$

где $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$. Если подействовать \mathcal{P} на произвольный кет-вектор $|u\rangle$, то

$$\mathcal{P}|u\rangle = |\varphi\rangle \langle \varphi | u \rangle, \tag{1}$$

т. е. результирующий вектор пропорционален $|\varphi\rangle$.

Чтобы понять значение уравнения (1), рассмотрим вектор \mathbf{u} в обычном трехмерном пространстве (см. рис. Д.1). Проекция \mathbf{u} на единичный вектор $\boldsymbol{\varphi}$, где $(\boldsymbol{\varphi}, \boldsymbol{\varphi}) = |\boldsymbol{\varphi}|^2 = 1$, есть вектор $\boldsymbol{\varphi}|\mathbf{u}|\cos\theta$, а скалярное произведение этих векторов $(\boldsymbol{\varphi}, \mathbf{u}) = |\mathbf{u}|\cos\theta$. Следовательно, $\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\varphi}, \mathbf{u}) = (\boldsymbol{\varphi}, \mathbf{u})\boldsymbol{\varphi}$ — проекция вектора \mathbf{u} на единичный вектор $\boldsymbol{\varphi}$.

Оператор в векторном пространстве называется проекционным, если

$$\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}, \quad (2)$$

т. е. повторное применение проекционного оператора ничего не меняет. Ортогональность проектирования в гильбертовом пространстве эквивалентна эрмитовости проекционного оператора, $\mathcal{P}^\dagger = \mathcal{P}$. Действительно, если образы $\mathcal{P}(\mathbb{H})$ и $\mathcal{Q}(\mathbb{H})$ ортогональны, то $\langle \varphi | \mathcal{P}^\dagger (1 - \mathcal{P}) | \psi \rangle = 0$ для всех $|\varphi\rangle, |\psi\rangle \in \mathbb{H}$. Отсюда следует равенство $\mathcal{P}^\dagger = \mathcal{P}^\dagger \mathcal{P}$, которое (взяв от обеих частей эрмитово сопряжение $\mathcal{P} = (\mathcal{P}^\dagger \mathcal{P})^\dagger = \mathcal{P}^\dagger \mathcal{P}$) эквивалентно $\mathcal{P}^\dagger = \mathcal{P}$. Эрмитов проекционный оператор \mathcal{P} определяет разложение гильбертова пространства \mathbb{H} в ортогональную сумму подпространств $(1 - \mathcal{P})(\mathbb{H})$ и $\mathcal{P}(\mathbb{H})$. Соответствующее разложение вектора $|u\rangle$ имеет вид

$$|u\rangle = \mathcal{P}|u\rangle + (1 - \mathcal{P})|u\rangle.$$

Оператор $\mathcal{Q} \equiv \mathcal{Q}_\varphi \equiv 1 - \mathcal{P}$ называется *дополнением* к \mathcal{P} , так что имеем

$$\mathcal{Q}\mathcal{P} = \mathcal{P}\mathcal{Q} = 0.$$

Действительно, $\mathcal{Q}\mathcal{P} = (1 - \mathcal{P})\mathcal{P} = \mathcal{P} - \mathcal{P}^2 = 0$.

Если $|\varphi\rangle$ и $|\psi\rangle$ — два ортогональных вектора, т. е. $\langle \psi | \varphi \rangle = 0$, то для соответствующих проекционных операторов имеем

$$\mathcal{P}_\varphi \mathcal{P}_\psi = \mathcal{P}_\psi \mathcal{P}_\varphi = 0.$$

Из соотношения (2) следует, что \mathcal{P} имеет два собственных значения: 0 и 1. Соответствующие им собственные подпространства имеют вид $\mathbb{H}_0 = \mathcal{Q}(\mathbb{H})$ и $\mathbb{H}_1 = \mathcal{P}(\mathbb{H})$. Действительно, пусть ψ — собственная функция оператора \mathcal{P} с собственным значением ω , т. е. $\mathcal{P}\psi = \omega\psi$. Тогда, применяя еще раз оператор \mathcal{P} к этому равенству, получим $\mathcal{P}^2\psi = \omega\mathcal{P}\psi = \omega^2\psi$. На основании соотношения идемпотентности $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}$ имеем $(\mathcal{P}^2 - \mathcal{P})\psi = (\omega^2 - \omega)\psi = 0$, следовательно, $\omega^2 - \omega = 0$. Это уравнение имеет два решения: $\omega = 0, \omega = 1$.

Для любого (замкнутого) подпространства \mathbb{V} гильбертова пространства \mathbb{H} существует единственный эрмитов проекционный оператор \mathcal{P} с $\mathcal{P}(\mathbb{H}) = \mathbb{V}$. Построим явно оператор \mathcal{P} для конечномерного подпространства \mathbb{V} . Пусть $|1\rangle, |2\rangle, \dots, |N\rangle$ — ортонормированный базис подпространства \mathbb{V} . Тогда сумма $\mathcal{P} \equiv \sum_{n=1}^N \mathcal{P}_n$ проекционных операторов $\mathcal{P}_n \equiv |n\rangle\langle n|$ также является эрмитовым проекционным оператором, который ортогонально проектирует вектор $|u\rangle$ на подпространство, порожденное векторами $|1\rangle, \dots, |N\rangle$. Дополнение $\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P}$ к проекционному оператору \mathcal{P} проектирует произвольный вектор $|u\rangle$ на ортогональное дополнение к подпространству гильбертова пространства, натянутому на систему базисных векторов $|1\rangle, \dots, |N\rangle$.

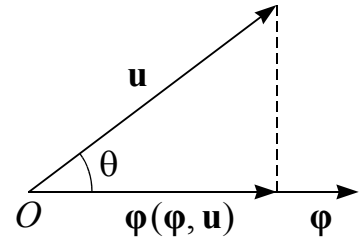


Рис. Д.1. Проекция вектора u на единичный вектор φ

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Применение проекционных операторов для определения мод колебаний молекулы H_2O

Молекула воды в равновесной конфигурации (рис. Е.1) имеет точечную группу симметрии C_{2v} (см. табл. Е.1). Конфигурация молекулы описывается девятимерным вектором в пространстве V с базисом $\mathbf{e}_{1x}, \mathbf{e}_{1y}, \dots, \mathbf{e}_{3y}, \mathbf{e}_{3z}$, где \mathbf{e}_{1x} соответствует смещению атома кислорода на единицу длины в направлении оси x и т. д.

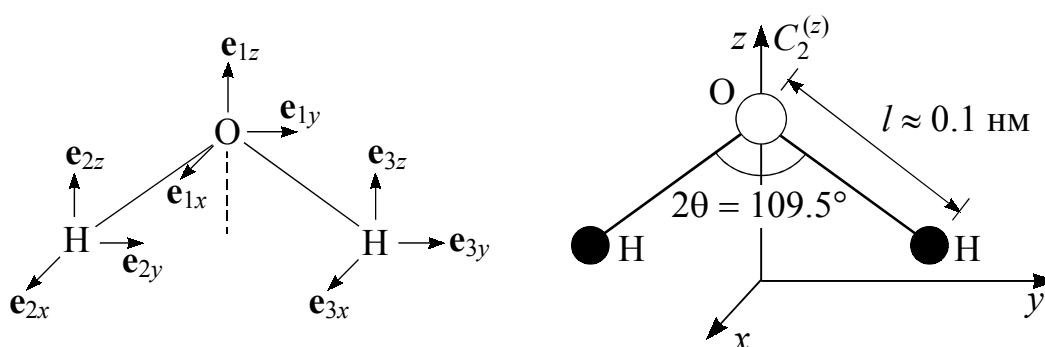


Рис. Е.1. Молекула H_2O и ориентация базисных векторов

Таблица Е.1

**Таблицы умножения элементов группы C_{2v}
и характеры неприводимых представлений**

C_{2v}	E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v(y, z)$	$\sigma_v'(x, z)$
E	E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v(y, z)$	$\sigma_v'(x, z)$
$C_2^{(z)}$	$C_2^{(z)}$	E	$\sigma_v(x, z)$	$\sigma_v(y, z)$
$\sigma_v(y, z)$	$\sigma_v(y, z)$	$\sigma_v'(x, z)$	E	$C_2^{(z)}$
$\sigma_v'(x, z)$	$\sigma_v'(x, z)$	$\sigma_v(y, z)$	$C_2^{(z)}$	E
C_{2v}	E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v(y, z)$	$\sigma_v'(x, z)$
Γ_1 A_1	1	1	1	1
Γ_2 A_2	1	1	-1	-1
Γ_3 B_1	1	-1	1	-1
Γ_4 B_2	1	-1	-1	1

В табл. Е.2 показано как элементы группы действуют на базисные векторы; см. §§ 3.7, 3.5. Операторы проектирования для группы C_{2v} имеют вид: $\mathcal{P}_\alpha = \frac{l_\alpha}{g} \sum_R \chi_\alpha(R) R$, где $g = 4$ — порядок группы; $l_\alpha = 1$ — размерность неприводимого представления Γ_α ; сумма берется по всем элементам R группы, $\chi_\alpha(R)$ — значение характера неприводимого представления на элементе R . Образ $\mathcal{P}_\alpha(V)$ проекционного оператора \mathcal{P}_α является

