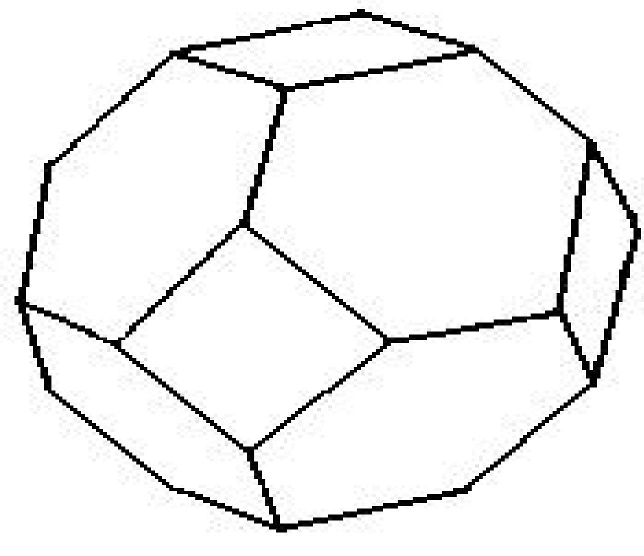
В.П.Смирнов

Групповые методы в теории атомов, молекул и кристаллов

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2013

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ,
МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

В.П.Смирнов

Групповые методы в теории атомов, молекул и кристаллов

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2013

Смирнов В.П. Групповые методы в теории атомов, молекул и кристаллов. Учебное пособие. СПб НИУ ИТМО, 2013.-67с.

В пособии излагаются основы теории групп. В рамках этой теории рассматривается симметрия атомов (группа вращений и полная ортогональная группа), молекул (точечные группы), и кристаллов (пространственные группы). Особое внимание уделено теоретико-групповым аспектам спектроскопии этих физических систеи (классификация электронных и колебательных состояний, правила отбора и др.).

Пособие предназначено для студентов магистерского направления подготовки 010400.68 (прикладная математика и информатика).

Рекомендовано к печати Ученым Советом естественнонаучного факультета СПб НИУ ИТМО (протокол № 4 от 21 мая 2013 года)

В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория "Национальный исследовательский университет". Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена программа его развития на 009-018 годы. В 2011 году Университет получил наименование "Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики".

Содержание

1 Основы теории групп

Как известно, оптические свойства сред, используемых в квантовой электронике для генерации, преобразования и модуляции лазерного излучения, определяются спектром энергии атомов, молекул и кристаллов. Эти спектры находятся из уравнения Шрёдингера. Однако для большинства практически интересных задач точно решить уравнения Шрёдингера не удаётся. Для нахождения приближённого решения, а также для качественного анализа структуры спектра квантовой системы важно уметь использовать наиболее общие и фундаментальные свойства рассматриваемых систем — свойства симметрии.

Под симметрией физической системы мы будем понимать ковариантность (неизменность вида) описывающих её уравнений относительно преобразования переменных. Эти преобразования могут иметь простой геометрический смысл, например, зеркальная симметрия или симметрия относительно поворотов системы координат.

Иногда нахождение всех возможных преобразований симметрии системы представляет собой самостоятельную сложную задачу, например, симметрия атома водорода. Обычно уравнения движения системы ковариантны относительно целой совокупности преобразований, причём эта совокупность обладает важным и естественным свойством: если преобразования A и B сохраняют вид уравнений движения, то эти уравнения ковариантны и относительно преобразования C, которое состоит в последовательном применении A и B. Если определить произведение преобразований равенством $C = B \times A$, то можно сказать, что совокупность преобразований симметрии замкнута относительно введённой таким образом операции умножения.

Теперь мы подошли к понятию группы — основному понятию теории симметрии, поскольку такая совокупность преобразований при некоторых дополнительных условиях и образует группу.

1.1 Определение группы

Множество G элементов g называется группой, если:

1. На множестве G задан закон умножения элементов:

$$g_i g_j = g_k; \qquad g_i, g_j, g_k \in G,$$

т. е. любой паре элементов, взятых в определённом порядке, поставлен в соответствие элемент множества G.

2. Умножение элементов ассоциативно: $g_i(g_j g_k) = (g_i g_j) g_k$.

3. В множестве G имеется единичный элемент E, обладающий свойством $Eg = gE = g$.

4. Всякий элемент $g \in G$ имеет обратный ему элемент $g^{-1} \in G$ такой, что $g^{-1}g = gg^{-1} = E$.

Если число элементов в группе (порядок группы — n_G) конечно, группу G называют конечной. В противном случае группа бесконечна (если множество G счётно) или непрерывна.

Если для любой пары элементов умножение коммутативно ($g_i g_j = g_j g_i$), группа называется коммутативной или абелевой.

Непосредственно из определения группы следует единственность единичного и обратного элементов, а также соотношения $(g^{-1})^{-1} = g$ и $(g_i g_j)^{-1} = {g_j}^{-1}{g_i}^{-1}$.

Закон умножения в конечной группе может быть задан в виде таблицы (таблица Кэли), строки и столбцы которой занумерованы элементами группы, а на пересечении строки g_i и столбца g_j стоит элемент $g_k = g_i g_j$. Табл. 1 определяет закон умножения элементов в некоторой абстрактной группе шестого порядка G_6 ($g_1 = E$).

1.2 Примеры групп

1. Множество целых чисел со сложением чисел в качестве операции группового умножения (бесконечная абелева группа).

2. Множество векторов в n-мерном пространстве с обычным сложением векторов в качестве группового умножения (непрерывная абелева группа).

Таблица 1: Таблица умножения абстрактной группы G_6

	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6
g_1	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6
g_2	g_2	g_3	g_1	g_6	g_4	g_5
g_3	g_3	g_1	g_2	g_5	g_6	g_4
g_4	g_4	g_5	g_6	g_1	g_2	g_3
g_5	g_5	g_6	g_4	g_3	g_1	g_2
g_6	g_6	g_4	g_5	g_2	g_3	g_1

3. Множество неособых квадратных матриц A порядка n ($\det \mathrm{A} \neq 0$) с матричным умножением в качестве группового умножения (непрерывная группа).

4. Множество ортогональных преобразований (вращений вокруг оси и отражений в плоскостях), совмещающих равновесную конфигурацию молекулы NH_3 саму с собой, образует группу симметрии этой молекулы (обозначается C_{3v}). Она совпадает с группой симметрии правильной треугольной пирамиды и включает преобразования

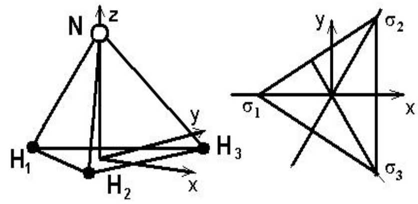


Рис. 1. Симметрия молекулы NH_3.

$$E, C_{3z}, C_{3z}^2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \tag{1}$$

где C_{3z} и C_{3z}^2 — повороты на углы $2\pi/3$ и $4\pi/3$ вокруг оси Z; σ_1, σ_2, σ_3 — отражения в вертикальных плоскостях, проходящих через эту ось. Под произведением двух преобразований понимается результирующее преобразование, которое приводит к такому же повороту или отражению, что и последовательное применение преобразований-сомножителей. Например, $\sigma_2\sigma_1 = C_{3z}$ и т. д.

1.3 Сдвиг по группе

Умножим все элементы группы G

$$g_1, g_2, g_3, ..., g_{n_G} \tag{2}$$

справа на один и тот же произвольный элемент g_j (правый сдвиг):

$$g_1 g_j, g_2 g_j, .., .g_i g_j, ..., g_{n_G} g_j. \tag{3}$$

Любой элемент $g_n \in G$ содержится в этом множестве элементов, так как $g_n = (g_n g_j^{-1}) g_j$. Следовательно, выражение (3) отличается от выражения (2) только порядком следования элементов. Аналогично можно произвести левый сдвиг по группе. При замене g_j на g_k получается другой порядок элементов.

1.4 Подгруппа

В группе G совокупность $n_H \leqslant n_G$ элементов сама может образовывать группу H с тем же законом группового умножения. Её называют подгруппой группы ($H \subset G$).

Например, в группе C_{3v} элементы (E, C_{3z}, C_{3z}^2) и (E, σ_i, $i = 1, 2, 3$) образуют подгруппы C_3 и $\mathrm{C}_s^{(i)}$ третьего и второго порядков соответственно.

1.5 Порядок элемента, циклическая подгруппа

Составим различные степени элемента $g, g^2, ..., g^k, g^{k+1}, ...$. В конечной группе члены этой последовательности будут регулярным образом повторяться. Пусть повторение начинается с элемента g^{k+1}: $g^{k+1} = g^k g = g$. Следовательно, $g^k = E$. Число k называется порядком элемента g. Множество различных степеней элемента (g, g^2, g^3,...,$g^k = E$) образует абелеву подгруппу, которая называется циклической.

Так как $g^{k-1} = g^k g^{-1} = g^{-1}$, то в конечной группе существование обратного элемента — следствие первых трёх положений в определении группы.

1.6 Образующие элементы и определяющие соотношения

Любой элемент конечной группы можно представить в виде произведения степеней небольшого числа элементов группы, которые называются образующими (или генераторами). Их выбор неоднозначен. Чтобы полностью определить группу, нужно задать также определяющие соотношения между генераторами, которые сведут бесконечное множество всевозможных произведений различных степеней генераторов к конечному числу n_G элементов группы G. Например, циклическая группа порядка n определена одним своим элементом g и определяющим соотношением $g^n = E$. Для точечной группы C_{3v} элементы $a = C_{3z}$, $b = \sigma_1$ — генераторы, а $a^3 = E$, $b^2 = E$; $ab = ba^2$ — определяющие соотношения.

1.7 Смежные классы

Обозначим элементы подгруппы H группы G через h_i ($i = 1, 2, ...n_H$). Выделим из группы G множества q_2H ($q_2 \notin H$) с элементами q_2h_i ($i = 1, 2, ...n_H$), q_3H ($q_3 \notin H$, $q_3 \notin q_2H$) и т. д. до полного исчерпания группы. Множества q_jH ($j = 1, 2, ...t$) называются левыми смежными классами группы G относительно подгруппы H. Легко показать, что смежные классы не имеют общих элементов и в каждом из них n_H различных элементов. Число t называется индексом подгруппы H в группе G. Таким образом, группу G можно записать в виде следующего разложения по левым смежным классам:

$$G = \sum_{j=1}^{t} q_j H, \qquad q_1 = E. \tag{4}$$

Аналогично можно определить правые смежные классы и записать соответствующее разложение на правые смежные классы Hq_j. В общем случае правые смежные классы не совпадают с левыми смежными классами. Элементы q_j в выражении (4) называются представителями смежных классов. В качестве представителя может выступать любой элемент смежного класса.

Очевидно, $n_G = n_H t$ и порядок подгруппы является делителем порядка группы.

Например, в группе C_{3v} ($n_G = 6$) кроме тривиальных ($n_H = 1$ и $n_H = 6$) могут быть лишь подгруппы порядков 2 и 3, упомянутые выше.

1.8 Сопряжённые элементы и классы

Элемент $g' = g_i g g_i^{-1}$ называется сопряжённым к элементу g посредством элемента g_i. Так как $g = g_i^{-1} g' (g_i^{-1})^{-1}$, то элемент g сопряжён к g' посредством g_i^{-1}. Таким образом, элементы g и g' взаимно сопряжены. Это свойство транзитивно: два элемента, сопряжённые третьему, сопряжены между собой. Действительно, из $g_1 = g_i g g_i^{-1}$, $g_2 = g_j g g_j^{-1}$ следует $g_1 = (g_i g_j^{-1}) g_2 (g_i g_j^{-1})^{-1}$.

Совокупность взаимно сопряжённых элементов группы образует класс сопряжённых элементов (не путать со смежным классом!). Число элементов в нём называют порядком класса. Класс определяется заданием любого его элемента g. Для определения всех элементов класса достаточно в множестве элементов $g_i g g_i^{-1}$ ($i = 1, 2, ... n_G$) отобрать различные. Порядки элементов одного класса совпадают. Всякая группа может быть разбита на классы сопряжённых элементов. В частности, единичный элемент в любой группе сам по себе образует класс. В абелевой группе каждый элемент образует класс, и число классов равно порядку группы. Группа C_{3v} разбивается на три класса E; C_{3z}, C_{3z}^2; σ_1, σ_2, σ_3.

1.9 Инвариантная подгруппа

Пусть подгруппа $H \subset G$. Множество gHg^{-1} с элементами $gh_i g^{-1}$ ($i = 1, 2, ... n_H$, $h_i \in H$, $g \in G$) также образует подгруппу группы G. Её называют подобной подгруппе H. Если H совпадает со всеми своими подобными подгруппами $g_i H g_i^{-1}$ ($i = 1, 2, ... n_G$, $g_i \in G$,), то её называют инвариантной подгруппой или нормальным делителем группы G (обозначают $H \lhd G$). Очевидно, в нормальный делитель вместе с элементом $h \in G$ входит и весь класс взаимно сопряжённых элементов, определённый по отношению к группе G, т.

е. нормальный делитель состоит из целых классов группы G. В разложении группы G на смежные классы по инвариантной подгруппе H левые и правые смежные классы совпадают.

В группе C_{3v} инвариантной является подгруппа C_3, состоящая из трёх элементов (E, C_{3z}, C_{3z}^2), образующих два класса (E и C_{3z}, C_{3z}^2) в группе C_{3v}.

1.10 Фактор-группа

Пусть $H \lhd G$. Рассмотрим множество смежных классов q_jH в разложении (4). Перемножим элементы двух смежных классов:

$$q_iH \cdot q_jH = q_iq_jq_j^{-1}Hq_jH = q_iq_jH = q_kH$$

При этом получаются элементы смежного класса q_kH. Кроме того,

$$Hq_iH = q_i(q_i^{-1}Hq_i)H = q_iH$$

и

$$(q_iH)(q_i^{-1}H) = (q_i^{-1}H)(q_iH) = H.$$

Следовательно, множество смежных классов образует группу, в которой роль единичного элемента играет инвариантная подгруппа H. Эту группу называют фактор-группой группы G по инвариантной подгруппе H и обозначают G/H. Её порядок равен индексу подгруппы H в группе G.

Разложение группы C_{3v} на смежные классы по инвариантной подгруппе C_3 содержит два смежных класса C_3 (элементы E,C_{3z},C_{3z}^2) и σ_1C_3 (элементы σ_1, σ_2, σ_3,), образующих фактор-группу второго порядка, в которой роль единичного элемента играет инвариантная подгруппа C_3.

1.11 Гомоморфизм и изоморфизм групп

Группу G' называют гомоморфной группе G, если каждому элементу группы G соответствует единственный элемент группы G', причём это соответствие сохраняется при групповом умножении.

При гомоморфизме групп $G \to G'$

1. $E \to E'$. Действительно, равенствам $gE = Eg = g$ для элементов группы G соответствуют равенства $g'E' = E'g' = g'$ в группе G', т. е. E' — единичный элемент группы G'.

2. $g^{-1} \to (g')^{-1}$, так как по соотношениям $gg^{-1} = g^{-1}g = E$ в силу гомоморфизма соответствуют в группе G' соотношения $g'(g')^{-1} = (g')^{-1}g' = E'$.

3. Пусть элементам множества $H \subset G$ ($h_i \in H$, $i = 1, 2, \ldots, n_H$) соответствует единичный элемент $E' \in G'$. Множество H называют ядром гомоморфизма. Произведение любой пары элементов множества H также принадлежит множеству H: $h_ih_j \in H \to E' \cdot E' = E'$. По доказанному выше в множестве

H есть единичный элемент E и у каждого элемента есть обратный. Ассоциативность же умножения в множестве H является следствием ассоциативности умножения в группе G. Кроме того, произведение gh_ig^{-1} при любом $g \in G$ принадлежит множеству H, так как ему в группе G' соответствует элемент $g'E'(g')^{-1} = E'$, т. е. единичный элемент группы G'. Следовательно, ядро гомоморфизма образует инвариантную подгруппу в группе G ($H \lhd G$).

Разложим группу G на смежные классы (4) по нормальному делителю H. Всем элементам смежного класса g_iH соответствует в группе G' элемент $g_i'E' = g_i'$, а разным смежным классам g_iH и g_jH — разные элементы g_i' и g_j'. Последнее докажем от противного. Пусть смежным классам g_iH и g_jH соответствует один и тот же элемент $g_i' \in G'$. Вследствие гомоморфизма $G \to G'$

$$g_i^{-1}g_j \to (g_i')^{-1}g_i' = E', \qquad g_i^{-1}g_j \in H.$$

Следовательно, $g_j \in g_iH$, но это противоречит исходному разложению (4).

Если ядро гомоморфизма состоит только из одного (единичного) элемента, то между элементами групп G и G' существует взаимно однозначное соответствие, называемое изоморфизмом. Группы G и G' в этом случае называются изоморфными ($G \leftrightarrow G'$).

При гомоморфизме $G \to G'$ фактор-группа G/H (H — ядро гомоморфизма) изоморфна G': $G/H \leftrightarrow G'$.

Все группы второго порядка изоморфны. Например, в группе C_{3v} изоморфны друг другу три её подгруппы $\mathrm{C}_s^{(i)}$ ($i = 1, 2, 3$) с элементами E и σ_i. Любая из этих подгрупп гомоморфна самой группе C_{3v} со следующим соответствием элементов: $E, C_{3z}, C_{3z}^2 \to E'$; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 \to \sigma_i'$. Группа $\mathrm{C}_3(E, C_{3z}, C_{3z}^2)$ — ядро гомоморфизма $\mathrm{C}_{3v} \to \mathrm{C}_s^{(i)}$ ($\mathrm{C}_{3v}/\mathrm{C}_3 \leftrightarrow \mathrm{C}_s^{(i)}$).

1.12 Произведение групп

Представители смежных классов q_i в разложении (4) группы G на левые смежные классы по её подгруппе H могут сами по себе и не образовывать группу, но их произведение g_ig_j является элементом группы G, входит в один из смежных классов q_kH и может отличаться от его представителя q_k множителем h_s ($h_s \in H$). В этом случае говорят, что представители смежных классов образуют так называемую группу $Q^{(H)}$ по модулю H порядка $t = n_{Q^{(H)}}$. В группе $Q^{(H)}$ закон группового умножения отличается от закона группового умножения в группе G. Группы H и $Q^{(H)}$ не имеют общих элементов, кроме единичного, а произведение их порядков равно порядку группы G: $n_H \cdot n_{Q^{(H)}} = n_G$. Сама группа G может быть представлена в виде произведения групп $Q^{(H)}$ и H:

$$G = Q^{(H)} \cdot H,$$

которое называют условным.

В тех случаях, когда представители смежных классов q_i $(i = 1, 2, \ldots, t)$ сами образуют группу Q с законом умножения группы G, любой элемент группы G можно представить в виде произведения $g_{sj} = g_j h_s$ элементов двух её подгрупп ($q_j \in Q$, $h_s \in H$), а саму группу G записать в виде произведения, называемого слабым прямым:

$$G = Q \cdot H.$$

При этом подгруппы Q и H также не имеют общих элементов, кроме единичного, а произведение их порядков равно порядку группы G: $n_Q \cdot n_H = n_G$. Аналогичное рассмотрение можно проделать, исходя из разложения группы на правые смежные классы.