Таблица Е.2

Базис \ C_{2v}	E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v(y, z)$	$\sigma_v'(x, z)$
\mathbf{e}_{1x}	\mathbf{e}_{1x}	$-\mathbf{e}_{1x}$	$-\mathbf{e}_{1x}$	\mathbf{e}_{1x}
\mathbf{e}_{1y}	\mathbf{e}_{1y}	$-\mathbf{e}_{1y}$	\mathbf{e}_{1y}	$-\mathbf{e}_{1y}$
\mathbf{e}_{1z}	\mathbf{e}_{1z}	\mathbf{e}_{1z}	\mathbf{e}_{1z}	\mathbf{e}_{1z}
\mathbf{e}_{2x}	\mathbf{e}_{2x}	$-\mathbf{e}_{3x}$	$-\mathbf{e}_{2x}$	\mathbf{e}_{3x}
\mathbf{e}_{2y}	\mathbf{e}_{2y}	$-\mathbf{e}_{3y}$	\mathbf{e}_{2y}	$-\mathbf{e}_{3y}$
\mathbf{e}_{2z}	\mathbf{e}_{2z}	\mathbf{e}_{3z}	\mathbf{e}_{2z}	\mathbf{e}_{3z}
\mathbf{e}_{3x}	\mathbf{e}_{3x}	$-\mathbf{e}_{2x}$	$-\mathbf{e}_{3x}$	\mathbf{e}_{2x}
\mathbf{e}_{3y}	\mathbf{e}_{3y}	$-\mathbf{e}_{2y}$	\mathbf{e}_{3y}	$-\mathbf{e}_{2y}$
\mathbf{e}_{3z}	\mathbf{e}_{3z}	\mathbf{e}_{2z}	\mathbf{e}_{3z}	\mathbf{e}_{2z}

суммой неприводимых подпредставлений, изоморфных Γ_α . Подействуем оператором \mathcal{P}_α , где $\alpha = 1, 2, 3, 4$, на базисные векторы смещений молекулы H_2O .

$$1) \mathcal{P}_1 = \frac{1}{4} (1 \cdot E + 1 \cdot C_2^{(z)} + 1 \cdot \sigma_v(y, z) + 1 \cdot \sigma_v'(x, z));$$

$$\mathcal{P}_1 \mathbf{e}_{1x} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{1x} - \mathbf{e}_{1x} - \mathbf{e}_{1x} + \mathbf{e}_{1x}) = 0, \quad \mathcal{P}_1 \mathbf{e}_{1y} = \frac{1}{4} (-\mathbf{e}_{1y} + \mathbf{e}_{1y} - \mathbf{e}_{1y} + \mathbf{e}_{1y}) = 0,$$

$$\mathcal{P}_1 \mathbf{e}_{1z} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{1z} + \mathbf{e}_{1z} + \mathbf{e}_{1z} + \mathbf{e}_{1z}) = \mathbf{e}_{1z}, \quad \mathcal{P}_1 \mathbf{e}_{2x} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{2x} - \mathbf{e}_{3x} - \mathbf{e}_{2x} + \mathbf{e}_{3x}) = 0,$$

$$\mathcal{P}_1 \mathbf{e}_{2y} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{2y} - \mathbf{e}_{3y} + \mathbf{e}_{2y} - \mathbf{e}_{3y}) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{2y} - \mathbf{e}_{3y}),$$

$$\mathcal{P}_1 \mathbf{e}_{2z} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{2z} + \mathbf{e}_{3z} + \mathbf{e}_{2z} + \mathbf{e}_{3z}) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{2z} + \mathbf{e}_{3z}),$$

$$\mathcal{P}_1 \mathbf{e}_{3x} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{3x} - \mathbf{e}_{2x} - \mathbf{e}_{3x} + \mathbf{e}_{2x}) = 0,$$

$$\mathcal{P}_1 \mathbf{e}_{3y} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{3y} - \mathbf{e}_{2y} + \mathbf{e}_{3y} - \mathbf{e}_{2y}) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{3y} - \mathbf{e}_{2y}),$$

$$\mathcal{P}_1 \mathbf{e}_{3z} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{3z} + \mathbf{e}_{2z} + \mathbf{e}_{3z} + \mathbf{e}_{2z}) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{3z} + \mathbf{e}_{2z}).$$

Видно, что каждый из трех векторов $\mathbf{e}_{1z}, \frac{1}{2}(\mathbf{e}_{2y} - \mathbf{e}_{3y}), \frac{1}{2}(\mathbf{e}_{2z} + \mathbf{e}_{3z})$ порождает неприводимое представление типа $\Gamma_1 (= A_1)$. А лежащие в образе $\mathcal{P}_1(V)$ оператора \mathcal{P}_1 смещения атомов кислорода и водорода из положения равновесия (см. рис. Е.1) можно выразить следующим образом:

$$q_1 \mathbf{e}_{1z} + \frac{q_2}{2} (\mathbf{e}_{2z} + \mathbf{e}_{3z}) + \frac{q_3}{2} (\mathbf{e}_{3y} - \mathbf{e}_{2y}),$$

где q_s — обобщенные координаты смещений атомов молекулы воды; базисные векторы, стоящие при координатах q_s , задают направления смещений атомов при изменении соответствующей координаты; $s = 1, 2, 3$.

На основании рис. Е.2 кинетическая энергия атомов в молекуле H_2O :

$$\mathcal{K} = \frac{1}{2} m_O \dot{q}_1^2 + m_H \left(\frac{\dot{q}_2^2}{4} + \frac{\dot{q}_3^2}{4} \right),$$

где m_O — масса атома кислорода, m_H — масса атома водорода.

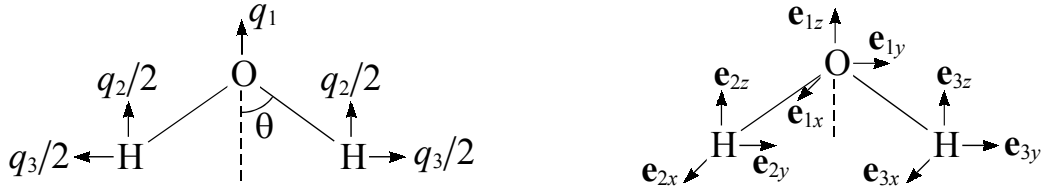


Рис. E.2

Потенциальная энергия $\mathcal{W} = \mathcal{W}_1 + \mathcal{W}_2$ молекулы воды равна сумме потенциальной энергии \mathcal{W}_1 растяжения связей и потенциальной энергии \mathcal{W}_2 изгиба молекулы. Из рис. E.2 получаем:

$$\mathcal{W}_1 = \kappa_1 \left(q_1 \cos\theta - \frac{q_2}{2} \cos\theta + \frac{q_3}{2} \sin\theta \right)^2, \quad \mathcal{W}_2 = \frac{\kappa_2}{2} \left\{ 2 \left[\left(\frac{q_2}{2} - q_1 \right) \sin\theta + \frac{q_3}{2} \cos\theta \right] \right\}^2,$$

где κ_1 — коэффициент жесткости связи O–H; κ_2 — коэффициент жесткости изгиба молекулы H–O–H; ($\kappa_1 \neq \kappa_2$). Подставим \mathcal{W} и \mathcal{K} в уравнение Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial(\mathcal{K} - \mathcal{W})}{\partial \dot{q}_s} \right) - \frac{\partial(\mathcal{K} - \mathcal{W})}{\partial q_s} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{K}}{\partial \dot{q}_s} \right) + \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial q_s} = 0.$$

Стандартная подстановка $q_s = a_s \exp(i\omega t)$, где a_s — амплитуды смещений, соответствующие обобщенным координатам q_s для $s = 1, 2, 3$, дает уравнение на собственные векторы. Дискриминантное (характеристическое) уравнение $D = 0$ для частоты колебаний ω имеет вид:

$$\begin{vmatrix} 2\kappa_1 \cos^2\theta + 4\kappa_2 \sin^2\theta - m_O \omega^2 & -\kappa_1 \cos^2\theta - 2\kappa_2 \sin^2\theta & (\kappa_1 - 2\kappa_2) \cos\theta \sin\theta \\ -\kappa_1 \cos^2\theta - 2\kappa_2 \sin^2\theta & \frac{\kappa_1}{2} \cos^2\theta + \kappa_2 \sin^2\theta - \frac{m_H \omega^2}{2} & -\frac{1}{2} (\kappa_1 - 2\kappa_2) \cos\theta \sin\theta \\ (\kappa_1 - 2\kappa_2) \cos\theta \sin\theta & -\frac{1}{2} (\kappa_1 - 2\kappa_2) \cos\theta \sin\theta & \frac{1}{2} (\kappa_1 \sin^2\theta + 2\kappa_2 \cos^2\theta) - \frac{m_H \omega^2}{2} \end{vmatrix} = 0.$$

Вычисляя D , получаем кубическое уравнение относительно квадрата частоты ω^2 (частоты ω и $-\omega$ относятся к движениям атомов в противоположных направлениях):

$$\omega^6 - \omega^4 \left[\frac{\kappa_1}{m_H} \left(1 + \frac{2m_H}{m_O} \cos^2\theta \right) + \frac{2\kappa_2}{m_H} \left(1 + \frac{2m_H}{m_O} \sin^2\theta \right) \right] + \omega^2 \frac{2\mu \kappa_1 \kappa_2}{m_O m_H^2} = 0,$$

где $\mu = m_O + 2m_H$ — масса молекулы H_2O . Для каждого из трех корней находим соответствующие собственные векторы (a_1, a_2, a_3) .

Для корня $\omega_1^2 = 0$ находим $a_3 = 0$ и $a_1 = a_2/2$, т. е., согласно рис. E.1, получаем трансляцию T_z вдоль оси z (см. рис. E.3).

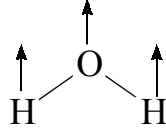


Рис. E.3

Два других корня, ω_2^2 и ω_3^2 , определяются квадратным уравнением:

$$\omega^4 - \omega^2 \left[\frac{\kappa_1}{m_H} \left(1 + \frac{2m_H}{m_O} \cos^2 \theta \right) + \frac{2\kappa_2}{m_H} \left(1 + \frac{2m_H}{m_O} \sin^2 \theta \right) \right] + \frac{2\mu \kappa_1 \kappa_2}{m_O m_H^2} = 0.$$

Из характеристического уравнения получаем амплитуды колебаний атомов с частотами ω_2 , ω_3 в виде:

$$a_1 = -a_2 \frac{m_H}{2m_O}; \quad a_3 = a_2 \frac{(\kappa_1 - 2\kappa_2) \sin \theta \cos \theta \left(\frac{m_H}{m_O} + 1 \right)}{\kappa_1 \sin^2 \theta + 2\kappa_2 \cos^2 \theta - m_H \omega_{2,3}^2}.$$

Итак, для ω_2 и ω_3 получим (рис. E.4) два симметричных валентных колебания (центр масс молекулы H_2O неподвижен; смещения атомов из равновесия показаны не в масштабе):

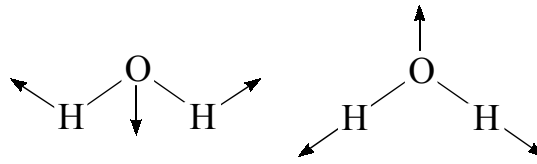


Рис. E.4

$$2) \mathcal{P}_2 = \frac{1}{4} (1 \cdot E + 1 \cdot C_2^{(z)} - 1 \cdot \sigma_v(y, z) - 1 \cdot \sigma_v'(x, z));$$

$$\mathcal{P}_2 \mathbf{e}_{1x} = \mathcal{P}_2 \mathbf{e}_{1y} = \mathcal{P}_2 \mathbf{e}_{1z} = \mathcal{P}_2 \mathbf{e}_{2y} = \mathcal{P}_2 \mathbf{e}_{2z} = \mathcal{P}_2 \mathbf{e}_{3y} = \mathcal{P}_2 \mathbf{e}_{3z} = 0,$$

$$\mathcal{P}_2 \mathbf{e}_{2x} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{2x} - \mathbf{e}_{3x} + \mathbf{e}_{2x} - \mathbf{e}_{3x}) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{2x} - \mathbf{e}_{3x}),$$

$$\mathcal{P}_2 \mathbf{e}_{3x} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{3x} - \mathbf{e}_{2x} + \mathbf{e}_{3x} - \mathbf{e}_{2x}) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{3x} - \mathbf{e}_{2x}).$$

Следовательно, образ $\mathcal{P}_2(V)$ оператора \mathcal{P}_2 одномерен, и смещения атомов записываются в виде $q_4(\mathbf{e}_{2x} - \mathbf{e}_{3x})/2$. Действие \mathcal{P}_2 на базисные векторы дает вращение R_z вокруг оси z , проходящей через атом кислорода, перпендикулярно к линии НН (рис. E.5). Поэтому потенциальная энергия не меняется: $\mathcal{W} = 0$, $\mathcal{K} = \frac{1}{2} m_H \left(\frac{\dot{q}_4^2}{4} + \frac{\dot{q}_4^2}{4} \right) = \frac{1}{4} m_H \dot{q}_4^2$, т. е. $q_4 = a_4 \exp(i\omega_4 t)$, где $\omega_4 = 0$.

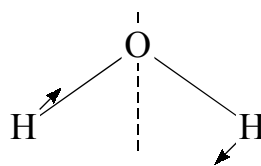


Рис. E.5

$$3) \mathcal{P}_3 = \frac{1}{4} (1 \cdot E + (-1) \cdot C_2^{(z)} + 1 \cdot \sigma_v(y, z) + (-1) \cdot \sigma_v'(x, z));$$

$$\mathcal{P}_3 \mathbf{e}_{1x} = \mathcal{P}_3 \mathbf{e}_{1z} = \mathcal{P}_3 \mathbf{e}_{2x} = \mathcal{P}_3 \mathbf{e}_{3x} = 0,$$

$$\mathcal{P}_3 \mathbf{e}_{1y} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{1y} + \mathbf{e}_{1y} + \mathbf{e}_{1y} + \mathbf{e}_{1y}) = \mathbf{e}_{1y},$$

$$\mathcal{P}_3 \mathbf{e}_{2y} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{2y} + \mathbf{e}_{3y} + \mathbf{e}_{2y} + \mathbf{e}_{3y}) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{2y} + \mathbf{e}_{3y}),$$

$$\mathcal{P}_3 \mathbf{e}_{2z} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{2z} - \mathbf{e}_{3z} + \mathbf{e}_{2z} - \mathbf{e}_{3z}) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{2z} - \mathbf{e}_{3z}),$$

$$\mathcal{P}_3 \mathbf{e}_{3y} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{3y} + \mathbf{e}_{2y} + \mathbf{e}_{3y} + \mathbf{e}_{2y}) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{3y} + \mathbf{e}_{2y}),$$

$$\mathcal{P}_3 \mathbf{e}_{3z} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{3z} - \mathbf{e}_{2z} + \mathbf{e}_{3z} - \mathbf{e}_{2z}) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{3z} - \mathbf{e}_{2z}).$$

Итак, образ $\mathcal{P}_3(V)$ оператора \mathcal{P}_3 имеет (ненормированный) базис \mathbf{e}_{1y} , $(\mathbf{e}_{2z} - \mathbf{e}_{3z})/2$, $(\mathbf{e}_{2y} + \mathbf{e}_{3y})/2$, получаем смещения атомов (см. рис. E.6):

$$q_5 \mathbf{e}_{1y} + \frac{q_6}{2} (\mathbf{e}_{2z} - \mathbf{e}_{3z}) + \frac{q_7}{2} (\mathbf{e}_{2y} + \mathbf{e}_{3y}).$$



Рис. E.6

Кинетическая и потенциальная энергии молекулы имеют вид:

$$\mathcal{K} = \frac{m}{2} (32 \dot{q}_5^2 + \dot{q}_6^2 + \dot{q}_7^2), \text{ где } m = \frac{1}{2} m_{\text{H}}, m_{\text{O}} = 16m_{\text{H}} = 32m;$$

$$\mathcal{W} = \kappa_1 \left(q_5 \sin \theta - \frac{q_6}{2} \cos \theta - \frac{q_7}{2} \sin \theta \right)^2 = \kappa_1 \left(q_5^2 \sin^2 \theta + \frac{q_6^2}{4} \cos^2 \theta + \frac{q_7^2}{4} \sin^2 \theta - q_5 q_7 \sin^2 \theta - q_5 q_6 \sin \theta \cos \theta + \frac{q_6 q_7}{2} \sin \theta \cos \theta \right).$$

Подставим \mathcal{K} и \mathcal{W} в уравнение Лагранжа и будем искать его решение в виде гармонических колебаний $q_s = a_s \exp(i\omega t)$, где $s = 5, 6, 7$. Получаем систему трех линейных уравнений для амплитуд a_s с дискриминантом:

$$D(\omega) = \begin{vmatrix} 2\kappa_1 \sin^2 \theta - 32m\omega^2 & -\kappa_1 \sin \theta \cos \theta & -\kappa_1 \sin^2 \theta \\ -\kappa_1 \sin \theta \cos \theta & \frac{1}{2} \kappa_1 \cos^2 \theta - m\omega^2 & \frac{1}{2} \kappa_1 \sin \theta \cos \theta \\ -\kappa_1 \sin^2 \theta & \frac{1}{2} \kappa_1 \sin \theta \cos \theta & \frac{1}{2} \kappa_1 \sin^2 \theta - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0,$$

откуда следует

$$(2\kappa_1 \sin^2 \theta - 32m\omega^2) \left(\left(\frac{1}{2} \kappa_1 \cos^2 \theta - m\omega^2 \right) \left(\frac{1}{2} \kappa_1 \sin^2 \theta - m\omega^2 \right) - \frac{1}{4} \kappa_1^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right) + \\ + \kappa_1 \sin \theta \cos \theta \left(-\kappa_1 \sin \theta \cos \theta \left(\frac{1}{2} \kappa_1 \sin^2 \theta - m\omega^2 \right) + \frac{1}{2} \kappa_1^2 \sin^3 \theta \cos \theta \right) - \\ - \kappa_1 \sin^2 \theta \left(-\frac{1}{2} \kappa_1^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \kappa_1 \sin^2 \theta \left(\frac{1}{2} \kappa_1 \cos^2 \theta - m\omega^2 \right) \right) = 0.$$