Если $H \triangleleft G$, то произведение называют полупрямым и записывают его в виде (указывая первым множителем инвариантную подгруппу):

$$G = H \wedge Q,$$

При этом $h_s q_j = q_j q_j^{-1} h_s q_j = q_j h'_s$, где элемент h'_s из того же класса, что и h_s, т.е. множество Hq_j совпадает с множеством $q_j H$.

Группа C_{3v} может быть представлена в виде полу прямого произведения $\mathrm{C}_{3v} = \mathrm{C}_3 \wedge \mathrm{C}_s^{(i)}$.

Если $H \triangleleft Q$ и $Q \triangleleft G$, то говорят, что G является прямым произведением групп H и Q:

$$G = H \times Q = Q \times H.$$

В этом случае $h_i g_j = g_j h_i$ для любых $h_i \in H$ и $g_j \in Q$. Действительно, элемент $g_j h_i g_j^{-1} h_i^{-1}$ принадлежит как группе H ($(g_j h_i g_j^{-1}) h_i^{-1} \in H,\ H \triangleleft G$), так и группе Q ($g_j (h_i g_j^{-1} h^{-1}) \in Q$, $Q \triangleleft G$). Поскольку единственным общим элементом групп H и Q является E, то $g_j h_i g_j^{-1} h_i^{-1} = E$, откуда $g_j h_i = h_i g_j$, т.е. элементы инвариантных подгрупп коммутируют.

При умножении элементов класса $s^{(H)}$ группы H на элементы класса $s^{(Q)}$ группы Q получаются элементы некоторого класса $s^{(G)}$ группы G:

$$(h_i h h_i^{-1})(g_j g g_j^{-1}) = (h_i g_j) hg (h_i g_j)^{-1},$$

причём $n_{s^{(H)}} n_{s^{(Q)}} = n_{s^{(G)}},\ n_{s^{(H)}}, n_{s^{(Q)}}, n_{s^{(G)}}$ — порядки соответствующих классов. Кроме того, число классов k_G в группе G равно произведению числа классов k_H и k_Q её инвариантных подгрупп H и Q: $k_G = k_H k_Q$.

1.13 Непрерывные группы

Непрерывной r-параметрической называется бесконечная группа, элементы которой являются функциями r непрерывно меняющихся вещественных аргументов $\{\alpha\} \equiv (\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_r)$ $(g(\{\alpha\}) \in G)$. Если параметры выбраны таким образом, что существует однозначное соответствие между окрестностью начала координат в r-мерном пространстве параметров и окрестностью единичного элемента группы, а в законе группового умножения

$$g(\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_r) g(\alpha'_1, \alpha'_2, \ldots \alpha'_r) = g(\alpha''_1, \alpha''_2, \ldots \alpha''_r), \tag{5}$$

где

$$\alpha''_i = \varphi_i(\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_r | \alpha'_1, \alpha'_2, \ldots \alpha'_r), \tag{6}$$

функции φ_i являются дифференцируемыми по всем аргументам и удовлетворяющими всем ограничениям, которые накладывают групповые постулаты, то такие группы называются группами Ли. Если всякая функция $f(g\{\alpha\})$, непрерывная на всех элементах группы, является ограниченной, то группу называют компактной.

Однопараметрическую группу Ли образует, например, множество вещественных чисел со сложением в качестве группового умножения.

Множество векторов $\mathbf{a} = a_x \mathbf{e}_x + a_y \mathbf{e}_y + a_z \mathbf{e}_z$ в трёхмерном пространстве образует 3-параметрическую группу Ли (группа трансляций $\mathbf{a} \in T$ трёхмерного пространства) с обычным законом сложения векторов в качестве групповой операции.

Группами Ли с r-параметрами являются множества неособенных, вообще говоря комплексных, матриц размерностью $n \times n$ с обычным законом матричного умножения в качестве групповой операции и с элементами, зависящими от r вещественных параметров. Они изоморфны группам линейных преобразований в n-мерном, вообще говоря комплексном, пространстве. В силу изоморфизма можно под линейными преобразованиями подразумевать матрицы, которые его полностью определяют. Среди них:

1. Полная линейная группа $G_L(n)$ — группа комплексных неособенных матриц A ($\det A \neq 0$) размерностью $n \times n$ ($r = 2n^2$).

2. Унимодулярная группа $SL(n)$ — группа комплексных матриц с определителем, равным единице, размерностью $n \times n$ ($r = 2n^2 - 2$).

3. $U(n)$ — группа унитарных ($U^+U = E$) матриц размерностью $n \times n$ ($r = n^2$).

4. Унитарная унимодулярная группа — $SU(n)$: $\quad U^+U = E, \quad \det U = 1$ ($r = n^2 - 1$).

5. Ортогональная группа $O(n)$ — группа ортогональрых, т.е. вещественных унитарных, матриц размерностью $n \times n$ ($r = \frac{n(n-1)}{2}$).

6. Ортогональная унимодулярная $O^+(n)$ (часто её обозначают R_n) — группа ортогональных матриц размерностью $n \times n$ с определителем, равным единице ($r = \frac{n(n-1)}{2}$). Изоморфна группе вращений в n-мерном вещественном пространстве.

Важным для приложений примером непрерывных групп является группа евклидовых движений трехмерного пространства $\mathbf{E}_3$. Её элементами являются движения трехмерного пространства, при которых расстояние между любыми двумя точками не изменяется. Под произведением двух движений понимают результирующее движение. Общий её элемент переводит точку $\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$ пространства в точку $\mathbf{r}' = \begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{pmatrix}$,

$$\mathbf{r}' = g\mathbf{r} + \mathbf{a} \quad \text{или} \quad \begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{pmatrix} = g \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix},$$

что можно представить в виде

$$\mathbf{r}' = f\mathbf{r} \equiv (g|\mathbf{a})\mathbf{r}, \tag{7}$$

где матрица g — элемент полной ортогональной группы $g \in O(3)$, а $\mathbf{a}$ — элемент группы пространственных трансляций $\mathbf{a} \in T$. В обозначениях (7) элемент группы $O(3)$ изображается как $(g|0)$, а элемент группы трансляций — как $(E|\mathbf{a})$. Группа $\mathbf{E}_3$ — 6-параметрическая.

Для получения формального правила умножения элементов группы $\mathbf{E}_3$ вычислим положение точки $\mathbf{r}$ после последовательного применения двух евклидовых движений общего вида

$$(g_2|\mathbf{a}_2)(g_1|\mathbf{a}_1)\mathbf{r} = (g_2|\mathbf{a}_2)(g_1\mathbf{r} + \mathbf{a}_1) = g_2g_1\mathbf{r} + g_2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 = (g_2g_1|g_2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)\mathbf{r}.$$

Таким образом,

$$(g_2|\mathbf{a}_2)(g_1|\mathbf{a}_1) = (g_2g_1|g_2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2). \tag{8}$$

В частности, полагая произведение равным единичному элементу $(E|0)$, получим выражение для элемента $(g_2|\mathbf{a}_2) = (g_1|\mathbf{a}_1)^{-1}$, обратного элементу $(g_1|\mathbf{a}_1)$:

$$g_2g_1 = E, \qquad g_2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 = 0,$$

что даёт

$$(g_1|\mathbf{a}_1)^{-1} = (g_1^{-1}| - g_1^{-1}\mathbf{a}_1). \tag{9}$$

Вычислим элемент, сопряженный к элементу $(g|\mathbf{a}) \in \mathbf{E}_3$

$$(\tilde{g}|\mathbf{d})(g|\mathbf{a})(\tilde{g}|\mathbf{d})^{-1} = (\tilde{g}g\tilde{g}^{-1}|\mathbf{d} + \tilde{g}\mathbf{a} - \tilde{g}g\tilde{g}^{-1}\mathbf{d}), \qquad (\tilde{g}|\mathbf{d}) \in \mathbf{E}_3. \tag{10}$$

При $g = E$ имеем

$$(\tilde{g}|\mathbf{d})(E|\mathbf{a})(\tilde{g}|\mathbf{d})^{-1} = (E|\tilde{g}\mathbf{a}). \tag{11}$$

Так как $|\tilde{g}\mathbf{a}| = |\mathbf{a}| = a$, то произвольно ориентированные трансляции с одинаковым модулем являются в евклидовой группе взаимно сопряженными элементами. Из (11) следует также инвариантность подгруппы трансляций в евклидовой группе, а сама группа $\mathbf{E}_3$ может быть представлена как полупрямое произведение её подгрупп T и $O(3)$:

$$\mathbf{E}_3 = T \wedge O(3).$$

Подгруппами этой группы являются группы симметрии атомов (полная ортогональная группа — см. раздел 3), молекул (точечные группы — см. раздел 4) и кристаллов (пространственные группы — см. раздел 5).

Исследование структуры непрерывной группы линейных преобразований проще всего начать с исследования окрестности единичного элемента, которой соответствуют малые значения параметров $\{\alpha\}$. Разложим $g(\{\alpha\})$ в ряд и ограничимся членами вплоть до первого порядка малости по $\{\alpha\}$:

$$g(\{\alpha\}) = E + \sum_{l=1}^{r} \left.\frac{\partial g}{\partial \alpha_l}\right|_{\{\alpha\}=0} \alpha_l + \cdots \equiv E + \sum_{l=1}^{r} I_l \alpha_l + \cdots . \tag{12}$$

Матрицы

$$I_l = \left.\frac{\partial g}{\partial \alpha_l}\right|_{\{\alpha\}=0} \qquad (l = 1, 2, ..., r) \tag{13}$$

называются инфинитезимальными матрицами (генераторами) группы G.

Инфинитезимальные матрицы однозначно определяют группу, т. е. с их помощью можно определить любой элемент группы G. Пусть элемент $g(\{\alpha\})$ является одновременно элементом однопараметрической подгруппы $g(\{\alpha\}) = g(\Theta) \in G_\Theta$. Можно показать, что всякий элемент непрерывной группы либо является элементом однопараметрической подгруппы, либо может быть представлен в виде произведения таких элементов. Подгруппа G_Θ есть совокупность матриц $g(\{\alpha\})$, параметры которых могут быть представлены как дифференцируемые функции одного параметра Θ: $\alpha_l = \alpha_l(\Theta)$ $(\alpha_l(0) = 0)$. Однопараметрическая группа всегда абелева, поэтому параметр Θ можно выбрать так, чтобы

$$g(\Theta_1)g(\Theta_2) = g(\Theta_1 + \Theta_2); \tag{14}$$

$$g(0) = E. \tag{15}$$

Дифференцируя обе части равенства (14) по Θ_1 и положив затем $\Theta_1 = 0$, $\Theta_2 = \Theta$, получим

$$\frac{dg(\Theta)}{d\Theta} = I_\Theta g(\Theta), \tag{16}$$

где I_Θ — инфинитезимальная матрица, соответствующая параметру Θ, которая может быть выражена в виде линейной комбинации генераторов I_l:

$$I_\Theta = \left.\frac{dg(\{\alpha(\Theta)\})}{d\Theta}\right|_{\Theta=0} = \sum_{l=1}^{r} \left.\frac{\partial g(\{\alpha(\Theta)\})}{\partial \alpha_l}\right|_{\alpha_l=0} \left.\frac{d\alpha_l(\Theta)}{d\Theta}\right|_{\Theta=0} = \sum_{l=1}^{r} I_l \left.\frac{d\alpha_l}{d\Theta}\right|_{\Theta=0} .$$

Дифференциальное уравнение (16) имеет единственное решение, удовлетворяющее начальному условию (15):

$$g(\Theta) = \exp(I_\Theta \Theta). \tag{17}$$

Таким образом, всякий элемент $g(\Theta)$ можно записать в виде

$$g(\Theta) = \exp \sum_l I_l \frac{d\alpha_l}{d\Theta}\bigg|_{\Theta=0} \Theta. \tag{18}$$

Если $\alpha_l = k_l\Theta$, то выражение (18) преобразуется к виду

$$g(\{\alpha\}) = \exp \sum_l I_l \alpha_l, \tag{19}$$

где exp от матрицы понимается, как обычно, разложением

$$\exp A = E + A + \frac{1}{2!}A^2 + \ldots + \frac{1}{n!}A^n + \ldots$$

Если в однопараметрической непрерывной группе $g(\alpha) = \alpha$ со сложением чисел α в качестве группового умножения, то $I_\alpha = 1$, $g(0) = E$ и

$$g(\alpha) = I_\alpha \alpha = \alpha \tag{20}$$

вместо (19).

1.14 Вопросы и упражнения

1. Какой элемент в группе называется единичным?
2. Какой элемент в группе называется обратным данному?
3. Что такое закон умножения элементов в группе?
4. Что такое ассоциативность закона группового умножения?
5. Какая группа называется абелевой?
6. Доказать единственность единичного элемента.
7. Доказать единственность обратного элемента.
8. Доказать, что $(g^{-1})^{-1} = g$.
9. Доказать, что $(g_1 g_2)^{-1} = g_2^{-1} g_1^{-1}$.
10. Приведите примеры групп.
11. Какие операции образуют группу C_{3v}?
12. Составить таблицу умножения для группы C_{3v}.
13. Что такое левый (правый) сдвиг по группе?
14. Что такое подгруппа?
15. Какие подгруппы содержатся в группе C_{3v}?

16. Что такое порядок элемента?

17. Какая подгруппа называется циклической?

18. Является ли циклическая подгруппа абелевой?

19. Какие элементы группы называются образующими (генераторами)?

20. Какие соотношения называются определяющими?

21. Укажите генераторы и определяющие соотношения группы C_{3v}.

22. Дайте определение левых (правых) смежных классов

23. Что называется индексом подгруппы в группе?

24. Сколько элементов в смежном классе?

25. Докажите, что смежные классы не имеют общих элементов.

26. Образуют ли элементы смежного класса группу?

27. Как записывается разложение группы G на смежные классы по подгруппе H?

28. Покажите, что в качестве представителя смежного класса можно брать любой его элемент.

29. Найти смежные классы (левые и правые) группы C_{3v} по подгруппам C_3 и $\mathrm{C}_s^{(i)}$.

30. Каково соотношение между порядками группы и её подгруппы?

31. Какой элемент называется сопряжённым данному?

32. Докажите, что свойство сопряжённости является взаимным и транзитивным.

33. Какие элементы образуют класс?

34. Что такое порядок класса?

35. Покажите, что порядки элементов одного класса совпадают.

36. Найдите классы в группе C_{3v}.

37. Какая группа называется подобной данной?

38. Какая подгруппа называется инвариантной?

39. Назовите инвариантные подгруппы группы C_{3v}.

40. Что такое фактор-группа группы G по инвариантной подгруппе?

41. Каковы элементы фактор-группы?

42. Что играет роль единичного элемента фактор-группы?

43. Назовите элементы фактор-группы $\mathrm{C}_{3v}/\mathrm{C}_3$.

44. Какая группа G' называется гомоморфной группе G ?

45. Покажите, что при $G \to G'$ элементу $E \in G$ соответствует $E' \in G'$.

46. Покажите, что при $G \to G'$ элементу $g^{-1} \in G$ соответствует $(g')^{-1} \in G'$.

47. Совокупность каких элементов называют ядром гомоморфизма?

48. Покажите, что ядро гомоморфизма H образует нормальный делитель группы G.

49. Покажите, что всем элементам смежного класса $g_jH \in G$ соответсвует в группе G' один и тот же элемент g'_j.

50. Покажите, что разным смежным классам группы G по H (ядро гомоморфизма) соответствуют разные элементы G'.

51. Какие группы называются изоморфными?

52. Если $G \to G'$, то каково соотношение между группами G/H и G' (H — ядро гомоморфизма)?

53. Можно ли назвать изоморфными подгруппы $\mathrm{C}_s^{(i)}$ и C_{3v}?

54. Можно ли назвать гомоморфной группу $\mathrm{C}_s^{(i)}$ группе C_{3v}?

55. Можно ли назвать группу C_3 гомоморфной группе C_{3v}?

56. Изоморфны ли подгруппы C_3 и $\mathrm{C}_s^{(i)}$ в группеC_{3v}?

57. Докажите, что, если $G = H \cdot Q$ ($H \subset G$, $Q \subset G$), то подгруппы H и Q не имеют общих элементов, кроме единичного.

58. В каком случае произведение $G = H \cdot Q$ называется полупрямым?

59. В каком случае произведение $G = H \cdot Q$ называется прямым?

60. Какая из двух записей верна: C_{3v}=$\mathrm{C}_3\times$ $\mathrm{C}_s^{(i)}$ или C_{3v}=$\mathrm{C}_3\wedge\mathrm{C}_s^{(i)}$ и почему?

61. Показать, что при $G = H \times Q$ элементы $h \in H$, $q \in Q$ коммутируют: $hq = qh$.

62. Показать, что при $G = H \times Q$ перемножение классов групп H и Q даёт некоторый класс группы G.

63. Каково соотношение между порядками классов групп H, Q и группы $G = H \times Q$?

64. Какая группа называется непрерывной?

65. Какая группа Ли называется компактной?

66. Определите число вещественных парметров группы $GL(n)$.

67. Компактна ли группа $GL(n)$?

68. Покажите, что группа $SL(n)$ $r = 2n^2$-парвметрическая?

69. Покажите, что число вещественных параметров r в группах $U(n)$ и $SU(n)$ равно n^2 и $n^2 - 1$ сооветственно.

70. Покажите, что число вещественных параметров в группах $O(n)$ и $O^+(n)$ равно $\frac{n(n-1)}{2}$.

71. Какие из групп $GL(n), SL(n), U(n), SU(n), O(n) O^+(n)$ являются компактными и почему?

72. Какие значения параметров $\{\alpha\}$ соответствуют окрестности единичного элемента?

73. Определение генераторов непрерывной группы.

74. Как выражается произвольный элемент группы линейных преобразований через ее инфинитезимальные операторы?

75. Опишите евклидову группу $\mathbf{E}_3$.

76. Общий элемент евклидовой группы.

77. Закон умножения элементов евклидовой групы.

78. Классы взаимно сопряженных элементов евклидовой группы.

79. Докажите инвариантность подгруппы трансляций в евклидовой группе.

80. Найдите инфинитезимальные операторы группы пространственных трансляций.

2 Представления групп

2.1 Определение представления группы

Группа линейных операторов $\widehat{D}(g)$ в векторном пространстве L_n, гомоморфная группе G, называется её представлением. Пространство L_n называется пространством представления, размерность n пространства L_n — размерностью представления. Любой базис в пространстве L_n называется базисом представления. В силу гомоморфизма

$$\widehat{D}(g_i g_j) = \widehat{D}(g_i)\widehat{D}(g_j); \qquad g_i g_j \in G. \tag{21}$$

При фиксированном базисе e_i $(i = 1, 2, \ldots n)$ в пространстве представления L_n оператор $\widehat{D}(g)$ определяется своей матрицей $D(g)$ с элементами $D_{ji}(g)$:

$$\widehat{D}(g)e_i = \sum_{j=1}^{n} D_{ji}(g)e_j, \qquad D_{ji}(g) = (e_j, \widehat{D}(g)e_i).$$

Оператор $\widehat{D}(g)$ переводит произвольный вектор с компонентами x_i

$$x = \sum_{i=1}^{n} x_i e_i$$

в пространстве L_n в вектор

$$x' = \widehat{D}(g)x = \sum_{i=1}^{n} x_i \widehat{D}(g)e_i = \sum_{i,i'=1}^{n} x_i D_{i'i}(g)e_{i'} = \sum_{i'=1}^{n} x'_{i'} e_{i'}$$

с компонентами

$$x'_i = \sum_{i'=1}^{n} D_{ii'}(g)x_{i'},$$

т. е. в вектор, лежащий также в пространстве L_n.