После упрощения имеем:

$$D(\omega) = 16m\omega^6 - \kappa_1\omega^4(8 + \sin^2 \theta) = 0; \\ \omega_{5,6}^4 = 0 \text{ или } 16m\omega_7^2 - \kappa_1(8 + \sin^2 \theta) = 0; \quad \omega_7^2 = \frac{\kappa_1}{m} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{16} \sin^2 \theta \right).$$

Обозначив $\omega^2 = \kappa_1\lambda/m$, получим:

$$\lambda_5 = 0, \quad \lambda_6 = 0, \quad \lambda_7 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{8} \sin^2 \theta \right).$$

Для $\lambda = \lambda_7$ упростим систему трех уравнений относительно амплитуд смещений a_5, a_6, a_7 . Прибавим к первому уравнению третье, умноженное на 2. В результате получим:

$$-32\lambda_7 a_5 - 2\lambda_7 a_7 = 0, \quad a_5 = -\frac{a_7}{16}.$$

Сложив первое уравнение, умноженное на $\cos \theta$, и второе, умноженное на $2\sin \theta$, получим:

$$-32\lambda_7 a_5 \cos \theta - 2\lambda_7 a_6 \sin \theta = 0, \quad a_5 = -\frac{a_6}{16} \operatorname{tg} \theta.$$

Итак, для λ_7 имеем (рис. Е.7) антисимметричное валентное колебание.

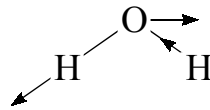


Рис. Е.7

Для кратного корня $\lambda_5 = \lambda_6 = 0$ есть два линейно независимых решения. Перепишем уравнения Лагранжа в виде системы уравнений относительно амплитуд смещений a_5, a_6, a_7 :

$$\begin{cases} a_5(2\kappa_1 \sin^2 \theta - 32m\omega^2) - a_6 \kappa_1 \sin \theta \cos \theta - a_7 \kappa_1 \sin^2 \theta = 0, \\ -a_5 \kappa_1 \sin \theta \cos \theta + a_6 \left(\frac{1}{2} \kappa_1 \cos^2 \theta - m\omega^2 \right) + a_7 \frac{1}{2} \kappa_1 \sin \theta \cos \theta = 0, \\ -a_5 \kappa_1 \sin^2 \theta + a_6 \frac{1}{2} \kappa_1 \sin \theta \cos \theta + a_7 \left(\frac{1}{2} \kappa_1 \sin^2 \theta - m\omega^2 \right) = 0. \end{cases}$$

При $\omega^2 = 0$ эта система уравнений принимает вид:

$$\begin{cases} 2a_5\kappa_1 \sin^2 \theta - a_6\kappa_1 \sin \theta \cos \theta - a_7\kappa_1 \sin^2 \theta = 0, \\ -a_5\kappa_1 \sin \theta \cos \theta + \frac{1}{2} a_6\kappa_1 \cos^2 \theta + \frac{1}{2} a_7\kappa_1 \sin \theta \cos \theta = 0, \\ -a_5\kappa_1 \sin^2 \theta + \frac{1}{2} a_6\kappa_1 \sin \theta \cos \theta + \frac{1}{2} a_7\kappa_1 \sin^2 \theta = 0. \end{cases}$$

Эта система уравнений эквивалентна одному первому уравнению (действительно, умножим второе уравнение на $(-2\operatorname{tg} \theta)$, а третье — на (-2)):

$$2a_5\kappa_1 \sin^2 \theta - a_6\kappa_1 \sin \theta \cos \theta - a_7\kappa_1 \sin^2 \theta = 0.$$

Рассмотрим три частных случая этого уравнения.

3.1) В случае $a_5 = 0$ (атом кислорода неподвижен; см. рис. E.8) имеем $a_7 = -a_6 \operatorname{ctg} \theta$. Это дает вращение R_x молекулы H_2O вокруг оси x (проходящей через атом кислорода).

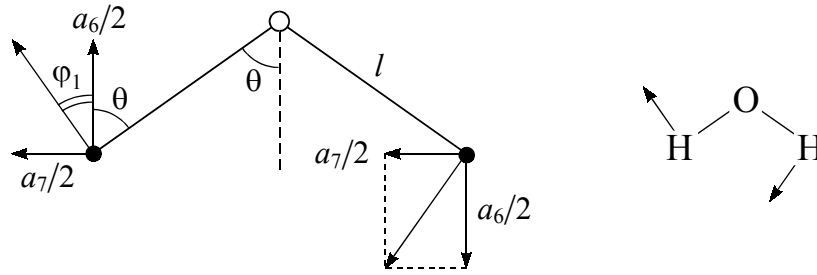


Рис. E.8

Из рис. E.8 следует: $\operatorname{tg} \varphi_1 = a_7/a_6 = -\operatorname{ctg} \theta$, т. е. $\varphi_1 + \theta = 90^\circ$.

3.2) В случае $a_7 = 0$ получаем (рис. E.9): $a_5 = \frac{1}{2} a_6 \operatorname{ctg} \theta$, т. е. вращение R'_x вокруг оси, находящейся в точке пересечения высоты равнобедренного треугольника (образованного атомами водорода и кислорода) и его основания (проходящего через атомы водорода).

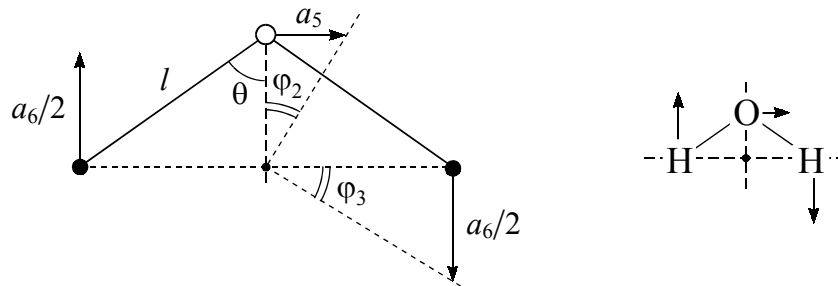


Рис. E.9

Из рис. E.9 следует: $\operatorname{tg} \varphi_2 = \frac{a_6}{2l \sin \theta}$; $\operatorname{tg} \varphi_3 = \frac{a_6}{2l \sin \theta}$, т. е. $\varphi_2 = \varphi_3$.

3.3) Если $a_6 = 0$, то получаем (рис. E.10): $a_5 = a_7/2$, т. е. трансляцию T_y вдоль оси y .

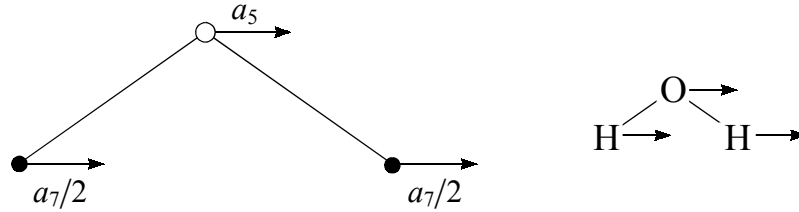


Рис. E.10

$$4) \mathcal{P}_4 = \frac{1}{4} (1 \cdot E + (-1) \cdot C_2^{(z)} + (-1) \cdot \sigma_v(y, z) + 1 \cdot \sigma_v'(x, z));$$

$$\mathcal{P}_4 \mathbf{e}_{1x} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{1x} + \mathbf{e}_{1x} + \mathbf{e}_{1x} + \mathbf{e}_{1x}) = \mathbf{e}_{1x},$$

$$\mathcal{P}_4 \mathbf{e}_{1y} = \mathcal{P}_4 \mathbf{e}_{1z} = \mathcal{P}_4 \mathbf{e}_{2y} = \mathcal{P}_4 \mathbf{e}_{2z} = \mathcal{P}_4 \mathbf{e}_{3y} = \mathcal{P}_4 \mathbf{e}_{3z} = 0,$$

$$\mathcal{P}_4 \mathbf{e}_{2x} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{2x} + \mathbf{e}_{3x} + \mathbf{e}_{2x} + \mathbf{e}_{3x}) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{2x} + \mathbf{e}_{3x}),$$

$$\mathcal{P}_4 \mathbf{e}_{3x} = \frac{1}{4} (\mathbf{e}_{3x} + \mathbf{e}_{2x} + \mathbf{e}_{3x} + \mathbf{e}_{2x}) = \frac{1}{2} (\mathbf{e}_{3x} + \mathbf{e}_{2x}).$$

Следовательно, образ $\mathcal{P}_4(V)$ оператора \mathcal{P}_4 является двумерным подпространством, порожденным (ненормированным) базисом \mathbf{e}_{1x} , $(\mathbf{e}_{2x} + \mathbf{e}_{3x})/2$, так что смещения атомов из положения равновесия:

$$q_8 \mathbf{e}_{1x} + \frac{q_9}{2} (\mathbf{e}_{2x} + \mathbf{e}_{3x}).$$

Если $q_8 = q_9$, то это трансляция T_x вдоль оси x (см. рис. E.11), т. е. $q_8 = q_9 = a_8 \exp(i\omega_8 t)$, где $\omega_8 = 0$.



Рис. E.11

Если $q_8 = -q_9$, то это вращение R_y вокруг оси y (см. рис. E.12); $\omega_9 = 0$.

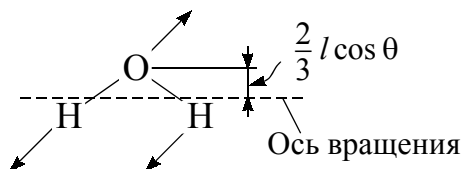
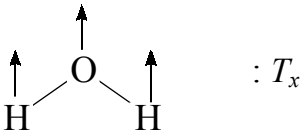
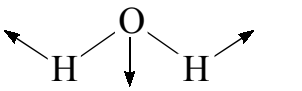
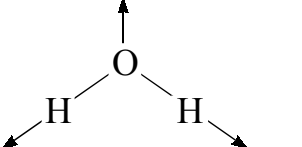
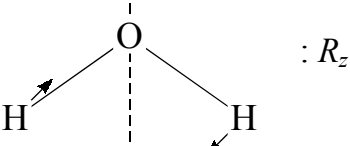
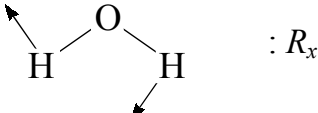
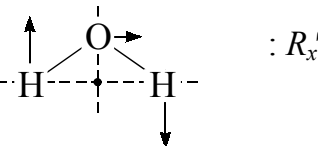
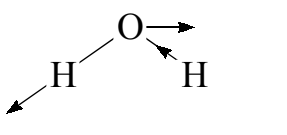
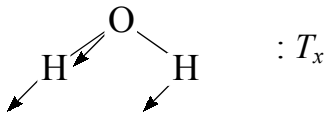
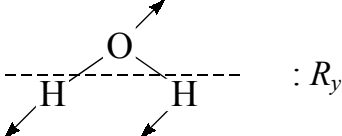


Рис. E.12

Итак, применение проекционных операторов \mathcal{P}_α , где $\alpha = \overline{1, 4}$, к базисным векторам \mathbf{e}_{1x} , \mathbf{e}_{1y} , ..., \mathbf{e}_{3y} , \mathbf{e}_{3z} молекулы воды дает разложение на неприводимые подпредставления точечной группы симметрии C_{2v} . Результаты (см. рис. E.2–E.12) приведены в табл. E.3.

Таблица E.3

Представления группы C_{2v}	Частота колебаний ω молекулы H_2O	Моды колебаний; трансляции T и вращения R
$3A_1$	$\omega_1 = 0$	 : T_x
	$\omega_2 \neq 0$	 : T_y
	$\omega_3 \neq 0$	 : R_z
A_2	$\omega_4 = 0$	 : R_z
$3B_1$	$\omega_5 = \omega_6 = 0$	 : R_x
		 : R'_x
	$\omega_7 = \left(\frac{\kappa_1}{m} \lambda_7\right)^{1/2} = \left(\frac{2\kappa_1}{m_H} \lambda_7\right)^{1/2}$ $\omega_7^2 = \frac{\kappa_1}{m_H} \left(1 + \frac{1}{8} \sin^2 \theta\right)$	 : R_y
$2B_2$	$\omega_8 = \omega_9 = 0$	 : T_x
		 : R_y

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

“Двойные” группы

Применение теории групп в квантовой механике основано на инвариантности уравнения Шредингера для системы (молекулы, кристалла) относительно преобразований ее симметрии. Очевидно, что если при отражении или повороте система совмещается сама с собой, то соответствующее преобразование координат не изменит ее уравнения Шредингера. Следовательно, такое преобразование симметрии переводит решение уравнения Шредингера при определенном значении энергии в решение с той же энергией. Это означает, что при воздействии элементов группы симметрии волновые функции, относящиеся к одному уровню энергии, преобразуются друг через друга, осуществляя некоторое неприводимое представление группы симметрии уравнения Шредингера. Таким образом, каждому уровню энергии соответствует некоторое неприводимое представление ее группы симметрии (*теорема Вигнера*). Размерность представления определяет кратность вырождения уровня, т. е. число различных состояний с данной энергией. Преобразование состояний под действием различных элементов группы симметрии полностью определяется заданием неприводимого представления.

Учет спина¹³⁾ приводит к тому, что состояния со спином s образуют пространство, порожденное $2s + 1$ функциями координат, т. е. состояния со спином описываются многокомпонентной функцией. Например, для $s = 1/2$ волновая функция $\psi(x, y, z; s_z)$ является двухкомпонентной:

$$\psi(x, y, z; s_z) = \begin{pmatrix} \psi_+(x, y, z) \\ \psi_-(x, y, z) \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где компоненты ψ_+ и ψ_- — функции координат, относящиеся к проекциям спина на ось z ; $s_z = +1/2$ и $s_z = -1/2$ соответственно. Функцию (1) можно представить в виде линейной комбинации спиновых волновых функций

$$\psi(x, y, z; s_z) = \psi_+(x, y, z) v_+(s_z) + \psi_-(x, y, z) v_-(s_z),$$

где спиновые волновые функции

$$v_+(s_z) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad v_-(s_z) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

¹³⁾ Собственные значения операторов квадратов спина S^2 , полного момента количества движения J^2 и орбитального момента количества движения L^2 равны соответственно $s(s + 1)$, $j(j + 1)$ и $l(l + 1)$. Спин s , орбитальный момент количества движения l , полный момент количества движения j и их проекции выражены в единицах постоянной Планка $\hbar = h/2\pi$.

Равенства (2) означают: $v_+(1/2) = 1$, $v_+(-1/2) = 0$, $v_-(-1/2) = 1$, $v_-(1/2) = 0$. Спиновые функции являются собственными функциями оператора квадрата спина S^2 , которые определяются уравнением

$$S^2 \mathbf{v} = s(s+1) \mathbf{v},$$

где s нумерует собственные значения оператора S^2 . Значению полного момента количества движения j , являющегося суммой орбитального момента l и спина s , соответствуют $2j+1$ собственные функции ψ_{jm} , различающиеся значениями $m = -j, \dots, 0, \dots, +j$ проекции полного момента. Эти функции относятся к одному $(2j+1)$ -кратно вырожденному уровню энергии. При поворотах системы координат они выражаются друг через друга, осуществляя неприводимые представления группы вращений. Числа j нумеруют неприводимые представления группы вращений, причем каждому j соответствует $(2j+1)$ -мерное представление.

Покажем, что базисные функции ψ_{jm} неприводимых представлений группы вращений для полуцелых j меняют знак при повороте на угол 2π . Оператор поворота на бесконечно малый угол $\delta\Phi$ вокруг оси выражается через оператор момента количества движения. Действительно, изменение радиус-вектора \mathbf{r} частицы при повороте равно $\delta\mathbf{r} = [\delta\Phi, \mathbf{r}]$, где аксиальный вектор $\delta\Phi$ направлен вдоль оси вращения. Произвольная функция $f(\mathbf{r})$ при повороте $\delta\Phi$ преобразуется по формуле

$$f(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) + (\delta\mathbf{r}, \nabla f(\mathbf{r})) = \{1 + (\delta\Phi, [\mathbf{r}, \nabla])\} f(\mathbf{r}),$$

где выражение в фигурных скобках есть оператор бесконечно малого поворота. Но поскольку оператор момента импульса $\mathbf{L} = [\mathbf{r}, \mathbf{p}] = -i[\mathbf{r}, \nabla]$, то оператор поворота есть $1 + i(\delta\Phi, \mathbf{L})$, где \mathbf{L} выражен в единицах постоянной Планка. Будем полагать, что частица находится в начале координат и координаты x, y, z при повороте остаются неизменными. Тогда поведение волновой функции $\psi(x, y, z; s_z)$ при повороте системы координат вокруг оси z определяется ее зависимостью только от спиновой координаты s_z . В результате поворота функция $\psi(s_z)$ (или $v(s_z)$) преобразуется в функцию

$$\psi_R(s_z) = \psi(s_z) + \delta\psi(s_z) = \{1 + i\delta\Phi S_z\} \psi(s_z),$$

где z -компонента S_z оператора спина S выражается через матрицу Паули σ_z следующим образом:

$$S_z = \frac{1}{2} \sigma_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

(Матрицы Паули $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ используются для описания x - и y -проекций спина на оси x и y декартовой системы координат.)

Так как $S_z \psi(s_z) = s_z \psi(s_z)$, то $\psi_R(s_z) = \psi(s_z) \{1 + i s_z \delta\Phi\}$.

При повороте на конечный угол Φ функция $\psi(s_z)$ преобразуется, очевидно, в функцию

$$\psi_R(s_z) = \psi(s_z) \exp(is_z\Phi),$$

где $\exp(is_z\Phi) = 1 + is_z\Phi - \frac{1}{2!}(s_z\Phi)^2 - \dots$

Когда происходит поворот на угол $\Phi = 2\pi$, то получаем

$$\psi_R = \psi \exp(2\pi is_z) = (-1)^{2s_z} \psi = (-1)^{2s} \psi,$$

так как $2s_z$ имеет ту же четность, что и $2s$.