Соотношению (21) для операторов $\widehat{D}(g)$ соответствует аналогичное соотношение для матриц $D(g)$:

$$D(g_i g_j) = D(g_i)D(g_j).$$

Множество матриц $D(g)$ $(g \in G)$ также образует группу, гомоморфную группе G, и реализует её матричное представление.

2.2 Эквивалентные представления

Пусть $\widehat{A}$ — неособенный, т. е. имеющий обратный, оператор в L_n. Операторы

$$\widehat{D}'(g) = \widehat{A}^{-1}\widehat{D}(g)\widehat{A} \qquad (g \in G) \tag{22}$$

также образуют представление группы G, называемое эквивалентным представлению операторами $\widehat{D}(g)$,так как

$$\widehat{D}'(g_2g_1) = \widehat{A}^{-1}\widehat{D}(g_2)\widehat{D}(g_1)\widehat{A} = \widehat{A}^{-1}\widehat{D}(g_2)\widehat{A}\widehat{A}^{-1}\widehat{D}(g_1)\widehat{A} = \widehat{D}'(g_2)\widehat{D}'(g_1).$$

Соотношение (22) можно переписать в виде

$$\widehat{D}(g) = \widehat{A}\widehat{D}'(g)\widehat{A}^{-1} = (\widehat{A}^{-1})^{-1}\widehat{D}'(g)\widehat{A}^{-1},$$

что означает взаимность свойства эквивалентности. Свойство эквивалентности транзитивно: два представления $\widehat{D}^{(1)}(g)$, $\widehat{D}^{(2)}(g)$ группы G, эквивалентные третьему $\widehat{D}(g)$, т.е.

$$\widehat{D}^{(1)}(g) = \widehat{A}_1^{-1}D(g)\widehat{A}_1, \qquad \widehat{D}^{(2)}(g) = \widehat{A}_2^{-1}\widehat{D}(g)\widehat{A}_2,$$

эквивалентны между собой:

$$\widehat{D}^{(2)}g = (\widehat{A}_1^{-1}\widehat{A}_2)^{-1}\widehat{D}^{(1)}(g)(\widehat{A}_1^{-1}\widehat{A}_2).$$

В базисе e_i $(i = 1, 2, \ldots n)$ оператору $\widehat{A}$ соответсвует матрица A с элементами A_{ji}:

$$\widehat{A}e_i = \sum_{j=1}^{n} A_{ji}e_j, \tag{23}$$

а представлению операторами $\widehat{D}'(g)$ (22) — матричное представление матрицами

$$D'(g) = A^{-1}D(g)A,$$

эквивалентное представлению матрицами $D(g)$. Для матричных представлений так же, как и для операторных, свойство эквивалентности является взаимным и транзитивным.

Соотношения (23) можно рассматривать как переход к новому базису $e'_i = \widehat{A}e_i$ в пространстве L_n. Если $\widehat{A}$ — унитарный оператор $(\widehat{A}^{+} = \widehat{A}^{-1})$, то матрицы $D'(g) = A^{-1}D(g)A$ соответствуют тем же операторам $\widehat{D}(g)$, но в новом базисе e'_i.

Если известно некоторое представление группы, то можно построить бесчисленное множество эквивалентных ему, используя всевозможные неособенные операторы $\widehat{A}$ (матрицы A). Среди множества эквивалентных представлений следует выбрать в каждом случае наиболее удобное для приложений.

2.3 Унитарные представления. Точные представления. Единичное представление

Если все операторы представления $\widehat{D}(g)$ (матрицы $D(g)$) унитарны, представление называется унитарным. Можно показать, что любое представление конечной группы эквивалентно унитарному (это верно и для ряда бесконечных и непрерывных компактных групп). В дальнейшем мы будем иметь дело только с группами, представления которых эквивалентны унитарным.

Если гомоморфизм $g \to D(g)$ оказывается изоморфизмом $g \leftrightarrow D(g)$, представление называется точным.

Для каждой группы можно указать тривиальное одномерное представление, в котором каждому элементу группы сопоставляется единица. Оно называется тождественным или единичным. Если элементами группы G являются линейные преобразования, то матрицы этих преобразований дают одно из представлений (точное) группы G.

Пример.

Введём в трёхмерном вещественном пространстве L_3 ортонормированный базис: e_x, e_y, e_z. Элементы группы C_{3v} можно интерпретировать как совокупность ортогональных преобразований в L_3 (см. рис. 2). Операторы (матрицы) этих преобразований образуют группу C_{3v} и одновременно задают одно из её представлений (точных). Оно называется векторным:

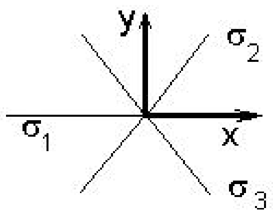


Рис. 2. Элементы симметрии группы C_{3v}.

$$\widehat{C}_{3z} e_x = -\frac{1}{2} e_x + \frac{\sqrt{3}}{2} e_y, \qquad \widehat{\sigma}_1 e_x = e_x,$$
$$\widehat{C}_{3z} e_y = -\frac{\sqrt{3}}{2} e_x - \frac{1}{2} e_y, \qquad \widehat{\sigma}_1 e_y = -e_y,$$
$$\widehat{C}_{3z} e_x = e_z, \qquad \widehat{\sigma}_1 e_z = e_z.$$

В выбранном базисе операторам $\widehat{E}$, $\widehat{C}_{3z}$, $\widehat{\sigma}_1$ соответствуют матрицы ($a = 1/2$, $b = \sqrt{3}/2$)

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad C_{3z} = \begin{pmatrix} -a & -b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \qquad (24)$$

Таким же способом или на основании законов группового умножения находим

$$C_{3z}^2 = \begin{pmatrix} -a & b & 0 \\ -b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_2 = \begin{pmatrix} -a & b & 0 \\ b & a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_3 = \begin{pmatrix} -a & -b & 0 \\ -b & a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \qquad (24a)$$

Матрицы (24), (24a) образуют точное представление группы C_{3v}.

2.4 Приводимые и неприводимые представления

Представление операторами $\widehat{D}(g)$ (матрицами $D(g)$) называется неприводимым (приводимым), если в пространстве этого представления L_n нельзя (можно) выделить подпространство L_k меньшей размерности ($k < n$), инвариантное относительно всех операторов $\widehat{D}(g)$.

Пусть L_n — пространство приводимого представления, а L_k — подпространство в L_n, инвариантное относительно операторов $\widehat{D}(g)$. Обозначим через L_{n-k} ортогональное дополнение к L_k в L_n ($L_n = L_k + L_{n-k}$). Любой вектор $x \in L_k$ ортогонален любому вектору $y \in L_{n-k}$: $(x, y) = 0$. Так как $\widehat{D}(g)x \in L_k$, то $(\widehat{D}(g)x, y) = 0$. Для унитарных операторов $\widehat{D}^{+}(g) = \widehat{D}^{-1}(g) = \widehat{D}(g^{-1})$ (в любом представлении обратному элементу соответствует обратный оператор). Следовательно,

$$(\widehat{D}(g)x, y) = (x, \widehat{D}^{+}(g), y) = (x, \widehat{D}(g^{-1})y) = 0,$$

где g^{-1} — пробегает всю группу G, когда g пробегает всю группу, что означает инвариантность подпространства L_{n-k} относительно операторов $\widehat{D}(g)$. Если пространства L_k и L_{n-k} приводимы, разобьём их также на инвариантные подпространства ещё меньшей размерности и продолжим этот процесс до тех пор, пока все ортогональные друг другу подпространства $L_{n_i}^{(i)}$, входящие в состав L_n, не окажутся неприводимыми:

$$L_n = \sum_{i=1}^{l} L_{n_i}^{(i)}, \qquad \sum_{i=1}^{l} n_i = n.$$

Введём в каждом из подпространств $L_{n_i}^{(i)}$ ортонормированный базис

$$e_{ij}; \qquad j = 1, 2, \dots n_i, \quad i = 1, 2, \dots l. \tag{25}$$

Совокупность ортов e_{ij} образует ортонормированный базис в L_n:

$$(e_{ij}, e_{i'j'}) = \delta_{jj'}\delta_{ii'}.$$

Очевидно,

$$\widehat{D}(g)e_{ij} = \sum_{j'=1}^{n_i} D_{j'j}^{(i)}(g)\ e_{ij'},$$

где $D^{(i)}(g)$ — матрицы неприводимого представления (НП) группы G размерности n_i. Матрица оператора $\widehat{D}(g)$ в базисе (25) в пространстве L_n

$$D_{ij,i'j'} = (e_{ij}, \widehat{D}(g)e_{i'j'}) = D_{jj'}^{(i)}(g)\ \delta_{ii'} \tag{26}$$

имеет квазидиагональную форму с матрицами $D^{(i)}(g)$ в качестве диагональных блоков

$$\begin{pmatrix} D^{(1)}(g) & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & D^{(2)}(g) & \ldots & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & \ldots & D^{(l)}(g) \end{pmatrix}. \tag{26a}$$

Представление $D(g)$ называют прямой суммой НП $D^{(i)}(g)$ и условно записывают это в виде

$$D(g) = \sum_{i=1}^{l} D^{(i)}(g).$$

В пространстве L_n может быть задан сначала некоторый произвольный ортонормированный базис e'_m, в котором матрицы $D'(g)$ операторов представления $\widehat{D}(g)$ являются унитарными матрицами общего вида. При переходе к новому базису (25)

$$e_{ij} = \sum_m U_{m,ij} e'_m$$

получается представление $D(g) = U^{-1} D'(g) U$ с матрицами, имеющими квазидиагональную форму (26). Матрицы (24), (24a) представления группы C_{3v} имеют квазидиагональную форму, свидетельствующую о существовании в пространстве этого представления L_3 двух инвариантных подпространств размерности 2 и 1. В одномерном пространстве (орт e_z) реализуется единичное НП группы C_{3v}.

2.5 Леммы Шура

Матрицы НП группы обладают целым рядом замечательных свойств, которые могут быть установлены с помощью вспомогательных теорем — лемм Шура. Дадим формулировки этих лемм без доказательств, которые можно найти во многих учебных пособиях (см., например [8]).

Первая лемма Шура. Матрица A, коммутирующая со всеми матрицами НП $D(g)$

$$D(g)A = AD(g), \qquad g \in G \tag{27}$$

кратна единичной $A = \lambda E$.

Вторая лемма Шура. Пусть матрицы $D^{(\alpha)}(g)$ и $D^{(\beta)}(g)$ образуют неэквивалентные НП группы G размерностей n_α и n_β соответственно. Матрица P с n_α строками и n_β столбцами, удовлетворяющая соотношению

$$D^{(\alpha)}(g)P = PD^{(\beta)}(g), \qquad g \in G, \tag{27a}$$

есть нулевая матрица ($P = 0$).

2.6 Критерий неприводимости представления

Если представление $D(g)$ приводимо, то найдутся матрицы, отличные от λE и коммутирующие со всеми матрицами $D(g)$. Действительно, например, с матрицами представления (26a) коммутируют матрицы

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 E^{(1)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 E^{(2)} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_l E^{(l)} \end{pmatrix}$$

с произвольными числами $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l$. Поэтому на основании первой леммы Шура можно сформулировать критерий неприводимости представления следующим образом: представление неприводимо, если не существует матрицы, отличной от кратной единичной, коммутирующей со всеми матрицами представления.

2.7 Соотношения ортогональности для матричных элементов неприводимых представлений

Пусть $D^{(\alpha)}(g)$ и $D^{(\beta)}(g)$ — два неэквивалентных НП группы G с размерностями n_α и n_β. Используя операцию суммирования по всем элементам группы, можно построить матрицы, удовлетворяющие условиям лемм Шура. Например, образуем матрицу

$$P = \sum_{g' \in G} D^{(\alpha)}(g') M D^{(\beta)}(g'^{-1}),$$

где P и M — матрицы с n_α строками и n_β столбцами, причём в остальном матрица M произвольная. Матрица P удовлетворяет соотношению (27a):

$$D^{(\alpha)}(g)P = \sum_{g' \in G} D^{\alpha}(gg') M D^{(\beta)}(g'^{-1}g^{-1}g) =$$
$$= \sum_{g'' \in G} D^{\alpha}(g'') M D^{(\beta)}(g''^{-1}) D^{(\beta)}(g) = P D^{(\beta)}(g).$$

По второй лемме Шура $P = 0$. Выберем в качестве M матрицу $M^{(km)}$ с элементами

$$(M^{(km)})_{ij} = \delta_{ki}\delta_{mj}. \tag{28}$$

Равенство нулю любого (например, il) элемента матрицы P приводит к соотношениям

$$\sum_{g \in G} D^{(\alpha)}_{ik}(g) D^{(\beta)}_{ml}(g^{-1}) = 0. \tag{29}$$

Аналогично доказывается, что матрицы

$$A = \sum_{g \in G} D^{(\alpha)}(g) M D^{(\alpha)}(g^{-1}),$$

где M — произвольные матрицы $n_\alpha \times n_\alpha$, коммутируют со всеми матрицами НП $D^{(\alpha)}(g)$. По первой лемме Шура $A = \lambda(M) E^{(n_\alpha)}$. Выбрав $M = M^{(km)}$ (28), получаем для il-го элемента этого матричного соотношения

$$\sum_{g \in G} D_{ik}^{(\alpha)}(g) D_{ml}^{(\alpha)}(g^{-1}) = \lambda(M^{km}) \delta_{il}. \tag{30}$$

Множитель $\lambda(M^{(km)})$ определим, положив в этом соотношении $l = i$ и просуммировав по i от 1 до n_α:

$$\lambda(M^{(km)}) = \frac{n_G}{n_\alpha}\, \delta_{km}.$$

Объединяя соотношения (29) и (30), получаем окончательно соотношения ортогональности для матричных элементов НП в общем виде и для унитарных НП $(D_{ml}^{(\beta)}(g^{-1}) = (D_{lm}^{(\beta)}(g))^*)$

$$\sum_{g \in G} D_{ik}^{(\alpha)}(g)(D_{ml}^{(\beta)}(g^{-1})) = \frac{n_G}{n_\alpha} \delta_{il} \delta_{km} \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_{g \in G} D_{ik}^{(\alpha)}(g)(D_{lm}^{(\beta)}(g))^* = \frac{n_G}{n_\alpha} \delta_{il} \delta_{km} \delta_{\alpha\beta} \tag{31}$$

2.8 Характеры представлений и их свойства

Характером $\chi(g)$ элемента $g \in G$ в представлении $D(g)$ называется сумма диагональных элементов (след) матрицы $D(g)$:

$$\chi(g) = \sum_i D_{ii}(g) = Sp(D(g)).$$

Совокупность чисел $\chi(g)$ для всех элементов группы называется характером представления $D(g)$.

Характеры представлений обладают следующими свойствами:

1. Характеры эквивалентных представлений равны

$$\chi'(g) = Sp(D'(g)) = Sp(A^{-1} D(g) A) = Sp(D(g)) = \chi(g).$$

2. Сопряжённые элементы имеют одинаковые характеры

$$\chi(g_i g g_i^{-1}) = Sp(D(g_i) D(g) D^{-1}(g_i)) = Sp(D(g)) = \chi(g).$$

3. Взаимно обратным элементам соответствуют комплексно сопряжённые характеры

$$\chi(g^{-1}) = Sp(D^{-1}(g)) = Sp(D^{+}(g)) = Sp(D^{*}(g)) = \chi^{*}(g).$$

4. Характер единичного элемент равен размерности представления

$$\chi^{(\alpha)}(E) = n_\alpha.$$

5. Полагая в выражении (31) $k = l$ и $m = l$ и суммируя по i и l, получаем соотношения ортогональности для характеров НП:

$$\sum_{g \in G} \chi^{(\alpha)}(g)(\chi^{(\beta)}(g))^* = n_G \delta_{\alpha\beta}. \tag{32}$$

Так как характеры элементов одного класса равны, то соотношение (32) можно записать в виде

$$\sum_{s=1}^{k_G} n_s \chi_s^{(\alpha)} (\chi_s^{(\beta)})^* = n_G \delta_{\alpha\beta}, \tag{33}$$

где n_s — порядок класса s, а суммирование проводится по всем k_G классам группы G.

6. Пусть $\chi(g)$ — характер приводимого представления $D(g)$, записанного в базисе, в котором матрицы имеют квазидиагональный вид (26) с матрицами НП $D^{(\alpha)}(g)$ на диагонали. Очевидно, что

$$\chi(g) = \sum_{\alpha} r_\alpha \chi^{(\alpha)}(g), \tag{34}$$

где r_α — число вхождений НП $D^{(\alpha)}(g)$ в приводимое представление $D(g)$. Используя соотношения ортогональности (32) и (33), получаем для чисел r_α из выражения (34)

$$r_\alpha = \frac{1}{n_G} \sum_{g \in G} \chi(g)(\chi^{(\alpha)}(g))^* = \frac{1}{n_G} \sum_{s} n_s \chi_s (\chi_s^{(\alpha)})^*. \tag{35}$$

7. Для представления группы G с характером (34) вычислим

$$\sum_{g \in G} |\chi(g)|^2 = \sum_{\alpha,\beta,g \in G} r_\alpha r_\beta \chi^{(\alpha)}(g)(\chi^{(\beta)}(g))^* = n_G \sum_{\alpha} r_\alpha^2 \geq n_G. \tag{36}$$

Знак равенства имеет место в случае, когда отлично от нуля и равно единице лишь одно число r_α, т. е. когда представление $D(g)$ неприводимо и эквивалентно $D^\alpha(g)$. Соотношение (36) (при знаке равенства) даёт ещё один критерий неприводимости представления конечной группы с характером $\chi(g)$.

Верхние левые блоки 2x2 в матрицах (24), (24а) соответствуют представлению группы C_{3v}, которое согласно критерию (36) является неприводимым $(2^2 + 2 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot 0^2 = 6)$.

2.9 Регулярное представление

Пусть в пространстве некоторого многомерного представления групы G имеется такой единичный вектор e_E, что все n_G векторов

$$e_g = \widehat{D}(g) e_E, \qquad g \in G, \tag{37}$$

являются линейно независимыми. Векторы (37) образуют пространство L_{n_G} представления размерности n_G группы G, которое называется регулярным. Определим матрицы $R(g)$ этого представления в базисе (37):

$$\widehat{D}(g)e_{g'} = \widehat{D}(g)\widehat{D}(g')e_E = \widehat{D}(gg')e_E = e_{gg'} = \sum_{g''} R_{g''g'}(g)e_{g''};$$
$$R_{g''g'}(g) = \delta_{g'',gg'}.$$

Для характеров представления получаем

$$\chi(g) = \sum_{g''} R_{g''g''}(g) = \sum_{g''} \delta_{g'',gg''} = n_G\delta_{g,E},$$

т.е. характеры всех элементов регулярного представления, за исключением единичного, равны нулю, а характер единичного элемента $\chi(E) = n_G$. Согласно соотношению (35) НП $D^\alpha(g)$ (с характером $\chi^\alpha(g)$) входит в регулярное представление

$$r_\alpha = \frac{1}{n_G}\sum_{g\in G}\chi(g)(\chi^{(\alpha)}(g))^* = \frac{1}{n_G}n_G\chi^{(\alpha)}(E) = n_\alpha$$

раз, т.е. столько раз, какова его размерность.

Выберем в пространстве L_{n_G} симметризованный базис, орты которого преобразуются по НП группы G. В этом базисе матрицы регулярного представления имеют квазидиагональный вид с матрицами НП на диагонали, причём каждая матрица $D^{(\alpha)}(g)$ повторена столько раз, какова её размерность. Из подсчёта размерности регулярного представления и размерностей матриц, стоящих на диагонали, получаем

$$\sum_\alpha n_\alpha^2 = n_G, \tag{38}$$

т. е. сумма квадратов размерностей неэквивалентных НП группы равна её порядку. Более того, можно показать, что число ν_G неэквивалентных НП конечной группы равно числу k_G классов в группе ($\nu_G = k_G$).

В группе C_{3v} три класса, а, следовательно, число неэквивалентных НП равно 3. Ранее уже упоминалось о двух её НП – одномерном (единичном) и двумерном, прямая сумма которых и образует представление матрицами (24), (24a). Из соотношения (38) устанавливаем, что третье НП тоже одномерное. Его характеры просто определяются с помощью соотношений ортогональности: $\chi(E) = \chi(C_3) = 1$, $\chi(\sigma_i) = -1$.

2.10 Ограничение и индуцирование представлений.

2.10.1 Ограничение представления

Пусть $D^{(\alpha)}(g)$ — НП группы G порядка n_G. Совокупность матриц $D^{(\alpha)}(h)$, соответствующая элементам h ее подгруппы H (порядка n_H), образует представление подгруппы H. Это представление называется ограничением на подгруппу H представления $D^{(\alpha)}$ группы G ($D^{(\alpha)} \downarrow H$). Характеры ограничения на элементах подгруппы $H \subset G$ совпадают с характерами представления группы G.

Если известны характеры НП группы G и ее подгрупп H, то могут быть составлены так называемые корреляционные таблицы. В первом столбце таких таблиц перечисляются НП $D^{(\alpha)}$ группы G. Каждый следующий столбец относится к одной из возможных подгрупп $H \subset G$. В этих столбцах в каждой строке перечисляются НП $d^{(\beta)}$ группы H, содержащиеся в ограничении представления $D^{(\alpha)}$ группы G, с указанием чисел вхождений

$$r_\beta^{(\alpha)} = (n_H)^{-1} \sum_{h \in H} (\chi^{(\alpha)}(h))^* \chi^{(\beta)}(h). \tag{39}$$

2.10.2 Индуцированные представления

Разложим группу G на левые смежные классы по подгруппе H:

$$G = \sum_{j=1}^{t} g_j H, \quad g_1 = E, \quad t = \frac{n_G}{n_H}. \tag{40}$$

Пусть L — линейное векторное пространство, в котором действуют операторы $\hat{D}(g)$, осуществляющие представление группы G. В этом же пространстве реализуются и представления группы $H \subset G$.

Обозначим через $\mathbf{e}_{i1}^{(\beta)}$ базисные векторы подпространства $L^{(1)}$ НП $d^{(\beta)}(h)$ группы $H \subset G$:

$$\hat{D}(h)\ \mathbf{e}_{i1}^{(\beta)} = \sum_{i'=1}^{n_\beta} d_{i'i}^{(\beta)}(h)\ \mathbf{e}_{i'1}^{(\beta)}. \tag{41}$$

Чтобы отметить инвариантность пространства $L^{(1)}$ относительно операторов $\hat{D}(h)$, используют запись, которая не связана с определенным выбором базисных векторов в $L^{(1)}$:

$$\hat{D}(h)\ L^{(1)} = L^{(1)}.$$

Рассмотрим пространство, образованное $n_\beta t$ векторами

$$\mathbf{e}_{ij}^{(\beta)} = \hat{D}(g_j)\ \mathbf{e}_{i1}^{(\beta)}, \quad j = 1, 2, \ldots,\ t. \tag{42}$$

В дальнейшем предполагается, что все tn_β векторов $\mathbf{e}_{ij}^{(\beta)}$ линейно независимы.

Подпространство, определяемое векторами $\mathbf{e}_{ij}^{(\beta)}$ при фиксированном j, обозначим $L^{(j)}$. Операторы $\hat{D}(g_j)$ переводят пространство $L^{(1)}$ в пространство $L^{(j)}$:

$$\hat{D}(g_j)\ L^{(1)} = L^{(j)}.$$

Векторы (1.25) образуют пространство

$$L_n = \sum_{j=1}^{t} L^{(j)},$$

инвариантное относительно операторов $\hat{D}(g)$ $(g \in G)$. В пространстве L_n реализуется представление $D^{[\beta]}$ группы G, которое называется индуцированным с НП $d^{(\beta)}$ подгруппы H.

В группе G наряду с подгруппой H имеются подобные и изоморфные ей подгруппы

$$H^{(j)} = g_j H g_j^{-1}, \quad h \in H, \quad h^{(j)} = g_j h g_j^{-1} \in H^{(j)}.$$

Совершив правый сдвиг по группе с помощью элемента g_j^{-1} $(j = 1, 2, \ldots,\ t)$, перепишем разложение (1.23) следующим образом (заменив в нем индекс суммирования j на j''):

$$G = \sum_{j''=1}^{t} g_{j''} H g_j^{-1} = \sum_{j''=1}^{t} g_{j''} g_j^{-1}\ H^{(j)}. \tag{43}$$

Соотношение (1.26) представляет собой разложение группы на левые смежные классы по подгруппе $H^{(j)}$ с элементами $g_{j''} g_j^{-1}$ в качестве представителей смежных классов. Одним из слагаемых в этом разложении является сама группа $H^{(j)}$ (при $j'' = j$).

Разложение (1.26) и соотношение (1.25) позволяют написать выражение для элементов матрицы индуцированного представления (ИП), соответствующей оператору $\hat{D}(g)$ $(g \in G)$ в базисе $\mathbf{e}_{ij}^{(\beta)}$. Двойная нумерация базисных векторов отражает блочную структуру матриц ИП. Каждый блок представляет собой квадратную матрицу, элементы которой нумеруются первым индексом базисного вектора $i = 1, 2, \ldots,\ n_\beta$. Второй же его индекс j, совпадающий с индексом подпространства $L^{(j)}$, нумерует блоки в строках и столбцах блочной матрицы оператора $\hat{D}(g)$.

Пусть g — произвольный элемент группы G. Чтобы определить, как преобразуются орты подпространства $L^{(j)}$ под действием оператора $\hat{D}(g)$, обратимся к разложению (1.26). Элемент $g \in G$ входит в один из смежных классов этого разложения, например $g \in g_{j''} g_j^{-1} H^{(j)} = g_{j''} H g_j^{-1}$, т.е.

$$g = g_{j''} h g_j^{-1}, \quad h = g_{j''}^{-1} g g_j. \tag{44}$$

Отметим, что при фиксированных элементе g и индексе j однозначно определяется как элемент $g_{j''}$, так и элемент $h \in H$ в (1.27).

С помощью (1.24) и (1.25) находим

$$\hat{D}(g)\ \mathbf{e}_{ij}^{(\beta)} = \hat{D}(g_{j''})\ \hat{D}(h)\ \hat{D}(g_j^{-1})\ \mathbf{e}_{ij}^{(\beta)} = \sum_{i'} d_{i'i}^{(\beta)}(h)\ \mathbf{e}_{i'j''}^{(\beta)}. \tag{45}$$

Перепишем (1.28) в виде

$$\hat{D}(g)\ \mathbf{e}_{ij}^{(\beta)} = \sum_{j'i'} D^{[\beta]}_{i'j',ij}(g)\ \mathbf{e}_{i'j'}^{(\beta)},$$

где

$$D^{[\beta]}_{i'j',ij}(g) = d^{(\beta)}_{i'i}(g_{j''}^{-1} g g_j)\ \delta_{j'j''} \tag{46}$$

— элементы матрицы представления группы G, индуцированного с НП $d^{(\beta)}$ подгруппы H $(d^{(\beta)}(h) \uparrow G \equiv D^{[\beta]}(g))$.

2.10.3 Характеры индуцированного представления

Любой вектор подпространства $L^{(j)}$ переводится оператором $\hat{D}(g)$ $(g = g_{j''} h g_j^{-1})$ в вектор подпространства $L^{(j'')}$:

$$\hat{D}(g)\ L^{(j)} = L^{(j'')}.$$

Поэтому в j-м столбце блоков матрицы $D^{[\beta]}(g)$ отличен от нуля лишь один блок — j''-й и он совпадает с матрицей $d^{(\beta)}(h) = d^{(\beta)}(g_{j''}^{-1} g g_j)$. Этот отличный от нуля блок будет диагональным в том случае, если $j'' = j$, т.е. если $g \in H^{(j)}$, или, что то же самое, если $g_j^{-1} g g_j \in H$.

Сумма диагональных элементов диагонального блока в j-м столбце равна

$$\widetilde{\chi}_j^{[\beta]}(g) = \begin{cases} 0, & \text{если } g_j^{-1} g g_j \notin H; \\ \chi^{(\beta)}(h), & \text{если } g_j^{-1} g g_j \in H. \end{cases} \tag{47}$$

Поэтому для характера ИП получаем

$$\chi^{[\beta]}(g) = \sum_{j=1}^{t} \widetilde{\chi}_j^{[\beta]}(g). \tag{48}$$

По этой формуле можно вычислить все характеры ИП. Ее, однако, можно преобразовать и в другую.

Обозначим через n_S число элементов в классе S группы G. Аналогично обозначим через n_s порядок класса s ее подгруппы H. В классе S группы G класс s ее подгруппы H либо не содержится, либо содержится целиком (один раз).

Среди n_G элементов $\tilde{g}^{-1} g \tilde{g}$ ($\tilde{g} \in G$ пробегает всю группу) каждый элемент класса S встречается n_G/n_S раз, т.е. имеется n_G/n_S одинаковых наборов элементов класса S. В каждом из них либо имеется n_s элементов класса s группы H, либо их нет совсем. Поэтому среди n_G элементов $\tilde{g}^{-1} g \tilde{g}$ либо имеется $(n_G/n_S) n_s$ элементов класса s (при $s \subset S$), либо их нет совсем (при $s \not\subset S$).

Если $g_j^{-1} g g_j = h \in H$, то и

$$(g_j\tilde{h})^{-1} g \ (g_j\tilde{h}) = \tilde{h}^{-1} g_j^{-1} g g_j \tilde{h} \in H.$$

Каждый из n_H элементов смежного класса $g_j H$ приводит к появлению в совокупности $\tilde{g}^{-1} g \tilde{g}$ элемента класса s, если $s \subset S$. Поэтому среди $t = n_G/n_H$ элементов $g_j^{-1} g g_j$ $(j = 1, 2, \ldots, \ t)$ число элементов класса s равно

$$\begin{aligned} (n_G/n_H) \cdot (n_s/n_S), &\quad \text{если } s \subset S; \\ 0, &\quad \text{если } s \not\subset S. \end{aligned}$$

С учетом сказанного формула (1.31) преобразуется в следующую:

$$\chi_S^{[\beta]} = \frac{n_G}{n_H n_S} \sum_{s \in S} n_s \chi_s^{(\beta)}, \tag{49}$$

где $\chi_s^{(\beta)}$ и $\chi_S^{[\beta]}$ обозначают характеры элементов класса s группы H и класса S группы G соответственно, а суммирование проводится лишь по классам s группы H, содержащимся в классе S группы G.

Регулярное представление группы индуцированно единичным (тождественным) представлением ее тривиальной подгруппы первого порядка, состоящей из единичного элемента. В регулярном представлении группы каждое ее НП содержится столько раз, какова его размерность.

2.10.4 Теорема взаимности Фробениуса

ИП чаще всего является приводимым. Напишем его разложение по НП $D^{(\alpha)}(g)$ группы G:

$$D^{[\beta]}(g) = \sum_\alpha r_\alpha^{[\beta]} \ D^{(\alpha)}(g).$$

Число $r_\alpha^{[\beta]}$ вхождений представления $D^{(\alpha)}(g)$ в представление $D^{[\beta]}(g)$ равно

$$r_\alpha^{[\beta]} = n_G^{-1} \sum_{g \in G} (\chi^{(\alpha)}(g))^* \ \chi^{[\beta]}(g).$$

Подставим $\chi^{[\beta]}(g)$ в виде (1.31) и учтем, что $\widetilde{\chi}_j^{[\beta]}(g)$ отлично от нуля лишь на элементах $g = g_j h g_j^{-1} \in H^{(j)}$ (см. 1.30):

$$\begin{aligned} r_\alpha^{[\beta]} &= n_G^{-1} \sum_{j=1}^{t} \sum_{g \in H^{(j)}} (\chi^{(\alpha)}(g))^* \ \chi^{(\beta)}(g_j^{-1} g g_j) = \\ &= n_G^{-1} \sum_j \sum_{g \in G} (\chi^{(\alpha)}(g_j h g_j^{-1}))^* \ \chi^{[\beta]}(h). \end{aligned}$$

Так как характеры сопряженных элементов равны, отдельные слагаемые суммы по j фактически не зависят от этого значка, а число членов этой суммы $t = n_G/n_H$. Поэтому

$$r_\alpha^{[\beta]} = n_G^{-1} \cdot \frac{n_G}{n_H} \sum_{h \in H} (\chi^{(\alpha)}(h))^* \ \chi^{(\beta)}(h) = r_\beta^{(\alpha)}.$$

Число $r_\beta^{(\alpha)}$ — то же, что и в (1.22). Это же выражение для $r_\alpha^{[\beta]}$ получится, разумеется, и при использовании формулы (1.32) для характера ИП.

Полученный результат носит название теоремы взаимности Фробениуса: представление $D^{[\beta]}$ группы G, индуцированное НП $d^{(\beta)}$ ее подгруппы H, столько раз ($r_\alpha^{[\beta]}$) содержит НП $D^{(\alpha)}$ группы G, сколько раз ($r_\beta^{(\alpha)}$) ограничение представления $D^{(\alpha)}$ на подгруппу H содержит ее НП $d^{(\beta)}$. Теорема Фробениуса позволяет определить состав (числа $r_\alpha^{[\beta]}$) ИП по характерам НП группы и ее подгруппы.

2.11 Построение симметризованного базиса

Пусть орты e'_j пространства L образуют базис некоторого приводимого представления $\widehat{D}(g)$ размерности n_L группы G.

$$\widehat{D}(g) e'_j = \sum_{j'=1}^{n_L} D_{j'j}(g) e'_{j'}.$$

По его характерам $\chi(g)$ можно определить, сколько раз содержится в нём каждое НП $D^{(\alpha)}(g)$ группы G (35). Построение симметризованного базиса, т.е. линейных комбинаций ортов e'_j, преобразующихся по НП , можно осуществить с помощью операторов

$$\widehat{P}_{ij}^{(\alpha)} = \frac{n_\alpha}{n_G} \sum_{g \in G} (D_{ij}^{(\alpha)}(g))^* \widehat{D}(g). \tag{50}$$

Подействуем этим оператором на орт $e_{j'}^{(\beta)}$ пространства НП $D^{(\beta)}(g)$ группы G и воспользуемся соотношением ортогональности (31):

$$\widehat{P}_{ij}^{(\alpha)} e_{j'}^{(\beta)} = \frac{n_\alpha}{n_G} \sum_{g \in G} (D_{ij}^{(\alpha)}(g))^* \sum_{j''} D_{j''j'}^{(\beta)}(g) e_{j''}^{(\beta)} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{jj'} e_i^{(\alpha)}.$$

Следовательно, при действии оператора $\widehat{P}_{ij}^{(\alpha)}$ на орт $e'_{j'}$

$$\widehat{P}_{ij}^{(\alpha)} e'_{j'} = \frac{n_\alpha}{n_G} \sum_{g \in G} \sum_{j''=1}^{n_L} (D_{ij}^{(\alpha)}(g))^* D_{j''j'}(g) e'_{j''}$$

получится либо ноль, либо вектор, пропорциональный $e_i^{(\alpha)}$.

Если представление α содержится в $D(g)$ $r_\alpha > 1$ раз, то из ортов $e'_{j'}$, ($j' = 1, 2, \ldots n_L$) можно составить r_α независимых наборов векторов, преобразующихся по представлению α. Чтобы получить их все, можно действовать следующим образом.

Применим оператор $\widehat{P}_{11}^{(\alpha)}$ поочерёдно ко всем ортам e'_j. Каждый раз при получении ненулевого результата проверим, является ли вновь полученный вектор линейно независимым от ранее построенных первых ортов представления α. Если этот вектор линейно выражается через них, то действуем оператором $\widehat{P}_{11}^{\alpha}$ на следующий орт из исходного базиса. В противном случае ортогонализуем его к ранее найденным и нормируем на единицу. Эту процедуру продолжаем до тех пор, пока не получим все r_α первых векторов $e_{1\mu}^{(\alpha)}$ ($\mu = 1, 2, \ldots r_\alpha$) представления α. По построению они образуют ортонормированную систему $(e_{1\mu}^{(\alpha)}, e_{1\mu'}^{(\alpha)}) = \delta_{\mu\mu'}$ ($\mu, \mu' = 1, 2, \ldots r_\alpha$).

Далее достраиваем к первым ортам остальные с помощью операторов $\widehat{P}_{i1}^{(\alpha)}$:

$$e_{i\mu}^{(\alpha)} = \widehat{P}_{i1}^{(\alpha)} e_{1\mu}^{(\alpha)}, \quad i = 1, 2, \ldots n_\alpha, \quad \mu = 1, 2, \ldots r_\alpha.$$

Выполнив такое построение для всех НП α, входящих в представление $D(g)$, получим в пространстве L ортонормированную систему ортов

$$(e_{i\mu}^{(\alpha)}, e_{i'\mu'}^{(\alpha')}) = \delta_{\alpha\alpha'}\delta_{ii'}\delta_{\mu\mu'},$$

причём орты с фиксированными α и μ образуют в нём инвариантные относительно операторов $\widehat{D}(g)$ подпространства $L_\mu^{(\alpha)}$.

Оператор

$$\widehat{P}^{(\alpha)} = \sum_i \widehat{P}_{ii}^{(\alpha)} = \frac{n_\alpha}{n_G} \sum_{g \in G} (\chi^{(\alpha)}(g))^* \widehat{D}(g) \tag{51}$$

оставляет неизменным любой базисный вектор, преобразующийся по представлению α, и обращает в нуль все остальные:

$$\widehat{P}^{(\alpha)} e_{i\mu}^{(\beta)} = \delta_{\alpha\beta} e_{i\mu}^{(\alpha)}$$

т. е. является оператором проектирования на подпространство НП α. Если представление α входит $r_\alpha > 1$ раз, то с помощью оператора $\widehat{P}^{(\alpha)}$ можно выделить в пространстве L приводимое подпространство

$$L^{(\alpha)} = \sum_{\mu=1}^{r_\alpha} L_\mu^{(\alpha)}.$$

Дальнейшее разбиение подпространства $L^{(\alpha)}$ на неприводимые требует знания матриц НП $D^{(\alpha)}(g)$ и может быть проведено с помощью операторов $\widehat{P}_{ij}^{(\alpha)}$ (50).