Итак, при повороте системы координат вокруг оси на угол 2π волновые функции частиц с целым спином не изменяются, а волновые функции частиц с полуцелым спином меняют знак. С другой стороны, поворот на угол 2π представляет собой единичный элемент E группы. Следовательно, представления с полуцелыми значениями j *двузначны*: каждому элементу группы вращений (повороту на угол $0 \leq \Phi \leq 2\pi$) соответствуют две матрицы с противоположными знаками. Этот вывод справедлив как для конечных точечных групп, так и для непрерывных точечных групп.

Формально введем новый элемент группы \bar{E} — поворот вокруг произвольной оси на угол 2π . Этот элемент отличается от единичного элемента E , но совпадает с ним при двукратном применении: $\bar{E}^2 = E$. Поворот C_n вокруг оси симметрии n -го порядка даст теперь тождественное преобразование не после n -кратного, а после $2n$ -кратного применения:

$$C_n^n = \bar{E}, \quad C_n^{2n} = E.$$

Инверсия I является элементом, коммутирующим со всяким поворотом, и при двукратном применении должна, как и прежде, давать тождественное преобразование: $I^2 = E$. Для элемента отражения в плоскости симметрии $\sigma = IC_2$ имеем

$$\sigma^2 = \bar{E}, \quad \sigma^4 = E.$$

Введение \bar{E} позволяет получить совокупность элементов, образующих группу симметрии, порядок которой вдвое больше порядка исходной группы. Такую группу называют *двойной точечной группой*. Каждой точечной группе соответствует двойная точечная группа.

Двузначные неприводимые представления исходной точечной группы являются однозначными представлениями двойной группы и могут быть найдены обычными способами. Неприводимые представления двойной точечной группы содержат представления, совпадающие с однозначными представлениями исходной (одинарной) группы (тогда элементу \bar{E} соответствует единичная матрица, как и элементу E), и двузначные представления исходной группы (элементу \bar{E} соответствует единичная матрица, умноженная на -1 , т. е. квадратная матрица, на диагонали которой стоят -1). Элемент \bar{E} коммутирует со всеми элементами группы, и поэтому всегда сам составляет класс.

Итак, представления двойной группы содержат, кроме однозначных представлений исходной группы G , еще двузначные представления исходной группы G . Представления исходной группы ищутся обычным путем. Существует три простых правила, которые облегчают построение представлений двойной группы по известным для исходной:

1. Если операции C_n образуют в одинарной (исходной) группе класс вращений на угол $2\pi/n$, то в двойной группе операции C_n и \bar{C}_n , где $\bar{C}_n = \bar{E}C_n$, образуют два различных класса.

2. Имеется исключение из правила 1. Если происходит поворот на угол π ($n = 2$), то C_2 и \bar{C}_2 образуют один класс двойной группы тогда и только тогда, когда группа содержит, кроме того, другое вращение на угол π вокруг оси C_2' , перпендикулярной оси вращения C_2 . (В исходной группе C_2 совпадает с обратным поворотом C_2^{-1} .)

3. Характеры неприводимых представлений двойной группы при образовании двух классов из одного класса одинарной группы удовлетворяют соотношению $\chi(C_n) = -\chi(\bar{C}_n)$. Если же образуется один класс (правило 2), то $\chi(C_2) = 0$.

Очевидно, что при образовании двойной группы классы сопряженных элементов исходной группы могут только расщепиться, так что число классов двойной группы может превышать число классов исходной группы максимум в два раза; обычно же их меньше.

Изложенного вполне достаточно, чтобы построить все неприводимые представления двойной точечной группы с помощью обычных методов вычисления таблиц характеров. Пользуясь искусственным преобразованием \bar{E} , можем получить двузначные представления исходной группы, приписывая им все формальные свойства обычных представлений. В частности, можно теперь непосредственно воспользоваться всеми теоремами, справедливыми для обычных представлений.

Пусть систему характеризует полный момент количества движения J . Если квантовое число j принимает полуцелые значения, то волновые функции системы преобразуются по двузначным представлениям полной группы вращений, которые разлагаются на двузначные неприводимые представления точечной группы.

При вращении на угол Φ характер неприводимого представления $D_j(\Phi)$, согласно формуле (5) из § 4.9 гл. 4, есть:

$$\chi_j(\Phi) = \frac{\sin \left[\left(j + \frac{1}{2} \right) \Phi \right]}{\sin (\Phi/2)}.$$

Если число j — полуцелое, то $j + 1/2$ — целое и

$$\sin \left[\left(j + \frac{1}{2} \right) (\Phi + 2\pi) \right] = \sin \left[\left(j + \frac{1}{2} \right) \Phi \right].$$

Поскольку $\sin((\Phi + 2\pi)/2) = -\sin(\Phi/2)$, для полуцелых j приходим к свойствам “полуцелых” представлений:

$$\chi_j(2\pi + \Phi) = -\chi_j(\Phi); \quad \chi_j(0) = -\chi_j(2\pi) = 2j + 1.$$

Единственное вращение, характер которого не изменяется при дополнительном вращении на угол 2π , есть $\chi_j(\pi) = \chi_j(3\pi) = 0$.

В общем случае имеем $\chi_j(\Phi) = \chi_j(4\pi - \Phi)$. Именно это соотношение и наводит на мысль об одном искусственном приеме, который был предложен Г. Бете: измерять углы по модулю 4π , а не по модулю 2π . Иначе говоря, рассматривать вращение на угол 4π как операцию, эквивалентную тождественному преобразованию.

Двойная кубическая (октаэдрическая) группа \bar{O} , содержит 48 элементов и 8 классов; классам E , $6C_4$ и $8C_3$ в исходной группе O отвечают по два класса в группе \bar{O} . Поскольку $48 = 24 + 4^2 + 2^2 + 2^2$ ($24 = \sum_{\alpha=1}^5 l_{\alpha}^2 = 1 + 1 + 2^2 + 3^2 + 3^2$ — для пяти однозначных представлений), то размерности трех двузначных представлений группы \bar{O} соответственно равны четырем, двум и двум.

В табл. Ж.1 приведены характеры двузначных представлений группы \bar{O} (характеры однозначных представлений записаны в табл. 4.4; 4.5).

Таблица Ж.1

\bar{O}		E	$8C_3$	$3\bar{C}_4^2$ $3C_4^2$	$6\bar{C}_{2d}$ $6C_{2d}$	$6C_4$	\bar{E}	$8\bar{C}_3$	$6\bar{C}_4$	Базис
Γ_1	A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	x, y, z
Γ_2	A_2	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	
Γ_3	E	2	-1	2	0	0	2	-1	0	
Γ_4	T_1	3	0	-1	-1	1	3	0	1	
Γ_5	T_2	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	
Γ_6	$E_{1/2}$	2	1	0	0	$\sqrt{2}$	-2	-1	$-\sqrt{2}$	
Γ_7	$E_{5/2}$	2	1	0	0	$-\sqrt{2}$	-2	-1	$\sqrt{2}$	
Γ_8	$G_{3/2}$	4	-1	0	0	0	-4	1	0	

В табл. Ж.2 показано, как расщепляются некоторые $(2j + 1)$ -мерные двузначные представления группы \bar{O} . Видно, что в поле кубической симметрии термы с квантовым числом $j \leq 3/2$ вообще не расщепляются.

Таблица Ж.2

j	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2
Неприводимые компоненты	Γ_6	Γ_8	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + 2\Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$

#Ж.1. Квантовая система со сферически-симметричным локализирующим потенциалом имеет группу симметрии $SO(3)$; см. Приложение Б. Каждое собственное значение \mathcal{E}_n гамильтониана электрона (без учета спина) ока-

зывается вырожденным и соответствует некоторому представлению D_l группы $SO(3)$ трехмерных вращений. Кулоновский потенциал обладает более высокой симметрией $O(4)$, и подпространство, соответствующее уровню энергии $\mathcal{E}_n = -(Ze^2/4\pi\epsilon_0\hbar)^2(m_0/2n^2)$ электрона в этом потенциале, содержит представления D_l с орбитальными числами $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, где n — главное квантовое число, Ze — заряд ядра, m_0 — масса электрона. Число l обычно называют орбитальным квантовым числом, а число m , параметризующее неприводимые представления подгруппы $SO(2)$, — магнитным квантовым числом. \boxtimes

#Ж.2. Пространство состояний одного электрона имеет вид $\mathbb{H} = \mathbb{H}_0 \otimes D_{1/2}$, где \mathbb{H}_0 — пространство состояний электрона без учета спина, $D_{1/2}$ — пространство представления, соответствующего спину ($j = 1/2$). Пространство состояний $\mathbb{H}(n)$ системы из n электронов будет подпространством в тензорном произведении $\mathbb{H}^{\otimes n}$ из n множителей, совпадающих с \mathbb{H} . Симметрическая группа $S(n)$ действует на $\mathbb{H}^{\otimes n}$, переставляя множители. Следовательно, $\mathbb{H}^{\otimes n}$ раскладывается в прямую сумму неприводимых представлений $S(n)$. Сумма всех подпространств, соответствующих четности q , называется антисимметричным подпространством. По определению, для любого вектора \mathbf{v} антисимметричного подпространства и перестановки $P \in S(n)$ выполняется $P(\mathbf{v}) = q(P)\mathbf{v}$, где $q(P)$ обозначает четность перестановки P . Принцип Паули утверждает, что пространство состояний системы из n электронов (или любых фермионов, частиц с нецелым спином) совпадает с антисимметричным подпространством в $\mathbb{H}^{\otimes n}$. \boxtimes

#Ж.3. Пусть G — конечная группа. Чтобы изучать ее двузначные представления, строится новая группа \bar{G} (расширение группы G) с гомоморфизмом $\varphi : \bar{G} \rightarrow G$, ядром которого служит циклическая группа \mathbb{Z}_2 второго порядка. Ядро гомоморфизма $\text{Ker } \varphi$, т. е. прообраз единичного элемента $E \in G$, является циклической группой $\{E, \bar{E}\}$ второго порядка.