2.12 Симметрия физической системы и законы сохранения физических величин

Волновые функции стационарных состояний квантовомеханической системы удовлетворяют уравнению Шрёдингера:

$$\widehat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}).$$

Для простоты рассматривается случай одной частицы, когда функция ψ зависит только от её координаты $\mathbf{r}$. При движении (вращении или отражении в плоскости) g всего пространства как целого точка $g^{-1}\mathbf{r}$ вместе с соответствующим значением функции $\psi(g^{-1}\mathbf{r})$ перейдёт в положение точки $\mathbf{r}$. В неподвижной системе координат функция $\psi(\mathbf{r})$ в результате движения пространства g преобразуется в функцию $\tilde{\psi}(\mathbf{r}) = \psi(g^{-1}\mathbf{r})$, а уравнение Шрёдингера примет вид

$$\widehat{H}(g^{-1}\mathbf{r})\psi(g^{-1}\mathbf{r}) = E\psi(g^{-1}\mathbf{r}).$$

Говорят, что g есть операция симметрии гамильтониана, если $\widehat{H}(g^{-1}\mathbf{r}) = \widehat{H}(\mathbf{r})$. Множество операций симметрии гамильтониана образует группу G. Каждой операции $g \in G$ сопоставим оператор $\widehat{D}(g)$, действующий в линейном пространстве функций $\psi(\mathbf{r})$:

$$\widehat{D}(g)\psi(\mathbf{r}) = \psi(g^{-1}\mathbf{r}).$$

Операторы $\widehat{D}(g)$ линейны, а соответствие $g \to \widehat{D}(g)$ сохраняется при групповом умножении:

$$\widehat{D}(g_2)\widehat{D}(g_1)\psi(\mathbf{r}) = \widehat{D}(g_2)\psi(g_1^{-1}\mathbf{r}) = \psi(g_1^{-1}g_2^{-1}\mathbf{r}) = \psi((g_2g_1)^{-1}\mathbf{r}).$$

Следовательно, операторы $\widehat{D}(g)$ образуют представление группы G. Если $g \in G$ — операция симметрии гамильтониана $\widehat{H}(\mathbf{r})$, то

$$\widehat{H}\widehat{D}(g)\psi(\mathbf{r}) = \widehat{H}(\mathbf{r})\psi(g^{-1}\mathbf{r}) = E\psi(g^{-1}\mathbf{r}) = \widehat{D}(g)E\psi(\mathbf{r}) = \widehat{D}(g)\widehat{H}\psi(\mathbf{r}).$$

Соотношение $\widehat{H}\widehat{D}(g)\psi = \widehat{D}(g)\widehat{H}\psi$ выполняется для любой собственной функции оператора $\widehat{H}$ и для любой их линейной комбинации, т. е. для любой функции в линейном пространстве L собственных функций гамильтониана $\widehat{H}$. Поэтому можно записать следующее операторное равенство:

$$\widehat{D}(g)\widehat{H} = \widehat{H}\widehat{D}(g), \qquad g \in G, \tag{52}$$

математически выражающее симметрию гамильтониана системы. Выполнение коммутационных соотношений (52) только для генераторов группы обеспечивает их выполнение для всех элементов группы. Это верно не только для конечных, но и для непрерывных групп. Действительно, пусть G $(g(\{\alpha\}) \in G)$

есть r-параметрическая непрерывная группа симметрии гамильтониана системы. Для ее представлений выполняются соотношения (52). Дифференцируя его по α_l $(l = 1, 2, ..., r)$ и полагая $\{\alpha\} = 0$, получаем

$$\widehat{A}_l \widehat{H} = \widehat{H} \widehat{A}_l, \tag{53}$$

где

$$\widehat{A}_l = \left.\frac{\partial \widehat{D}(g)}{\partial \alpha_l}\right|_{\{\alpha\}=0}, \qquad (l = 1, 2, ..., r)$$

— инфинитезимальные операторы представления $\widehat{D}(g(\alpha))$ группы G.

Так же как для элементов самой группы G (см. (18)), для операторов представления непрерывной группы $\widehat{D}(g)$ легко получить их выражение через инфинитезимаьные операторы представления $\widehat{A}_l$:

$$\widehat{D}(g) = \exp\left(\sum_l \widehat{A}_l \alpha_l\right). \tag{18a}$$

Вводя операторы $\widehat{B}_l = i\widehat{A}_l$, которые также коммутируют с $\widehat{H}$, убедимся, что эти операторы эрмитовы, если представление $\widehat{D}(g)$ — унитарно. Для инфинитезимальных преобразований получим $(\widehat{E} = \widehat{D}(g)^{+}\widehat{D}(g))$

$$\widehat{E} = (\widehat{E} - i\sum_l \widehat{B}_l^{+}\alpha_l + ...)(\widehat{E} + i\sum_l \widehat{B}_l \alpha_l + ...) = \widehat{E} + i\sum_l (B_l - B_l^{+})\alpha_l + ... ,$$

откуда

$$\widehat{B}_l^{+} = \widehat{B}_l.$$

В квантовой механике физическим величинам сопоставляются эрмитовские операторы, а операторы, коммутирующие с гамильтонианом, соответствуют сохраняющимся физическим величинам. Симметрия физической системы относительно r-параметрической непрерывной группы приводит к закону сохранения r физических величин.

2.13 Теорема Вигнера

Выберем в пространстве L симметризованный базис — $\phi_{i\mu}^{(\alpha)}(\mathbf{r})$. В этом базисе матрицы операторов $\widehat{D}(g) = \widehat{g}$ имеют квазидиагональную структуру (26)

$$D_{i\alpha\mu, j\beta\nu}(g) = D_{ij}^{(\alpha)}(g)\delta_{\alpha\beta}\delta_{\mu\nu}. \tag{54}$$

Запишем операторное равенство (52) в выбранном базисе, используя вид (54) матриц операторов $\widehat{D}(g)$:

$$\sum_{i'} H_{i\alpha\mu, i'\beta\nu} D_{i'j}^{(\beta)}(g) = \sum_{i'} D_{ii'}^{(\alpha)}(g) H_{i\alpha\mu, i'\beta\nu},$$

или

$$H_{\alpha\mu,\beta\nu}D^{(\beta)}(g) = D^{(\alpha)}(g)H_{\alpha\mu,\beta\nu},$$

где $H_{\alpha\mu,\beta\nu}$ — матрицы с элементами $(H_{\alpha\mu,\beta\nu})_{ij} \equiv H_{i\alpha\mu,j\beta\nu}$.

По леммам Шура

$$H_{\alpha\mu,\beta\nu} = H^{(\alpha)}_{\mu\nu} \cdot E \quad \text{при} \quad \beta = \alpha$$

и

$$H_{\alpha\mu,\beta\nu} = 0 \quad \text{при} \quad \beta \neq \alpha,$$

т. е. в симметризованном базисе матрица гамильтониана системы имеет квазидиагональную структуру (теорема Вигнера):

$$H_{i\alpha\mu,j\beta\nu} = H^{(\alpha)}_{\mu\nu}\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}.$$

Блок $H^{(\alpha)}$ построен из матричных элементов гамильтониана

$$H^{(\alpha)}_{\mu\nu} = \int \phi^{(\alpha)*}_{i\mu}(\mathbf{r})\widehat{H}\phi^{(\alpha)}_{i\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r},$$

не зависит от индекса $i = 1, 2, \dots n_\alpha$ и повторен в матрице гамильтониана n_α раз. В симметризованном базисе диагонализация матрицы H сводится к диагонализации её диагональных блоков. Каждое собственное значение матрицы $H^{(\alpha)}$ повторено в общем списке собственных значений гамильтониана $\widehat{H}$ n_α раз. Отсюда следует, что собственные функции оператора $\widehat{H}$, соответствующие одному и тому же собственному значению, образуют базис пространства одного из НП группы симметрии G гамильтониана, а для определения кратности вырождения уровней энергии достаточно определить размерность неприводимых представлений этой группы. Таким образом, собственные значения и собственные функции оператора $\widehat{H}$ классифицируются по НП его группы симметрии.

Для нахождения приближённых решений уравнений Шрёдингера в теории молекул и кристаллов практически используют конечномерные пространства (например, образованные функциями атомов молекулы или кристалла). При переходе к симметризованному базису задача сводится к диагонализации матриц $H^{(\alpha)}$, порядок которых значительно меньше общего числа фунцкий в исходном базисе, а из n_α блоков $H^{(\alpha)}$ матрицы H, относящихся к НП α, достаточно диагонализовать лишь один.

2.14 Прямое произведение представлений

Пусть $\widehat{D}^{(1)}(g)$ и $\widehat{D}^{(2)}(g)$ — представления группы G, реализующиеся в пространствах $L^{(1)}_{n_1}$ и $L^{(2)}_{n_2}$ ($\chi^{(1)}(g)$ и $\chi^{(2)}(g)$ — характеры представлений):

$$\widehat{D}^{(1)}(g)e^{(1)}_i = \sum_{i'=1}^{n_1} D^{(1)}_{i'i}(g)e^{(1)}_{i'},$$

$$\widehat{D}^{(2)}(g)e_j^{(2)} = \sum_{j'1}^{n_2} D_{j'j}^{(2)}(g)e_{j'}^{(2)}.$$

Образуем прямое произведение пространств $L_{n_1n_2} = L_{n_1}^{(1)} \times L_{n_2}^{(2)}$, в котором в качестве базиса используются всевозможные пары ортов $e_{ij} = e_i^{(1)}e_j^{(2)}$. Определим в пространстве $L_{n_1n_2}$ прямое произведение операторов $\widehat{D}^{(1)}(g)$ и $\widehat{D}^{(2)}(g)$ — операторы $\widehat{D}(g) = \widehat{D}^{(1)}(g) \times \widehat{D}^{(2)}(g)$, действие которых на орты пространства $L_{n_1n_2}$ задано следующим образом:

$$\widehat{D}(g)e_{ij} \equiv \widehat{D}^{(1)}(g)e_i^{(1)} \cdot \widehat{D}^{(2)}(g)e_j^{(2)} =$$
$$= \sum_{i'=1}^{n_1}\sum_{j'=1}^{n_2} D_{i'i}^{(1)}(g)D_{j'j}^{(2)}(g)e_{i'}^{(1)}e_{j'}^{(2)} = \sum_{i'=1}^{n_1}\sum_{j'=1}^{n_2} D_{i'j',ij}(g)e_{i'j'}.$$

Определим матрицу $D(g)$, строки и столбцы которой нумеруются двойным индексом (сначала пробегает все свои значения второй индекс при фиксированном значении первого, затем повышается значение первого и опять второй индекс пробегает все свои значения и т.д.: $11, 12, ..., 1n_2, 21, 22, ..., 2n_2, ..., n_1n_2$):

$$D_{i'j',ij}(g) = D_{i'i}^{(1)}(g)D_{j'j}^{(2)}(g).$$

Матрица $D(g) \equiv D^{(1)}(g) \times D^{(2)}(g)$ называется прямым произведением матриц $D^{(1)}(g)$ и $D^{(2)}(g)$. Непосредственной проверкой можно убедиться, что операторы $\widehat{D}(g)$ (матрицы $D(g)$) образуют представления группы G, которое называется прямым произведением представлений $\widehat{D}^{(1)}(g)$ и $\widehat{D}^{(2)}(g)$ ($D^{(1)}(g)$ и $D^{(2)}(g)$). Его характеры $\chi(g) = \chi^{(1)}(g)\chi^{(2)}(g)$.

Прямое произведение НП $D^{(\alpha)}(g)$ и $D^{(\beta)}(g)$, вообще говоря, приводимо. Его разложение на НП группы G

$$D^{(\alpha)}(g) \times D^{(\beta)}(g) = \sum_{\gamma} r_{\gamma}^{(\alpha\beta)} D^{(\gamma)}(g)$$

носит название разложения Клебша-Гордана. Коэффициенты $r_{\gamma}^{(\alpha\beta)}$ разложения могут быть найдены обычным образом (35):

$$r_{\gamma}^{(\alpha\beta)} = \frac{1}{n_G}\sum_{g\in G}(\chi^{(\gamma)}(g))^*\chi(g) = \frac{1}{n_G}\sum_{g\in G}(\chi^{(\gamma)}(g))^*\chi^{(\alpha)}(g)\chi^{(\beta)}(g).$$

Переход от ортормированного базиса $e_{ij}^{(\alpha\beta)} = e_i^{(\alpha)}e_j^{(\beta)}$ к новому ортонормированному базису, ортами которого являются базисные векторы $e_{k\mu}^{(\gamma)}$ ($k = 1, 2, \dots n_{\gamma}$, $\mu = 1, 2, \dots r_{\gamma}^{(\alpha\beta)}$) НП $D^{(\gamma)}(g)$, осуществляется с помощью унитарной матрицы

$$e_{k\mu}^{(\gamma)} = \sum_{ij}(\alpha, i; \beta, j|\gamma, k, \mu)e_i^{(\alpha)}e_j^{(\beta)}.$$

Числа $(\alpha, i; \beta, j|\gamma, k, \mu)$ носят название коэффициентов Клебша-Гордана.

2.15 Симметризованный и антисимметризованный квадраты представления

Прямое произведение представления $\hat{D}(g)$ группы G ($g \in G$) размерности n с характерами $\chi(g)$ на самого себя даёт представление $\widehat{D}(g) = \hat{D}(g) \times \hat{D}(g)$ размерности n^2 с характерами $\chi^2(g)$. Пусть $e_i^{(1)}$ и $e_j^{(2)}$ $(i, j = 1, 2, ..., n)$ — независимые базисы в пространствах $L_n^{(1)}$ и $L_n^{(2)}$, преобразующиеся по представлению $\hat{D}(g)$. В прямом произведении пространств $L_{n^2} = L_n^{(1)} \times L_n^{(2)}$ с басисными ортами $e_{ij} = e_i^{(1)} e_j^{(2)}$ реализуется представление матрицами $D_{i'j',ij}(g) = D_{i'i}(g) D_{j'j}(g)$. Перейдём к новому базису элементов, $n_+ = \frac{1}{2}n(n+1)$ симметризованных и $n_- = \frac{1}{2}n(n-1)$ антисимметризованных по перестановкам индексов:

$$e_{ij}^{(\pm)} = e_{ij} \pm e_{ji} = e_i^{(1)} e_j^{(2)} \pm e_j^{(1)} e_i^{(2)}, \qquad e_{ji}^{(\pm)} = \pm e_{ij}^{(\pm)}. \tag{55}$$

При действии на них операторов представления получаем

$$\widehat{D}(g) e_{ij}^{(\pm)} = \sum_{i'j'} D_{i'j',ij}(g) e_{i'j'}^{(\pm)} = \sum_{i'j'} D_{i'i}(g) D_{j'j}(g) e_{i'j'}^{(\pm)}. \tag{56}$$

Симметризованные $e_{ij}^{(+)}$ и антисимметризованные $e_{ij}^{(-)}$ по перестановам индексов базисные векторы образуют в L_{n^2} инвариантные относительно операторов $\widehat{D}(g)$ подпространства L_{n_+} и L_{n_-} соответственно. Чтобы найти характеры реализующихся в них представлений, воспользуемся симметрией и антисимметрией в отношении перcстановки индексов базисных элементов (55), перепишем (56) в виде

$$\widehat{D}(g) e_{ji}^{(\pm)} = \sum_{i'j'} D_{j'j}(g) D_{i'i}(g) e_{j'i'}^{(\pm)} = \pm \sum_{i'j'} D_{i'j}(g) D_{j'i}(g) e_{i'j'}^{(\pm)} \tag{57}$$

и рассмотрим полусумму и полуразность (56) и (57). Имея в виду, что $\frac{1}{2}(e_{ij}^{(\pm)} \pm e_{ji}^{(\pm)}) = e_{ij}^{(\pm)}$, получим

$$\widehat{D}(g) e_{ij}^{(\pm)} = \frac{1}{2} \sum_{i'j'} (D_{i'i}(g) D_{j'j}(g) \pm D_{i'j}(g) D_{j'i}(g)) e_{i'j'}^{(\pm)} = \sum_{i'j'} D_{i'j',ij}^{(\pm)}(g) e_{i'j'}^{(\pm)}.$$

Отсюда для характеров имеем

$$\chi^{(\pm)}(g) = \frac{1}{2} \sum_{ij} (D_{jj}(g) D_{ii}(g) \pm D_{ij}(g) D_{ji}(g)) = \frac{1}{2}(\chi^2(g) \pm \chi(g^2)). \tag{58}$$

Характер симметризованного квадрата представления обычно обозначается $\chi^{(+)}(g) \equiv [\chi]^2(g)$, а антисимметризованного — $\chi^{(-)}(g) \equiv \{\chi\}^2(g)$ Если прямое произведение представлений строить на базисных элементах одного представления ($e_i^{(2)} = e_i^{(1)}$, $e_{ij} = e_i^{(1)} e_j^{(1)}$), то из них можно построить только симметризованные по перестановкам индексов элементы, а размерность пространства представления будет равна $\frac{1}{2}n(n+1)$. Симметризованные и антисимметризованные степени представления являются как правило приводимыми и их разложение на неприводимые проводится обычным образом (35).

2.16 Неприводимые представления прямого произведения групп

Пусть операторы $\widehat{D}^{(\alpha_i)}(g^{(i)})$ образуют представления групп G_i с характерами $\chi^{(\alpha_i)}(g^{(i)})$ ($g^{(i)} \in G_i$, $i = 1, 2$). Прямой проверкой можно убедиться, что операторы $\widehat{D}^{(\alpha_1)}(g^{(1)}) \times \widehat{D}^{(\alpha_2)}(g^{(2)})$ образуют представление группы $G_1 \times G_2$ — прямого произведения групп G_1 и G_2. Характер этого представления равен $\chi^{(\alpha_1,\alpha_2)}(g^{(1)}g^{(2)}) = \chi^{(\alpha_1)}(g^{(1)})\chi^{(\alpha_2)}(g^{(2)})$. Если представления $D^{(\alpha_i)}(g^{(i)})$ неприводимы, то получается также НП $D^{(\alpha_1)}(g^{(1)}) \times D^{(\alpha_2)}(g^{(2)})$ группы $G_1 \times G_2$. Действительно, применяя к нему критерий неприводимости (36), получаем

$$\sum_{g^{(1)}g^{(2)} \in G_1 \times G_2} |\chi^{(\alpha_1,\alpha_2)}(g^{(1)}g^{(2)})|^2 =$$

$$= \sum_{g^{(1)} \in G_1} |\chi^{(\alpha_1)}(g^{(1)})|^2 \sum_{g^{(2)} \in G_2} |\chi^{(\alpha_2)}(g^{(2)})|^2 = n_{G_1} n_{G_2} = n_{G_1 \times G_2}.$$

Перемножая все ν_1 неэквивалентных НП группы G_1 на все ν_2 неэквивалентных НП группы G_2, можно получить таким образом $\nu_1\nu_2$ неэквивалентных НП группы $G_1 \times G_2$. Эти представления группы $G_1 \times G_2$ исчерпывают все её неэквивалентные НП, так как их число $\nu_1\nu_2$ совпадает с числом классов в группе.

2.17 Комплексно-сопряжённое представление

Пусть $\widehat{D}(g)$ — представление группы G в комплексном векторном пространстве L_n, а e_i — комплесные базисные орты в L_n. Определим оператор $\widehat{D}^*(g)$, комплексно-сопряжённый оператору $\widehat{D}(g)$, следующим образом:

$$\widehat{D}^*(g)e_i^* = (\widehat{D}(g)e_i)^* = \sum_{i'} D^*_{i'i}(g)e^*_{i'}.$$

Операторы $\widehat{D}^*(g)$ (матрицы $D^*(g)$) также образуют представление группы G. Оно называется комплексно-сопряжённым представлению $\widehat{D}(g)$, а его характеры — $\chi^*(g)$.

Если $\chi^*(g) \neq \chi(g)$ (среди чисел $\chi(g)$, $g \in G$ имеются комплексные), то представление $\widehat{D}^*(g)(D^*(g))$ неэквивалентно представлению $\widehat{D}(g)(D(g))$. Если $\chi^*(g) = \chi(g)$, то представление $D(g)$ и $D^*(g)$ эквивалентны

$$D^*(g) = A^{-1}D(g)A. \tag{59}$$

В прямом произведении НП $D^{(\alpha)}(g) \times (D^{(\beta)}(g))^*$ единичное НП содержится (и притом только один раз) только в том случае, когда $\beta = \alpha$:

$$r_1 = \frac{1}{n_G} \sum_{g \in G} \chi^{(\alpha)}(g)(\chi^{(\beta)}(g))^* \cdot 1 = \delta_{\alpha\beta}.$$

В пространстве представления $D^{(\alpha)} \times (D^{(\alpha)})^*$ легко выделить орт, соответствующий единичному представлению — $\sum\limits_i e_i^{(\alpha)}(e_i^{(\alpha)})^*$ ($e_i^{(\alpha)}$ и $(e_i^{(\alpha)})^*$ — орты в пространствах представлений $\widehat{D}^{(\alpha)}(g)$ и $\widehat{D}^{(\alpha)*}(g)$).

2.18 Вещественные представления

Представление, эквивалентное представлению с вещественными матрицами, называется вещественным. Для вещественного представления матрица A в соотношении (59) симметрична ($A = A^T$), для невещественного — антисимметрична ($A = -A^T$).

По характерам НП конечной группы можно установить, является ли представление вещественным (критерий вещественности):.

$$\frac{1}{n_G} \sum_{g \in G} \chi(g^2) = \begin{cases} 1 & D(g) \text{ – вещественное } (A = A^T), \\ 0 & D(g) \text{ неэквивалентно } D^*(g), \\ -1 & \begin{array}{c} D(g) \text{ эквивалентно } D^*(g), \\ \text{но невещественно } (A = -A^T). \end{array} \end{cases}$$

2.19 Инверсия времени

Если гамильтониан системы веществен, то переход во временном уравнении Шрёдингера к комплексно-сопряжённому уравнению с одновременным изменением знака времени

$$i\hbar = \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \widehat{H}\psi(\mathbf{r}, t) \to i\hbar \frac{\partial \psi^*(\mathbf{r}, -t)}{\partial t} = \widehat{H}\psi^*(\mathbf{r}, -t)$$

показывает, что функции $\psi(\mathbf{r}, t)$ и $\psi^*(\mathbf{r}, -t)$ являются решениями одного и того же уравнения. В применении к независящим от времени волновым функциям $\psi(\mathbf{r})$ стационарных состояний аналогичная симметрия проявляется в том, что функции $\psi(\mathbf{r})$ и $\psi(\mathbf{r})^*$ являются решениями одного и того же стационарного уравнения Шрёдингера:

$$\widehat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \qquad \widehat{H}\psi^*(\mathbf{r}) = E\psi^*(\mathbf{r}).$$

Поэтому операцию комплексного сопряжения $\widehat{K}\psi(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r})$ называют операцией инверсии времени (в том случае, когда $\widehat{H}$ веществен).

Пусть ψ_i $(i = 1, 2, \dots n)$ — собственные функции вещественного гамильтониана, принадлежащие собственному значению E и образующие базис унитарного НП $\widehat{D}(g)$ его группы симметрии G $(g \in G)$

$$\widehat{D}(g)\psi_i = \sum_{i'=1}^{n} D_{i'i}(g)\psi_{i'}, \qquad \widehat{D}(g)\psi = \psi D(g) \tag{60}$$

(ψ — строка функций ψ_i). Функции $\widehat{K}\psi_i = \psi_i^*$ также являются собственными функциями того же гамильтониана, принадлежащими тому же собственному значению E, но образующими базис НП $\widehat{D}^*(g)$ группы G.

Возможны три случая:

а) функции ψ_i и $\widehat{K}\psi_i$ линейно зависимы и преобразуются по эквивалентным НП $(\chi(g) = \chi^*(g))$;

б) функции ψ_i и $\widehat{K}\psi_i$ линейно независимы и преобразуются по неэквивалентным НП $(\chi(g) \neq \chi^*(g))$;

в) функции ψ_i и $\widehat{K}\psi_i$ линейно независимы и преобразуются по эквивалентным НП $(\chi(g) = \chi^*(g))$.

В случаях б) и в) собственному значению E соответствуют $2n$ состояний ψ_i и $K\psi_i$, образующих базис объединения НП $\widehat{D}(g)$ и $\widehat{D}^*(g)$. Следовательно, уровень E имеет вдвое большую кратность вырождения по сравнению с той, которая следует из одной только пространственной симметрии системы.

Линейная независимость функций ψ_i и $\widehat{K}\psi_i$ в случае б) следует из неэквивалентности НП, по которым они преобразуются. В таблице характеров НП групп симметрии молекул комплексно-сопряжённые НП формально объединяют в одно представление и называют его физически неприводимым.

В случае а) и в) НП $D(g)$ и $D^*(g)$ эквивалентны (59). Если функции ψ преобразуются по НП $\widehat{D}(g)$ (60), то функции $\widetilde{\psi} = \psi A$ (так же как и $\widehat{K}\psi$) преобразуются по НП $D^*(g)$:

$$\widehat{D}(g)\widetilde{\psi} = \widehat{D}(g)\psi A = \psi D(g)A = \psi A A^{-1} D(g) A = \widetilde{\psi} D^*(g).$$

Считая функции ψA и $\widehat{K}\psi$ образующими ортонормированные наборы, предположим их линейную зависимость:

$$\widehat{K}\psi = \lambda\psi A, \qquad |\lambda|^2 = 1. \tag{61}$$

Отсюда

$$\widehat{K}^2\psi = \psi = \widehat{K}(\lambda\psi A) = \lambda^*(\widehat{K}\psi)A^* = \lambda^*\lambda\psi A A^* = \pm\psi,$$

так как для унитарной матрицы A из $A = \pm A^T$ следует $A^* = \pm A^{-1}$.

Если НП $D(g)$ не является вещественным, то полученное противоречие $(\psi = -\psi)$ доказывает ошибочность предположения (61) и означает линейную независимость функций $\widehat{K}\psi$ и ψA, а значит, и функций $\widehat{K}\psi$ и ψ.

Вещественность НП совместима с линейной зависимостью функций $\widehat{K}\psi$ и ψA ($\widehat{K}\psi$ и ψ), хотя они могут и не быть таковыми. Если функции $\widehat{K}\psi$ и ψA — независимые собственные функции с одним и тем же собственным значением некоторого вещественного гамильтониана и преобразуются по одному и тому же вещественному представлению, то это добавочное вырождение классифицируется как случайное (оно не обусловлено ни пространственной, ни временной симметрией).

2.20 Вопросы и упражнения

1. Что такое представление группы?

2. Что называется пространством представления?

3. Чем определяется размерность представления?

4. Что называется базисом представления?

5. Как преобразуются базисные орты под действием операторов представления?

6. Как преобразуются координаты вектора в пространстве представления под действием операторов представления?

7. Какое представление называется эквивалентным данному?

8. Как изменяются матрицы операторов представления при переходе к новому базису?

9. Показать взаимность и транзитивность свойства эквивалентности представлений.

10. Какое представление называется унитарным?

11. Какое представление называется точным?

12. Какое представление называется единичным?

13. Как преобразуются орты в трёхмерном векторном пространстве, направленные по координатным, осям при действии операторов представления группы C_{3v}?

14. Какое представление называется неприводимым (приводимым)?

15. Доказать, что в пространстве представления L_n ортогональное дополнение L_{n-k} к подпространству L_k, инвариантному относительно операторов представления, само инвариантно относительно них.

16. Какой вид имеют матрицы приводимого представления в базисе, орты которого преобразуются по НП группы G?

17. Как записывается разложение приводимого представления на неприводимые?

18. Построить все неэквивалентные НП группы C_{3v}. Приводимо ли векторное представление группы C_{3v}?

19. Сформулируйте первую и вторую леммы Шура.

20. Пользуясь леммами Шура, получить соотношения ортогональности для матричных элементов НП.

21. Напишите соотношения ортогональности для матричных элементов унитарных НП.

22. Что такое характер элемента в представлении?

23. Что называют характерами представления?

24. Что можно сказать про характеры эквивалентных представлений?

25. Покажите, что сопряжённые элементы имеют одинаковые характеры.

26. В каком отношении находятся характеры взаимно обратных элементов группы?

27. Чему равен характер единичного элемента?

28. Получить соотношения ортогональности для характеров НП.

29. Как вычислить число вхождений НП в заданное приводимое представление?

30. Критерий неприводимости представлений конечной группы.

31. Какое представление называется регулярным?

32. Каковы характеры регулярного представления?

33. Сколько раз входит НП группы в её регулярное представление?

34. Каково соотношение между размерностями неэквивалентных НП группы и её порядком?

35. Какой базис в пространстве представления называется симметризованным?

36. Какой вид имеет оператор $\widehat{P}_{ij}^{(\alpha)}$?

37. Вычислить результат действия оператора $\widehat{P}_{ij}^{(\alpha)}$ на орт $e_{j'}^{(\beta)}$ (j'-й орт в пространстве НП β).

38. Какой вид имеет оператор проектирования $\widehat{P}^{(\alpha)}$ на подпространство представления α?

39. Какую операцию называют операцией симметрии Гамильтониана $\widehat{H}$?

40. Как определены операторы представления группы ортогональных преобразований в пространстве функций, заданных в трёхмерном пространстве?

41. Покажите, что операторы $\widehat{D}(g)$ $(\widehat{D}(g)\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{g^{-1}r}))$ образуют представление группы G ортогональных преобразований g.

42. Сформулируйте теорему Вигнера. Какой вид имеет матрица гамильтониана в симметризованном базисе?

43. Какое пространство называется прямым произведением пространств $L_{n_1}^{(1)}$ и $L_{n_2}^{(2)}$?

44. Как определяется прямое произведение операторов $\widehat{D}^{(1)}(g)$ и $\widehat{D}^{(2)}(g)$, действующих в пространствах $L_{n_1}^{(1)}$ и $L_{n_2}^{(2)}$?

45. Что такое прямое произведение представлений?

46. Какая матрица называется прямым произведением матриц $D^{(1)}$ и $D^{(2)}$?

47. Операторы $\widehat{D}^{(1)}(g)$, $\widehat{D}^{(2)}(g)$ (матрицы $D^{(1)}(g)$, $D^{(2)}(g)$) образуют представления группы G. Показать, что операторы $\widehat{D}(g) = \widehat{D}^{(1)}(g) \times \widehat{D}^{(2)}(g)$ (матрицы $D(g) = D^{(1)}(g) \times D^{(2)}(g)$) образуют представление группы G.

48. Определить характеры прямого произведения предсталений.

49. Написать разложение Клебша-Гордана. Что такое коэффициенты Клебша-Гордана?

50. Характер симметризованного квадрата представления.

51. Характер антисимметризованного квадрата представления.

52. Как связаны НП прямого произведения групп $G_1 \times G_2$ с НП групп G_1 и G_2?

53. Показать, что прямое произведение НП групп G_1 и G_2 является НП группы $G_1 \times G_2$.

54. Доказать, что совокупность прямых произведений всевозможных пар НП групп G_1 и G_2 исчерпывает все НП группы $G_1 \times G_2$.

55. Как определяется оператор $\widehat{D}^*(g)$, комплексно-сопряжённый оператору $\widehat{D}(g)$?

56. Какое представление называется комплексно-сопряжённым данному?

57. Каковы характеры представления, комплексно-сопряжённого данному?

58. Сколько раз содержится единичное представление в прямом произведении НП $D^{(\alpha)}(g)$ и $(D^{(\beta)}(g))^*$?

59. Показать, что орт $\sum\limits_i e_i^{(\alpha)}(e_i^{(\alpha)})^*$ инвариантен относительно всех операторов представления $\widehat{D}^{(\alpha)} \times \widehat{D}^{(\alpha)*}$ группы G ($e_i^{(\alpha)}$ и $(e_i^{(\alpha)})^*$ — орты в пространствах НП $\widehat{D}^{(\alpha)}$ и $\widehat{D}^{(\alpha)*}$).

60. Какое представление называется вещественным?

61. Критерий вещественности представления конечной группы.

62. Какую операцию называют операцией инверсии времени (при вещественном гамильтониане $\widehat{H}$)?

63. В каких случаях вещественность гамильтониана $\widehat{H}$ (инверсия времени) приводит к удвоению кратности вырождения собственного значения?

64. Какое добавочное вырождение энергетического уровня называют случайным ?

65. Какая физическая величина сохраняется в системе, группа симметрии которой есть группа пространственных трансляций?

3 Ортогональные преобразования и симметрия атомов

3.1 Группа вращений

Элементами группы вращений являются вращения пространства вокруг различных осей, проходящих через одну точку. Каждый такой поворот вполне характеризуется вектором $\vec{\beta}$, направление которого задаёт ориентацию оси вращения в пространстве, а его длина — величину угла поворота вокруг этой оси (в качестве положительного направления вращения выбирается, обычно, поворот против часовой стрелки, если смотреть навстречу вектору $\vec{\beta}$). Вращение на угол β в отрицательном направлении эквивалентно вращению на угол β в положительном направлении вокруг оси, противоположно направленной. Поэтому достаточно рассматривать векторы с $\beta \le \pi$, причём при $\beta = \pi$ векторы $\vec{\beta}$ и $-\vec{\beta}$ характеризуют одно и то же вращение.

Элементы группы вращений обозначим $\hat{g}(\vec{\beta})$ и запишем преобразование радиус-векторов точек пространства при вращении $\vec{\beta}$ в виде

$$\mathbf{r}' = \hat{g}(\vec{\beta})\mathbf{r}.$$

В ортонормированном базисе $\mathbf{e}_i$ $(i = 1, 2, 3)$ оператору $\hat{g}(\vec{\beta})$ соответствует матрица $g(\vec{\beta})$

$$\hat{g}(\vec{\beta})\mathbf{e}_i = \sum_{j=1}^{3} g_{ji}(\vec{\beta})\mathbf{e}_j; \qquad g_{ji}(\vec{\beta}) = (\mathbf{e}_j, \hat{g}(\vec{\beta})\mathbf{e}_i). \tag{62}$$

Матрица $g(\vec{\beta})$ с элементами $g_{ji}(\vec{\beta})$ определяет закон преобразования декартовых компонент радиус-вектора $\mathbf{r} \sim \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$ при вращении $\vec{\beta}$

$$x'_j = \sum_i g_{ji}(\vec{\beta}) x_i, \qquad \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = g(\vec{\beta}) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}. \tag{63}$$

При вращениях остаются неизменными длины векторов $\mathbf{r}$ и углы между радиус-векторами любых двух точек $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$, а, значит, и скалярное произведение векторов $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$:

$$(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = (\hat{g}(\vec{\beta})\mathbf{r}_1, \hat{g}(\vec{\beta})\mathbf{r}_2) = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \tag{64}$$

Из соотношения (64) и вещественности трёхмерного пространства следует, что операторы $\hat{g}(\vec{\beta})$ (и их матрицы $g(\vec{\beta})$ в ортонормированном базисе) — ортогональные.

При вращениях правая тройка векторов $\mathbf{e}_i$ переходит в правую же тройку векторов $\mathbf{e}'_i$, а куб единичного объёма, построенный на базисных векторах $\mathbf{e}_i$

$(i = 1, 2, 3)$, займёт в пространстве новое, повёрнутое положение, характеризуемое единичными векторами $\mathbf{e}'_i$, не изменив своего объёма. Поэтому

$$1 = (\mathbf{e}'_1 [\mathbf{e}'_2 \times \mathbf{e}'_3]) = \sum_{ijk} g_{i1} g_{j2} g_{k3} (\mathbf{e}_i \cdot [\mathbf{e}_j \times \mathbf{e}_k]) = \det g (\mathbf{e}_1 \cdot [\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3]) = \det g.$$

Таким образом, каждому вращению $\vec{\beta}$ соответствует ортогональное преобразование координат $g(\vec{\beta})$ (63) с определителем, равным 1.

Верно и обратное. Всякой ортогональной матрице $g(\vec{\beta})$ с единичным определителем соответствует движение пространства, при котором сохраняется скалярное произведение векторов, а правая тройка векторов $\mathbf{e}_i$ преобразуется в правую же тройку векторов $\mathbf{e}'_i$, т. е. вращение.

Это значит, что группа вращений в трехмерном пространстве изоморфна группе линейных ортогональных преобразований в трехмерном вещественном пространстве $O^+(3)$ (см. раздел 1.13). Поэтому трёхпараметрическую группу $O^+(3)$ называют также группой вращений. Её элементами будем считать либо операторы $\hat{g}(\vec{\beta})$ $(\hat{g}(\vec{\beta}) \in O^+(3))$, либо их матрицы $g(\vec{\beta})$ $(g(\vec{\beta}) \in O^+(3))$ в ортонормированном базисе.

Часто в качестве трёх параметров, характеризующих вращение, выбирают определяемые следующим образом углы Эйлера (ψ, θ, φ).

Жестко свяжем с пространством систему координат $X'Y'Z'$, оси которой в исходном положении совпадают с осями неподвижной координатной системы XYZ. Всякое вращение пространства (системы $X'Y'Z'$) можно представить как результат трёх последовательных поворотов: сначала на угол собственного вращения φ вокруг оси Z, потом на угол нутации θ вокруг оси X, затем опять вокруг оси Z на угол прецессии ψ (рис. 3). Зная взаимную ориентацию осей XYZ и $X'Y'Z'$, легко найти эти углы. Плоскости XOY и $X'OY'$ пересекаются по линии узлов ON. Как видно из рис. 3

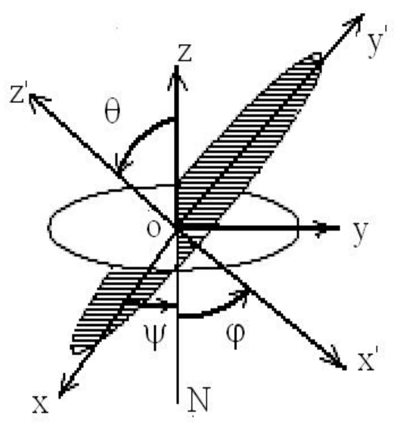


Рис. 3. Углы Эйлера.

$$\varphi = \angle NOX', \qquad \psi = \angle XON, \qquad \theta = \angle ZOZ'.$$

Отметим, что требование однозначного соответствия начала координат в пространстве параметров группы вращений и единичного элемента группы при определении инфинитезимальных операторов (матриц) групы ограничивает возможный выбор параметров (см. раздел 1.13). В частности, сферические координаты (β, ϑ, φ) вектора $\vec{\beta}$, в отличие от декартовых (β_x, β_y, β_z), не удовлетворяют этому требованию, поскольку единичному элементу соответствует $\beta = 0$ при любых значениях ϑ $(0 \le \vartheta \le \pi)$ и φ $(0 \le \vartheta \le \pi)$, т. е. не только нулевые значения параметров β, ϑ и φ. Углы Эйлера также не удовлетворяют требованию однозначного соответствия начала координат в пространстве параметров группы $O^+(3)$ и единичного элемента группы.