Порядок группы \bar{G} равен $2g$ и $\bar{G} = G \cup \bar{E} \cdot G$. Некоторые из представлений группы \bar{G} получаются из представлений Γ группы G в виде композиции $\Gamma \circ \varphi$, они называются однозначными представлениями группы G . Остальные представления Γ' группы \bar{G} называются двузначными представлениями группы G , так как элементу $L \in G$ сопоставляется два преобразования $\Gamma'(L)$ и $\Gamma'(\bar{E}L)$.

Для получения всех двузначных представлений группы G сначала надо найти все такие расширения \bar{G} группы G . Например, одно из них, тривиальное, является прямым произведением $\bar{G} = G \times \mathbb{Z}_2$. Однако в физике используется фиксированное расширение \bar{G} , которое определяется накрытием $SU(2) \rightarrow SO(3)$ (см. Приложение Б). \boxtimes

УПРАЖНЕНИЯ

- 1.* Найти все группы четвертого порядка. (Ищите генераторы группы.)
- 2.* Найти все группы шестого порядка.
- 3.* Пусть A — элемент порядка n группы G и k — некоторое число из $2, n-1 \equiv \{2, 3, \dots, n-1\}$. Найти порядок элемента A^k .
4. Найти все подгруппы группы порядка $g = 13$.
5. Доказать, что при $n \geq 3$ группа перестановок $S(n)$ некоммутативна.
- 6.* Проверить аксиомы группы для покомпонентного умножения в прямом произведении $G \times F$ групп $G = \{E, A, B, C, \dots\}$ и $F = \{E, X, Y, Z, \dots\}$.
7. Пусть G и F — конечные группы порядков g и f соответственно. Найти порядок группы $G \times F$.
- 8.* Доказать, что $G \times \{E\}$ и $\{E\} \times F$ — нормальные подгруппы в $G \times F$.
- 9.* Пусть A — элемент порядка m группы G и B — элемент порядка n группы F . Найти порядок элемента (A, B) группы $G \times F$.
10. Каждый из g элементов группы $G = \{G_1 = E, G_2, \dots, G_g\}$ может войти только в один ее класс. Докажите.
11. Все ли элементы инвариантной подгруппы относятся к одному классу сопряженных элементов группы?
12. Докажите, что все элементы одного класса сопряженных элементов группы имеют одинаковый порядок.
- 13.* Произведение $\mathcal{C}_i \mathcal{C}_j$ классов сопряженных элементов группы является суммой классов с целыми неотрицательными коэффициентами?
14. Найти таблицу умножения группы D_4 трехмерных вращений, которая переводит квадрат в себя. Выписать классы сопряженных элементов.
15. Найти образующие группы осей симметрии додекаэдра Y . Найти классы сопряженных элементов группы Y .
16. Изобразите отражение в зеркале электростатического поля E диполя и индукции B магнитного поля, создаваемого прямым проводником с постоянным током. Как изменяются E и B при обращении времени? *Примечание.* Считать, что поле E и плотность постоянного тока, порождающего магнитное поле, перпендикулярны зеркалу.
17. Составить таблицу умножения группы C_{2v} симметрии молекулы H_2O . Найти классы сопряженных элементов группы C_{2v} .
18. Молекула NH_3 обладает группой симметрии C_{3v} . Найти ее классы сопряженных элементов.
19. Записать матрицы преобразования компонент полярного и аксиального векторов трехмерного пространства под действием центра симметрии. Показать, что под действием поворотов аксиальный вектор преобразуется так же, как и полярный вектор. *Примечание.* Аксиальный вектор OA снабдить дугой, указывающей, что вращение происходит по часовой

* Даны указания для выполнения (см. Указания к упражнениям).

стрелке для наблюдателя, находящегося в начале координат O и смотрящего в направлении A .

20.* Найти все неприводимые представления циклической группы $G = \{E, X, \dots, X^{g-1}\}$ порядка g .

21.* Для конечной циклической группы найти базисные векторы неприводимых подпредставлений регулярного представления.

22.* Найти все неприводимые представления всех групп 6-го порядка.

23. Построить двумерное неунитарное представление группы D_3 симметрии правильного треугольника, используя в качестве базиса два вектора на плоскости, имеющих общее начало в центре треугольника, а концы в двух вершинах треугольника.

24. Сколько раз неприводимое представление Γ_α группы содержится в ее регулярном представлении Γ_{reg} ?

25. Вычислить сумму $\sum_{G_a \in G} \Gamma_{ij}^{(\beta)}(G_a) = f(\beta)$ по группе матричного элемента неприводимого представления Γ_β .

26. Разложить прямое произведение $\Gamma_3 \times \Gamma_3$ неприводимых представлений группы D_3 на неприводимые $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$.

27. Записать таблицу умножения подгруппы группы O , порожденную поворотами на угол $2\pi/3$.

28. Кубический кристалл обладает группой симметрии O . Как изменится его группа симметрии, если а) деформировать его, растянув вдоль оси третьего порядка; б) растянуть его вдоль оси четвертого порядка?

29. Пространство состояний кубического кристалла с группой симметрии O разложено на неприводимые представления группы O . Внешним воздействием симметрия кристалла понижается до симметрии D_3 . Определите, какие уровни энергии расщепляются.

30. Покажите, что функции x, y и z образуют базис трехмерного неприводимого представления T_1 группы O (см. § 4.7). Отсюда следует, что атомное p -состояние не расщепляется возмущением, имеющим кубическую симметрию.

31. Молекула имеет группу симметрии C_{4v} (см. § 4.7). Пусть одноэлектронная волновая функция (орбиталь) преобразуется по представлению Γ_i , где $i = 1, \dots, 5$ — номер неприводимого представления группы C_{4v} . Какой электронный энергетический уровень расщепится (в первом порядке теории возмущений) при включении однородного электрического поля, направленного: а) вдоль оси четвертого порядка $C_4^{(z)}$, б) перпендикулярно оси четвертого порядка? (Если электрическое поле направлено вдоль оси симметрии $C_4^{(z)}$, соответствующий оператор возмущения пропорционален координате z .)

Указания к упражнениям

1. Любой элемент имеет порядок, делящий 4, это 1, 2, 4. Элемент порядка 1 — это единичный элемент E . 1) Если существует элемент четвер-

того порядка, то он порождает всю группу, и группа — циклическая. 2) Если элемента четвертого порядка нет, то существуют два элемента второго порядка, и они коммутируют. Следовательно, имеются только две группы четвертого порядка: циклическая $\{X, X^2, X^3, X^4 = E\}$ и прямое произведение двух циклических второго порядка $\{X, X^2 = E\} \times \{X, X^2 = E\}$.

2. В группе существуют элементы второго порядка A и третьего порядка B . Имеем четыре элемента E, A, B, B^2 . Следовательно, среди элементов AB, AB^2, BA, B^2A есть только два различных. Рассмотрим все возможности. 1) Если $AB = AB^2$, то, умножая слева на A , получим $B = B^2$, или $B^2 = E$. Противоречие. 2) Если $AB = BA$, то группа коммутативна и порядок элемента AB равен шести. Следовательно, наша группа циклическая. 3) Если $AB = B^2A$, то, умножая справа на B , получим $AB^2 = B^2AB = B^4A = BA$. Осталось проверить ассоциативность. Для прямой проверки составим таблицу умножения элементов $\{E, A, B, B^2, AB = B^2A, AB^2 = BA\}$ и проверим равенство $C(DF) = (CD)F$ для всех 6^3 комбинаций. Можно не проверять комбинации, содержащие E и те, в которых пары D, F или C, D принадлежат подгруппам $\{E, A\}$ или $\{E, B, B^2\}$. Следовательно, есть всего две группы шестого порядка.

3. Пусть наибольший общий делитель чисел n и k равен d . Следовательно, $n = dn'$ и $k = dk'$. Тогда порядок элемента A^k равен n' . Действительно, $(A^k)^{n'} = A^{dk'n'} = (A^n)^{k'} = E$. Осталось показать, что это наименьшая степень элемента A , равная E . Действительно, пусть $(A^k)^r = E$. Тогда kr делится на n , имеем $kr = nr'$ или $dk'r = dn'r'$. Следовательно, n' делит r .