Между компонентами β_x, β_y, β_z вектора $\vec{\beta}$ и углами ψ, φ, θ имеется связь, выражаемая соотношениями

$$a = e^{-i\frac{\psi+\varphi}{2}} \cos\frac{\theta}{2} = \cos\frac{\beta}{2} - i\frac{\beta_z}{\beta}\sin\frac{\beta}{2}, \qquad b = -ie^{-i\frac{\psi-\varphi}{2}} \sin\frac{\theta}{2} = -\frac{\beta_y + i\beta_x}{\beta}\sin\frac{\beta}{2}; \tag{65}$$

$$|a|^2 + |b|^2 = 1. \tag{66}$$

Два комплексных числа a и b (параметры Кейли-Клейна), связанные условием (66), также определяют три вещественных параметра, характеризующих вращение.

Элементы матрицы $g(\vec{\beta})$ могут быть выражены через любые три вещественные параметра (декартовы, цилиндрические или сферические координаты вектора $\vec{\beta}$, углы Эйлера, независимые параметры Кейли-Клейна и др.). Эта матрица, выраженная через декартовы cooринаты вектора $\vec{\beta}$, имеет вид

$$g(\vec{\beta}) = \begin{pmatrix} \cos\beta + 2\frac{\beta_x^2}{\beta^2}\sin^2\frac{\beta}{2} & -\frac{\beta_z}{\beta}\sin\beta + 2\frac{\beta_x\beta_y}{\beta^2}\sin^2\frac{\beta}{2} & \frac{\beta_y}{\beta}\sin\beta + 2\frac{\beta_x\beta_z}{\beta^2}\sin^2\frac{\beta}{2} \\ \frac{\beta_z}{\beta}\sin\beta + 2\frac{\beta_x\beta_y}{\beta^2}\sin^2\frac{\beta}{2} & \cos\beta + 2\frac{\beta_y^2}{\beta^2}\sin^2\frac{\beta}{2} & -\frac{\beta_x}{\beta}\sin\beta + 2\frac{\beta_y\beta_z}{\beta^2}\sin^2\frac{\beta}{2} \\ -\frac{\beta_y}{\beta}\sin\beta + 2\frac{\beta_x\beta_z}{\beta^2}\sin^2\frac{\beta}{2} & \frac{\beta_x}{\beta}\sin\beta + 2\frac{\beta_y\beta_z}{\beta^2}\sin^2\frac{\beta}{2} & \cos\beta + 2\frac{\beta_z^2}{\beta^2}\sin^2\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}, \tag{67}$$

$$0 \le \beta \le \pi. \tag{67a}$$

Определим классы взаимно сопряжённых элементов (вращений $\vec{\beta}'$) группы $O^+(3)$

$$\hat{g}(\vec{\beta}') = \hat{g}(\vec{\vec{\beta}})\hat{g}(\vec{\beta})[\hat{g}(\vec{\vec{\beta}})]^{-1}, \qquad \hat{g}(\vec{\vec{\beta}}), \hat{g}(\vec{\beta}) \in O^+(3).$$

Пусть $g(\vec{\beta})$ — матрица вращения $\vec{\beta}$ (62) в базисе $\mathbf{e}_i$ ($i = 1, 2, 3$): Рассмотрим базис

$$\mathbf{e}'_i = \hat{g}(\vec{\vec{\beta}})\mathbf{e}_i, \qquad \mathbf{e}_i = [\hat{g}(\vec{\vec{\beta}})]^{-1}\mathbf{e}'_i$$

и вычислим в этом базисе матрицу вращения $g(\vec{\beta}')$:

$$g_{ij}(\vec{\beta}') = (\mathbf{e}'_i, \hat{g}(\vec{\beta}')\mathbf{e}'_j) = (\mathbf{e}'_i, \hat{g}(\vec{\vec{\beta}})\hat{g}(\vec{\beta})[\hat{g}(\vec{\vec{\beta}})]^{-1}\mathbf{e}'_j) =$$

$$= ([\hat{g}(\vec{\vec{\beta}})]^{-1}\mathbf{e}'_i, \hat{g}(\vec{\beta})[\hat{g}(\vec{\vec{\beta}})]^{-1}\mathbf{e}'_j) = (\mathbf{e}_i, \hat{g}(\vec{\beta})\mathbf{e}_j) = g_{ij}(\vec{\beta}).$$

Здесь была использована ортогональность оператора $[\hat{g}(\vec{\vec{\beta}})]^{-1}$. Матрица вращения $g(\vec{\beta}')$ в базисе $\mathbf{e}'_i$ имеет такой же вид, как матрица $g(\vec{\beta})$ в базисе $\mathbf{e}_i$, то-есть вектор $\vec{\beta}'$ ориентирован относительно $\mathbf{e}'_i$ таким же образом, как вектор $\vec{\beta}$ относительно $\mathbf{e}_i$. Но штрихованный базис $\mathbf{e}'_i$ повёрнут относительно нештрихованного $\mathbf{e}_i$ вращением $\vec{\vec{\beta}}$. А это означает, что вектор $\vec{\beta}'$ получается из вектора $\vec{\beta}$ вращением $\vec{\vec{\beta}}$:

$$\vec{\beta}' = \hat{g}(\vec{\vec{\beta}})\vec{\beta}.$$

При вращении длины векторов не изменятся, т. е. $\beta' = \beta$, следовательно в одни класс входят повороты на один и тот же угол вокруг всевозможных осей, проходящих через одну точку

$$\hat{g}(\vec{\tilde{\beta}})\hat{g}(\vec{\beta})[\hat{g}(\vec{\tilde{\beta}})]^{-1} = \hat{g}(\hat{g}(\vec{\tilde{\beta}})\vec{\beta}) \quad \text{для матриц} \quad g(\vec{\tilde{\beta}})g(\vec{\beta})[g(\vec{\tilde{\beta}})]^{-1} = g(\hat{g}(\vec{\tilde{\beta}})\vec{\beta}). \qquad (68)$$

3.2 Группа инверсии

По определению инверсии (в начале координат) $\hat{I}$

$$\hat{I}\mathbf{r} = -\mathbf{r}, \qquad \hat{I}\mathbf{e}_i = \mathbf{e}'_i = -\mathbf{e}_i, \qquad \hat{I}^2 = E.$$

Линейность оператора $\hat{I}$ очевидна. Этому преобразованию пространства можно сопоставить ортогональную матрицу (в любом базисе)

$$I = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad I_{ij} = -\delta_{ij} \qquad (69)$$

с определителем, равным -1.

Элементы $\hat{E}$ и $\hat{I}$ (матрицы E и I) образуют группу второго порядка, называемую группой инверсии (обозначение C_i). При инверсии правая тройка векторов $\mathbf{e}_i$ переходит в левую $\mathbf{e}'_i = -\mathbf{e}_i$, которую никаким вращением невозможно совместить с исходным базисом. Так как $\hat{g}(\vec{\beta})\hat{I}\mathbf{r} = \hat{g}(\vec{\beta})(-\mathbf{r}) = -\hat{g}(\vec{\beta})\mathbf{r} = \hat{I}\hat{g}(\vec{\beta})\mathbf{r}$ для любого $\mathbf{r}$, то

$$\hat{I}\hat{g}(\vec{\beta}) = \hat{g}(\vec{\beta})\hat{I}, \qquad (Ig(\vec{\beta}) = g(\vec{\beta})I), \qquad (70)$$

т. е. инверсия пространства коммутирует с любым вращением. Коммутативность соответствующих им ортогональных матриц (операторов) очевидна, так как матрица инверсии кратна единичной.

3.3 Полная ортогональная группа

В полную ортогональную группу входят все элементы $\hat{g}(\vec{\beta})$ (матрицы $g(\vec{\beta})$) группы вращений $O^+(3)$ и их произведения на инверсию $\hat{I}$ (на матрицу I). Так как элементы группы инверсии коммутируют со всеми элементами группы вращений (70), то полная ортогональная группа является прямым произведением своих инвариантных подгрупп $O^+(3)$ и C_i:

$$O(3) = O^+(3) \times C_i. \qquad (71)$$

Элементы $\hat{g}(\vec{\beta}) \in O^+(3)$ называются элементами первого рода. Им соответствуют ортогональные матрицы $g(\vec{\beta})$ с определителем, равным $+1$. Элементы

$\hat{I}\hat{g}(\vec{\beta})$ называются элементами второго рода. Им, как следует из предыдущего, соответствуют ортогональные матрицы $Ig(\vec{\beta})$ с определителем, равным -1. Группа вращений трёхмерного пространства и вращений, сопровождаемых инверсией, изоморфна группе всех ортогональных матриц. Отсюда и название группы $O(3)$ — полная ортогональная группа.

Элемент второго рода

$$\hat{I}\hat{g}(\pi\vec{\omega}) \equiv \hat{\sigma}(\vec{\omega}), \qquad (Ig(\pi\vec{\omega}) \equiv \sigma(\vec{\omega})) \tag{72}$$

представляет собой отражение в плоскости, перпендикулярной орту $\vec{\omega}$ (плоскость зеркального отражения). Всякий элемент второго рода можно представить в виде

$$\hat{I}\hat{g}((\pi+\beta)\vec{\omega}) = \hat{I}\hat{g}(\pi\vec{\omega})\hat{g}(\beta\vec{\omega}) = \hat{\sigma}(\vec{\omega})\hat{g}(\beta\vec{\omega}) = \hat{S}(\beta\vec{\omega}) = \hat{S}(\vec{\beta}),$$

т. е. как поворот на угол β вокруг оси, ориентированной в направлении $\vec{\omega}$, сопровождаемый отражением в плоскости, перпендикулярной оси поворота (зеркальный поворот). Поэтому говорят, что элементами полной ортогональной группы являются повороты и зеркальные повороты. Отражение в плоскости можно рассматривать как зеркальный поворот на нулевой угол

$$\hat{\sigma}(\vec{\omega}) = \hat{S}(0 \cdot \vec{\omega}).$$

Для получения элементов, сопряжённых вращению $g(\beta\vec{\omega})$ в группе $O(3)$, нужно помимо (68) рассмотреть также элементы

$$(\hat{I}\hat{g}(\vec{\bar{\beta}}))\hat{g}(\vec{\beta})(\hat{I}\hat{g}(\vec{\bar{\beta}}))^{-1} = \hat{g}(\vec{\bar{\beta}})\hat{g}(\vec{\beta})[\hat{g}(\vec{\bar{\beta}})]^{-1} = \hat{g}(\hat{g}(\vec{\bar{\beta}})\vec{\beta}). \tag{73}$$

В выражении (73) использована коммутативность инверсии с любым вращением. Таким образом, наличие элементов второго рода в группе $O(3)$ не приводит к появлению новых элементов в классе взаимно сопряжённых вращений по сравнению с группой $O^+(3)$. Точно так же можно доказать, что

$$\hat{g}(\vec{\bar{\beta}})\hat{S}(\vec{\beta})[\hat{g}(\vec{\bar{\beta}})]^{-1} = \hat{S}(\hat{g}(\vec{\bar{\beta}})\vec{\beta}), \qquad (\hat{I}\hat{g}(\vec{\bar{\beta}}))\hat{S}(\vec{\beta})(\hat{I}\hat{g}(\vec{\bar{\beta}}))^{-1} = \hat{S}(\hat{g}(\vec{\bar{\beta}})\vec{\beta}). \tag{73a}$$

Итак, в полной ортогональной группе $O(3)$ в один класс сопряжённых элементов входят:

а) повороты на один и тот же угол вокруг всевозможных осей;

б) зеркальные повороты на один и тот же угол вокруг всевозможных осей.

Группа $O(3)$ является группой симметрии атома.

3.4 Неприводимые представления группы вращений

Мы не будем подробно останавливаться на способах получения НП группы $O^+(3)$ и приведём лишь некоторые результаты, важные для дальнейшего.

Группа $O^+(3)$ — компактная. Для компактных групп можно использовать все теоремы о НП, которые были сформулированы во втором разделе, поскольку для них легко обобщить операцию суммирования по группе, заменяя сумму на интеграл в пространстве параметров. Поэтому при рассмотрении НП группы вращений можно ограничиться только унитарными представлениями. Общий вид матриц представления приведён выше (18a).

Инфинитеземальные матрицы (генераторы) группы вращений $O^+(3)$ (67) получаем согласно определению (13):

$$I_x = \left.\frac{\partial g(\vec{\beta})}{\partial \beta_x}\right|_{\beta=0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad I_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad I_z = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Эти матрицы антиэрмитовы и удовлетворяют следующим перестановочным соотношениям

$$I_x I_y - I_y I_x \equiv [I_x, I_y] = I_z, \qquad [I_y, I_z] = I_x, \qquad [I_z, I_x] = I_y.$$

Инфинитеземальные матрицы представлений A_x, A_y, A_z так же антиэрмитовы и удовлетворяют таким же коммутатционным соотношениям, поскольку можно показать, что коммутационные соотношения однозначно определяются законом умножения (6), который по определению совпадает для группы и ее представлений:

$$[A_x, A_y] = A_z, \qquad [A_y, A_z] = A_x, \qquad [A_z, A_x] = A_y.$$

Из этих коммутационных соотношений следует также

$$[A^2, A_i] = 0, \qquad i = x, y, z, \qquad (A^2 \equiv A_x^2 + A_y^2 + A_z^2).$$

Матрицы A_x, A_y, A_z (и соответствующие им операторы $\hat{A}_x$, $\hat{A}_y$, $\hat{A}_z$) определяют по (18a) матрицы (операторы) унитарных представлений группы вращений $O^+(3)$. Операторы

$$\hat{L}_i = i\hbar \hat{A}_i \qquad (i = x, y, z), \qquad \hat{L}^2 = -\hbar^2 \hat{A}^2 \tag{74}$$

являются эрмитовыми операторами координат момента импульса и его квадрата, а их коммутация с гамильтонианом $\widehat{H}$, для которого группой симметрии является группа вращений, означает сохраняемость этой физической величины (см. раздел 2.12). Операторы $\hat{L}_i$ не коммутируют друг с другом. Поэтому не существует состояний, в которых все проекции момена импульса имеют определенные значения, т.е. не существует для них общей системы собственных функций. Но они коммутируют с оператором квадрата момента импульса $\widehat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$, который тоже коммутирует с гамильтонианом $\widehat{H}$. Таким образом, сохраняющимися величинами являются квадрат момента импульса $\widehat{L}^2$ и одна из его компонент (например, $\widehat{L}_z$). А существование тройки взаимо коммутирующих операторов $\widehat{H}$, $\widehat{L}^2$ и $\widehat{L}_z$ означает, что для них существует общая система собственных функций и в этих состояиях соответствующие им физические величины одновременно имеют определенные значения, равные собственным значениям их операторов в этих состояниях.

Коммутационных соотношений для матриц A_x, A_y, A_z и A^2 оказывается достаточно, чтобы построить эти матрицы, а, значит, и матрицы НП группы вращений. Опуская детальный вывод, приведем результаты.

Коммутирующие матрицы $A_z^{(j)}$ и $(A^2)^{(j)}$ имеют общую систему собственных векторов $\mathbf{e}_m^{(j)}$ с собственнымм значениями $-im$ и $-j(j+1)$ соответственно:

$$A_z^{(j)}\mathbf{e}_m^{(j)} = -im\mathbf{e}_m^{(j)}, \qquad (A^2)^{(j)}\mathbf{e}_m^{(j)} = -j(j+1)\mathbf{e}_m^{(j)}, \tag{75}$$

где $j = 0, 1/2, 1, 3/2, \ldots$, а $m = -j, -j+1, \ldots j-1, j$. НП группы вращений характеризуется весом j, а их размерность n связана с весом j соотношением $n = 2j+1$.

Выберем собственные векторы $\mathbf{e}_m^{(j)}$ (75) матриц $A_z^{(j)}$ и $(A^2)^{(j)}$ в качестве базисных (канонический базис). В этом базисе матрицы представления для произвольного вращения $\vec{\beta}$ имеют следующий вид:

$$\begin{gathered} D_{lm}^{(j)}(\vec{\beta}) = \sum_k \frac{\sqrt{(j+m)!(j-m)!(j-l)!(j+l)!}}{k!(j+l-k)!(j-m-k)!(m+k-l)!} \times a^{j+l-k} b^k (a^*)^{j-m-k}(-b^*)^{m+k-l}, \\ k \geq 0, \quad k \leq j+l, \quad k \leq j-m, \quad k \geq l-m, \end{gathered} \tag{76}$$

где a и b — параметры Кейли-Клейна (65), (66).

Для получения характеров НП достаточно указать вид матрицы представления (в каноническом базисе), соответствующей повороту вокруг оси Z, которая легко находится из соотношений (18а) и (75):

$$D^{(j)}(0,0,\beta) = \begin{pmatrix} \exp(-ij\beta) & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & \exp(-i(j-1)\beta) & \ldots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ldots & \exp(ij\beta) \end{pmatrix} \tag{77}$$

Характер представления $D^{(j)}$ для вращений на угол β равен

$$\chi^{(j)}(\beta) = \sum_{l=-j}^{j} e^{-il\beta} = \frac{\sin(j+\frac{1}{2})\beta}{\sin\beta/2}. \tag{78}$$

Повороты на углы β и $\beta + 2\pi$ соответствуют одному и тому же вращению, так как вращение на угол 2π совмещает пространство само с собой. Однако

$$\chi^{(j)}(\beta + 2\pi) = (-1)^{(2j)}\chi^{(j)}(\beta).$$

При полуцелом j характеры $\chi^{(j)}(\beta)$ и, как можно проверить, сами матрицы $D^{(j)}$ изменяют знак при добавлении к β угла 2π. Иначе говоря, в представлениях с полуцелым весом j каждому вращению соответствуют два оператора (две матрицы), различающиеся знаком. Такие представления называются двузначными.

В частности матрицы НП веса $j = 1/2$ в каноническом базисе имеют вид

$$D^{(1/2)} = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}. \tag{79}$$

Эти матрицы при любых a и b, удовлетворяющих условию (66), образуют группу $SU(2)$ двумерных унитарных унимодулярных матриц (эту группу называют также группой движения). Между группой вращения $O^+(3)$ и группой $SU(2)$ существует простое соотношение гомоморфизма, ядром которого служит инвариантная в группе $SU(2)$ подгруппа H из двух матриц E (единичная матрица) и $-E$,:

$$SU(2)/H \longleftrightarrow O^+(3).$$

Все представления $D^{(j)}$ (с целым и полуцелым весом) являются обычными (однозначными) НП группы $SU(2)$.