6. Ассоциативность в прямом произведении $G \times F$ сводится к ассоциативности в группах G и F . Действительно, $(A, X)((B, Y)(C, Z)) = (A(BC), X(YZ))$. Единичный элемент (E, E) . Обратным к элементу (A, B) является (A^{-1}, B^{-1}) .

8. Вычисляем сопряжение элементов подгруппы $G \times \{E\}$ элементами прямого произведения $G \times F$: $(B, X)(A, E)(B, X)^{-1} = (BAB^{-1}, E) \in G \times \{E\}$.

9. Пусть наибольший общий делитель чисел m и n равен d . Следовательно, $m = dm'$ и $n = dn'$. Тогда порядок элемента (A, B) равен $nm' = n'm$, т. е. наименьшему общему кратному m и n . Действительно, $(A, B)^{nm'} = (A, B)^{dn'm'} = (A^{dn'm'}, B^{dn'm'}) = (E, E)$, и это наименьшая степень.

13. Произведение $\mathcal{C}_i \mathcal{C}_j$ является суммой элементов группы с коэффициентами 1 или 0. Приводя подобные, получим сумму $\sum n_i G_i$ с целыми неотрицательными коэффициентами n_i . Коэффициенты элементов из одного класса одинаковы. Действительно, $G^{-1}(\mathcal{C}_i \mathcal{C}_j)G = G^{-1} \mathcal{C}_i G \cdot G^{-1} \mathcal{C}_j G = \mathcal{C}_i \mathcal{C}_j$ и $G^{-1}(\sum n_i G_i)G = \sum n_i G^{-1} G_i G$.

20. Это коммутативная группа, все ее неприводимые представления одномерны. Каждый элемент образует класс сопряженных элементов, поэтому существует всего g различных неприводимых представлений. Характер χ одномерного представления — это гомоморфизм группы G в мультипликативную группу комплексных чисел. Если $\chi(X) = \zeta \in \mathbb{C}$, то

$\chi(X^k) = \zeta^k$. В частности, $\chi(X^g) = \chi(E) = 1$, получаем $\zeta^g = 1$. Каждый корень степени g из 1 определяет неприводимое представление группы G .

21. Циклическая группа $G = \{E, X, \dots, X^{g-1}\}$ абелева, поэтому все неприводимые представления одномерны, а число различных неприводимых представлений равно порядку g группы. Имеется взаимно однозначное соответствие между неприводимыми представлениями и (комплексными) корнями степени g из единицы: $\zeta = \exp\left(2\pi i \frac{k}{g}\right)$, где $k = 0, 1, \dots, g-1$.

Базисный вектор неприводимого представления, соответствующего каждому из g корней ζ , имеет вид $e_\zeta = \frac{k}{g} \sum_{j=0}^{g-1} \zeta^{-j} X^j$, где базисные векторы пространства регулярного представления, как обычно, отождествлены с элементами группы. Непосредственно проверяется, что указанные векторы являются собственными для образующего элемента X , а значит и для всех остальных элементов группы, имеем $Xe_\zeta = \zeta e_\zeta$. Векторы e_ζ — это проекционные операторы; степени корня ζ являются значениями соответствующего характера.

22. О группах шестого порядка (см. Упражнение 2). О представлениях циклической группы (см. Упражнение 20). Для группы шестого порядка $G = \{E, A, B, B^2, AB = B^2A, AB^2 = BA\}$ находим смежные классы $\{E\}$, $\{A, BA, B^2A\}$, $\{B, B^2\}$. Видим, что подгруппа $H = \{E, B, B^2\}$ нормальна. Фактор-группа $G/H \cong \{E, A\}$ второго порядка имеет два представления $A \mapsto \pm 1$ и дает два одномерных представления группы G . Для трех различных представлений нашей группы имеем разложение $6 = 1^2 + 1^2 + 2^2$. Осталось найти двумерное представление Γ . Ограничение представления Γ на подгруппу $\{E, A\}$ распадается на два различных одномерных представления. В соответствующем базисе $\{e_1, e_2\}$ имеем

$$\Gamma(A) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \Gamma(B) = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}.$$

Заменяя базисный вектор e_2 на se_2 , получим $\Gamma(B) = \begin{pmatrix} a & b \\ 1 & d \end{pmatrix}$. Вычисляем

$$\Gamma(B^2) = \begin{pmatrix} a^2 + b & b(a+d) \\ a+d & b+d^2 \end{pmatrix}, \quad \Gamma(AB) = \begin{pmatrix} a & b \\ -1 & -d \end{pmatrix}, \quad \Gamma(B^2A) = \begin{pmatrix} a^2 + b & -b(a+d) \\ a+d & -b-d^2 \end{pmatrix}.$$

Матричное равенство $\Gamma(AB) = \Gamma(B^2A)$ дает четыре уравнения:

$$a = a^2 + b; \quad b = -b(a+d); \quad -1 = a+d; \quad -d = -b-d^2.$$

Второе и третье уравнения дают $d = -(1+a)$. Складывая первое и четвертое уравнения и подставляя в сумму найденное значение d , находим $a = -1/2$. Из первого уравнения находим $b = -3/4$. Следовательно, матрицы двумерного представления имеют вид:

$$\Gamma(A) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \Gamma(B) = \begin{pmatrix} -1/2 & -3/4 \\ 1 & -1/2 \end{pmatrix}.$$

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Вустер У. Применение тензоров и теории групп для описания физических свойств кристаллов. — М.: Наука, 1977. — 384 с.
2. Каплан И. Г. Симметрия многоэлектронных систем. — М.: Наука, 1969. — 408 с.
3. Киреев П. С. Введение в теорию групп и ее применение в физике твердого тела. — М.: Высш. шк., 1979. — 208 с.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — М.: Наука, 1989. — 768 с.; Статистическая физика. — М.: Наука, 2001. — Ч. 1. — 616 с.
5. Любарский Г. Я. Теория групп и физика. — М.: Наука, 1986. — 224 с.
6. Нокс Р., Голд А. Симметрия в твердом теле. — М.: Наука, 1970. — 424 с.
7. Петрашень М. И., Трифонов Е. Д. Применение теории групп в квантовой механике. — М.: Эдиториал УРСС, 2000. — 280 с.
8. Фларри Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения. — М.: Мир, 1983. — 400 с.; Квантовая химия. Введение. — М.: Мир, 1985. — 472 с.
9. Хамермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. — М.: Мир, 1966. — 588 с.
10. Хейне В. Теория групп в квантовой механике. — М.: ИЛ, 1963. — 523 с.
11. Хохитрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. — М.: Мир, 1968. — 384 с.
12. Эллиот Дж., Добер П. Симметрия в физике: В 2 т. — М.: Мир, 1983. — Т. 1. — 368 с.; Т. 2. — 416 с.

Дополнительная

1. Алексеев В. Б. Теорема Абеля в задачах и решениях. — М.: Наука, 1976. — 208 с.
2. Аминов Л. К. Теория симметрии (конспекты лекций и задачи). — М.: Ин-т компьютерных исследований, 2002. — 192 с.
3. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. — М.: Наука, 1978. — 615 с.
4. Банкер Ф. Р. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. — М.: Мир, 1981. — 451 с.
5. Блюменфельд Л. А., Кукушкин А. К. Курс квантовой химии и строения молекул. — М.: МГУ, 1980. — 136 с.
6. Вейль Г. Симметрия. — М.: Наука, 1968. — 152 с.
7. Вигнер Е. Этюды о симметрии. — М.: Мир, 1971. — 320 с.
8. Голод П. И., Климык А. У. Математические основы теории симметрий. — М.: РХД, 2001. — 528 с.
9. Долбилин Н. П. Жемчужины теории многогранников. — М.: МЦНМО, 2000. — 40 с.
10. Ковриков А. Б., Прима А. М., Умрейко Д. С. Основы теории групп и их представлений. — Мн.: Университетское, 1990. — 144 с.
11. Лиопо В. А. Сборник задач по структурной физике твердого тела. — Гродно: ГрГУ, 2001. — 117 с.
12. Макки Дж. Лекции по математическим основам квантовой механики. — М.: Мир, 1965. — 222 с.
13. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. — М.: Мир, 1973. — 439 с.
14. Рихтмайер Р. Принципы современной математической физики: В 2 т. — М.: Мир. — Т. 1. — 1982. — 488 с.; Т. 2. — 1984. — 382 с.
15. Узоры симметрии / Под ред. М. Сенешаль, Дж. Флека. — М.: Мир, 1980. — 271 с.
16. Штрайтвольф Г. Теория групп в физике твердого тела. — М.: Мир, 1971. — 262 с.

Учебное издание

Поклонский Николай Александрович

ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Учебное пособие

Редактор *А. П. Чернякова*

Художник обложки *Л. А. Стрижак*

Технический редактор *Т. К. Раманович*

Корректоры: *С. М. Борисова, М. А. Поддубская*

Компьютерная верстка *С. А. Вырко*

Подписано в печать 09.07.2003. Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 12,55. Уч.-изд. л. 13,35. Тираж 120 экз. Зак.

Белорусский государственный университет.
Лицензия ЛВ № 315 от 14.07.98.
220050, Минск, проспект Франциска Скорины, 4.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.
Республиканское унитарное предприятие
“Издательский центр Белорусского государственного университета”.
Лицензия ЛП № 461 от 14.08.2001.
220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.