Формально вся совокупность матриц (79), образующих группу $SU(2)$, получается, если считать параметры β_x, β_y, β_z изменяющимися в пределах (сравните с (67a))

$$0 \le \beta \le 2\pi, \qquad \beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2}.$$

Таким образом, группа $SU(2)$ оказываетя изоморфной расширенной группе вращений $\overline{O^+(3)}$, в которой повороты на углы β и $\beta + 2\pi$ вокруг любой оси считаются различными. Вращению $\bar{E}$ на угол 2π вокруг любой оси в группе $\overline{O^+(3)}$ соответствует матрица $-E$ в $SU(2)$. Так как матрица $-E$ коммутирует со всеми матрицами (79), то элемент $\bar{E}$ в группе $\overline{O^+(3)}$ следует считать коммутирующим со всеми остальными. Элемент $\bar{E}$ вместе с единичным образует в $\overline{O^+(3)}$ инвариантную подгруппу $\overline{H}$ (изоморфную H в $SU(2)$). Между группами $O^+(3)$ и $\overline{O^+(3)}$ такая же связь, как уже отмеченная между группами $O^+(3)$ и $SU(2)$. Каждому вращению g из $O^+(3)$ соответствуют два вращения g и $\bar{g} = g\bar{E}$ в $\overline{O^+(3)}$. Группу $\overline{O^+(3)}$ можно назвать двойной по отношению к группе $O^+(3)$.

Все представления $D^{(j)}$ (включая представления с полуцелым весом) являются однозначными представлениями группы $\overline{O^+(3)}$. Представления $D^{(j)}$ с полуцелым j являются точными представлениями группы $\overline{O^+(3)}$ (разным элементам группы $\overline{O^+(3)}$ соответствуют разные матрицы представления $D^{(j)}$). Представления $D^{(j)}$ с целым j дают неточные представления группы $\overline{O^+(3)}$ — вращениям на углы β и $\beta + 2\pi$ вокруг одной и той же оси соответствует в $\overline{O^+(3)}$ одна и та же матрица $D^{(j)}$.

При целых $j = l = 0, 1, 2, ...$ в качестве канонического базиса можно выбрать сферические функции

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \widetilde{P}_l^{|m|}(\cos\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(im\varphi), \qquad -l \leq m \leq l,$$

где

$$\widetilde{P}_l^m(t) \equiv \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}}\frac{1}{2^l l!}(1-t^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^{l+m}}{dt^{l+m}}(t^2-1)^l, \quad 0 \leq m \leq l$$

— нормированные так называемые присоединеные функции Лежандра.

В пространстве дифференцируемых функций точки на поверхности сферы единичного радиуса $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ являются собственными функциями эрмитовских операторов

$$\hat{L}^2 Y_{l,m}(\theta,\varphi) = -\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}Y_{l,m}(\theta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1)Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

и

$$\hat{L}_3 Y_{l,m}(\theta,\varphi) = \hat{L}_z Y_{l,m}(\theta,\varphi) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_{l,m}(\theta,\varphi) = \hbar m Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

и соответствующих им операторов $\hat{A}^2$ с собственными значениями $-l(l+1)$ и $\hat{A}_3 = \hat{A}_z$ с собственными значениями $-im$ (74).

Прямое произведение $D^{(j')} \times D^{(j)}$ НП группы вращений является, вообще говоря, приводимым представлением и может быть разложено на прямую сумму НП (разложение Клебша-Гордана):

$$D^{(j')} \times D^{(j)} = \sum_{i=|j'-j|}^{j'+j} D^{(i)} \tag{80}$$

В сумме (80) $2j+1$ членов (при $j' > j$). Каждое из $2j+1$ НП входит в прямое произведение один раз. Если состояние системы описывается волновой функцией, преобразующейся по представлению $D^{(i)}$, то, как уже указывалось выше, квадрат момента импульса имеет в этом состоянии определённое значение $\hbar^2 i(i+1)$.

Величины, преобразующиеся по представлению $D^{(j)}$, называют спинорами ранга j. Волновые функции орбитального движения преобразуются по представлениям группы вращений с целым весом $j = l = 0, 1, 2 \ldots$. Спиноры ранга $j = \frac{1}{2}$ называют просто спинорами. Спинором является волновая фукция, описывающая состояние частицы, обладающей собственным (внутренним) механическим моментом (спином), равным $\frac{1}{2}$. К таким частицам относятся электроны, протоны, а также некоторые другие частицы, называемые фермионами. Таким образом, волновую функцию электрона в нерелятивистской квантовой механике необходимо представлять двухкомпонентной величиной $\begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$, которая при вращениях $g(\vec{\beta})$ преобразуется по закону

$$\psi_i'(\mathbf{r}) = \widehat{D}(g(\vec{\beta}))\psi_i = \sum_j D_{ji}^{(1/2)}(\hat{g}(\vec{\beta}))\psi_j([\hat{g}(\vec{\beta})]^{-1}\mathbf{r}). \tag{81}$$

Если гамильтониан системы не зависит явно от собственного момента частицы (спина), то волновая функция электрона факторизуется, т. е. является произведением пространственной и спиновой функций:

$$\begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \varphi(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} \chi_{\frac{1}{2}} \\ \chi_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} = \varphi(\mathbf{r}) \cdot \chi, \tag{82}$$

где χ — постоянный (независящий от пространственных координат) спинор, преобразующийся по представлению $D^{(1/2)}$, а $\varphi(\mathbf{r})$ — функция, преобразующаяся по представлению с целым весом l и описывающая орбитальное движение частицы. Такие произведения преобразуются по прямому произведению представлений $D^{(l)} \times D^{(1/2)}$, которое, вообще говоря, является приводимым представлением группы вращений и может быть разложено на прямую сумму НП согласно (80).

Формула (80) при $j' = l$, $j = 1/2$ показывает, что полный момент импульса электрона во всех состояниях с $l \neq 0$ может принимать два значения $j = l \pm \frac{1}{2}$, где $l = 1, 2, \ldots$.

3.5 Неприводимые представления полной ортогональной группы

Полная ортогональная группа $O(3)$ — прямое произведение группы вращений $O^+(3)$ на группу инверсии C_i. Как всякая группа второго порядка группа C_i имеет два одномерных НП: $a_g(1, 1)$ и $a_u(1, -1)$.

НП группы $O(3)$ получаются перемножением НП групп $O^+(3)$ и C_i. Каждое НП $D^{(j)}$ группы $O^+(3)$ с целым весом порождает два НП группы $O(3)$:

$$D_g^{(j)}(g) = D_g^{(j)}(Ig) = D^{(j)}(g), \quad D_u^{(j)}(g) = -D_u^{(j)}(Ig) = D^{(j)}(g);, \quad g \in O^+(3).$$

По НП $D_u^{(1)}$ преобразуется обычный (полярный) вектор (например, радиус-вектор $\mathbf{r}$ с компонентами x, y, z), а по НП $D_g^{(1)}$ — так называемый псевдовектор или аксиальный вектор R (например, векторное произведение двух полярных векторов).

Каждое двузначное представление $D^{(j)}$ (с полуцелым j) группы $O^+(3)$ порождает одно, также двузначное, представление группы $O^+(3)$. В нём любому из элементов $g, Ig \in O(3)$ соответствуют две матрицы $\pm D^{(j)}$.

3.6 Вопросы и упражнения

1. Определите число параметров в группах $O(2)$ и $O^+(3)$ и приведите примеры возможного выбора параметров.
2. Как определяются углы Эйлера?
3. Всегда ли однозначно определяются углы Эйлера для заданного вращения пространства?
4. Найдите инфинитезимальные операторы группы $O^+(3)$.
5. Найдите коммутационные соотношения для инфинитезимальных операторов группы $O^+(3)$.
6. Какие элементы группы $O^+(3)$ входят в классы взаимно сопряжённых элементов?
7. Какие элементы входят в группу инверсии?
8. Какие элементы входят в полную ортогональную группу?
9. Какое преобразование называется зеркальным поворотом?
10. Укажите классы взаимно сопряжённых элементов группы $O(3)$.
11. Как определяется канонический базис НП группы вращений?
12. Что такое вес унитарного НП группы вращений?
13. Докажите, что представления $D^{(j)}$ исчерпывают все унитарные неэквивалентные НП группы вращений.
14. Какие представления называются двузначными?
15. Что представляет собой расширенная группа $\overline{O^+(3)}$?
16. Что такое спинор?
17. Как преобразуется спинор?
18. Что такое разложение Клебша-Гордана?
19. Пользуясь разложением Клебша-Гордана, разложить на прямую сумму НП группы $O^+(3)$ прямое произведение $D^{(3/2)} \times D^{(1)} \times D^{(1/2)}$.

4 Точечные группы и симметрия молекул

Молекулы состоят из положительно заряженных ядер и движущихся в их поле электронов. Если исключить из рассмотрения поступательное и вращательное движения молекулы как целого и отвлечься от некоторых специальных случаев, то движение ядер в молекулах носит характер малых колебаний около их равновесных положений, образующих равновесную конфигурацию. При исследовании электронной структуры молекул можно приближённо считать (и это приближение в большинстве квантово-механических приложений оправдано), что ядра фиксированы в равновесной конфигурации. Ортогональные преобразования, при которых ядерный остов молекулы в равновесной конфигурации совмещается сам с собой, называются операциями симметрии молекулы. Совокупность таких операций образует группу G симметрии молекулы. Группы G фактически являются подгруппами полной ортогональной группы

$O(3)$ (см. раздел 3). Они называются точечными, так как их операции симметрии оставляют неподвижной по крайней мере одну точку пространства.

Симметрию направлений совершенных кристаллов характеризуют 32 точечные группы. Их называют кристаллографическими (см. раздел 5). Они же являются группами симметрии кристаллов с точечными дефектами.

4.1 Точечные группы симметрии

Рассмотрим определения, обозначения и некоторые полезные соотношения для элементов точечных групп.

Повороты вокруг оси n-го порядка C_n на углы, кратные $2\pi/n$, обозначаются C_n^k. Если такие повороты сопровождаются отражением в плоскости, перпендикулярной оси, то ось называется зеркально-поворотной S_n. Ось симметрии наивысшего порядка C_n (или S_n), если она одна, называется главной осью симметрии. Мы будем считать её направленной по оси z (вертикальной).

Оси симметрии второго порядка, перпендикулярные главной оси, обозначаются U, плоскость симметрии, перпендикулярная главной оси — σ_h (σ_z), плоскость симметрии, проходящая через главную ось — σ_v (σ_d, если она делит пополам угол между осями U). Оси (поворотные или зеркально-поворотные) называются эквивалентными, если в группе есть операция, переводящая их друг в друга. Отражение в плоскости можно рассматривать как зеркальный поворот на нулевой угол.

Как уже было отмечено, рассматриваемые в этом разделе группы являются подгруппами полной ортогональной группы O(3), в которой все поворотные (зеркально-поворотные) оси эквивалентны друг другу. Соотношения (73) и (73а) остаются верными и для групп G, т.е. повороты (зеркальные повороты) на один и тот же угол вокруг эквивалентных осей входят в один класс.

Ось называется двусторонней, если повороты C_n^k и $C_n^{-k} = C_n^{n-k}$ (S_n^k и S_n^{n-k}) входят в один класс. Согласно (68), (73) и (73а) ось $C_n(S_n)$ является двусторонней, если в группе есть поворот на угол π вокруг оси, перпендикулярной $C_n(S_n)$, либо плоскость отражения, содержащая $C_n(S_n)$.

Произведение двух отражений в пересекающихся плоскостях с углом φ между ними есть поворот на угол 2φ вокруг оси, проходящей по линии пересечения плоскостей (см. рис. 4): $\sigma_2\sigma_1 = C(2\varphi)$.

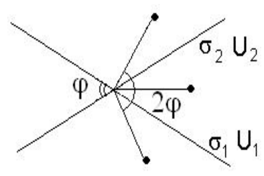


Рис. 4. Произведения U_2U_1 и $\sigma_2\sigma_1$.

Произведение двух поворотов на угол π вокруг пересекающихся осей U_1 и U_2 с углом φ между ними есть поворот на угол 2φ вокруг оси, проходящей через точку их пересечения и перпендикулярной плоскости, в которой лежат оси U_1 и U_2 (см. рис. 4): $U_2U_1 = C(2\varphi)$. В табл. 2 даны основные сведения по точечным группам. Для точечных групп используются как обозначения Шенфлиса, так и интернаци-

Таблица 2: Точечные группы

Символ группы			n_G	Элементы симметрии	Генераторы и определяющие соотношения	k_G
Шенфлис	Интернац. полн.	Интернац. крат.				
C_n	n	n	n	C_n	$a = C_n,\ a^n = E$	n
C_{nv}	nmm (nm)	nmm (nm)	$2n$	$C_n,\ n\sigma_v$	$a = C_n,\ b = \sigma_v,\ a^2 = E,$ $b^2 = E;\ ba = a^{n-1}b$	$(n+6)/2$ $((n+3)/2)$
S_{2n}	$\overline{n}$	$\overline{n}$	$2n$	S_{2n}	$a = S_{2n},\ a^{2n} = E$	$2n$
C_{nh}	n/m $(\overline{2n})$	n/m $(\overline{2n})$	$2n$	$C_n,\ n\sigma_h$	$a = C_n,\ b = \sigma_h,\ a^2 = E,$ $b^2 = E,\ ba = ab$	$2n$
D_n	$n22$ $(n2)$	$n22$ $(n2)$	$2n$	$C_n,\ nU$	$a = C_n,\ b = U,\ a^2 = E,$ $b^2 = E,\ ba = a^{n-1}b.$	$(n+6)/2$ $((n+3)/2)$
D_{nh}	$\frac{n}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ $(\overline{2n}m2)$	$\frac{n}{mmm}$ $(\overline{2n}m2)$	$4n$	$C_n,\ nU,$ $\sigma_h,\ n\sigma_v$	$a = C_n,\ b = U,\ c = \sigma_h,$ $a^n = E,\ b^2 = E,\ c^2 = E,$ $ba = a^{n-1}b,\ ac = ca,$ $bc = cb$	$n+6$ $(n+3)$
D_{nd}	$\overline{2n}2m$ $(\overline{n}\frac{2}{m})$	$\overline{2n}2m$ $(\overline{n}m)$	$4n$	$S_{2n},\ nU,$ $n\sigma_d$	$a = S_{2n},\ b = U,\ a^{2n} = E,$ $b^2 = E,\ ba = a^{2n-1}b$	$n+3$
T	23	23	12	$3C_2,\ 4C_3$	$a = C_{2z},\ b = C_{31},\ a^2 = E,$ $b^3 = E,\ bab = ab^2a$	4
T_d	$\overline{4}3m$	$\overline{4}3m$	24	$4C_3,\ 3S_4$ 6σ	$a = S_{4z}^{-1},\ b = c_{31},\ a^4 = E,$ $b^3 = E,\ aba == b^2.$	5
T_h	$\frac{2}{m}\overline{3}$	$m\overline{3}$	24	$4C_3,\ 3C_4,$ 3σ	$a = C_{2z},\ b = S_{61},\ a^2 = E,$ $b^6 = E,\ bab = ab^2a$	8
O	432	432	24	$4C_3,\ 3C_4,$ 6σ	$a = C_{4z},\ b = C_{31},\ a^4 = E,$ $b^3 = E,\ aba = b^2.$	5
O_h	$\frac{4}{m}\overline{3}\frac{2}{m}$	$m\overline{3}m$	48	$4S_6,\ 3C_4,$ $6U,\ 3\sigma,$ $6\sigma'$	$a = C_{4z},\ b = S_{61},\ a^4 = E,$ $b^6 = E,\ ab^3 = b^3a,$ $ba^3b = a$	10
Y	532	532	60	$6C_5,\ 10C_3,$ $15C_2$	$a = C_{51},\ b = C_{31},\ a^5 = E,$ $b^3 = E,\ aba = b^2.$	5
Y_h	$\overline{53}\frac{2}{m}$	$\overline{53}m$	120	$6S_{10},\ 10S_6,$ $15C_2,\ 15\sigma$	$a = C_{51},\ b = S_{61},\ a^5 = E,$ $b^6 = E,\ ba^4b = a,$ $ab^3 = b^3a$	10

ональные. В интернациональной системе поворотная ось n-го порядка обозначается символом n, а плоскость отражения — символом m. Сочетание оси вращения n-го порядка с перпендикулярной плоскостью отражения передаётся символом $\frac{n}{m}$. Если плоскость отражения проходит через ось вращения n-го порядка, то используется символ nm.

Инверсионные оси (повороты вокруг них сопровождаются инверсией) в интернациональной системе обозначаются $\bar{n}$. Полный символ точечной группы в интернациональных обозначениях содержит перечисление соответствующих ей независимых элементов симметрии. Наряду с полными используются и сокращённые интернациональные обозначения. В табл. 2 для групп C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh}, D_{nd} интернациональный символ приведён сначала для чётного n, а затем для нечётного n. (в скобках). Некоторые соотношения между между точечными группами приведены в таблице 3.

Таблица 3: Соотношения между некоторыми точечными группами

G	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	T	O	Y
$G' \leftrightarrow G$		C_i C_s		S_4		C_{3h} S_6	C_{2v} C_{2h}	C_{3v}	C_{4v} D_{2d}	C_{5v}	C_{6v} D_{3h} D_{3d}		T_d	
$G \times C_i$	C_i	C_{2h}	S_6	C_{4h}	S_{10}	C_{6h}	D_{2h}	D_{3d}	D_{4h}	D_{5d}	D_{6h}	T_h	O_h	Y_h
$G \times C_s$	C_s	C_{2h}	C_{3h}	C_{4h}	C_{5h}	C_{6h}	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	D_{5h}	D_{6h}			
$G \wedge C_2'$		D_2	D_3	D_4	D_5	D_6								
$G \wedge C_s'$		C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{5v}	C_{6v}	D_{2d}		D_{4d}		D_{6d}			

$T = D_2 \wedge C_3, \quad O = D_2 \wedge D_3$

Точечные группы являются группами симметрии некоторых правильных многогранников: правильная n-угольная пирамида (C_{nv}), правильная n-угольная призма (D_{nh}), тетраэдр (T_d), куб, октаэдр (O_h), пентагональный додекаэдр (Y_h). Рассмотрение симметрии таких многогранников позволяет наглядно представить себе совокупность операций симметрии соответствующей группы.

Отдельно следует упомянуть о группах симметрии линейных молекул $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$ как предельных случаях групп C_{nv} и D_{nh} при $n \to \infty$.

4.2 Неприводимые представления точечных групп

Здесь мы приведём НП кристаллографических точечных групп и групп с осями пятого порядка. Они являются группами симметрии подавляющего большинства молекул. Число НП конечной группы конечно и равно числу классов в ней. Размерности НП связаны с порядком группы соотношением (38). Говоря о НП группы, в первую очередь имеют в виду их характеры. Характеры НП группы удовлетворяют соотношениям ортогональности и нормировки (32). Изоморфные группы имеют одинаковые совокупности НП. Многие группы могут быть представлены в виде прямых произведений своих подгрупп. Характеры НП прямых произведений получаются перемножением характеров НП групп-сомножителей.

Табл. 4 содержит характеры 28-ми точечных групп (24 из них — кристаллографические). Каждая из них даёт НП сразу для всех изоморфных друг другу точечных групп. В столбце под символом группы по Шенфлису указаны символы НП. В строке, содержащей символ группы, перечислены классы сопряжённых элементов. Класс задаётся указанием одного из его элементов. Число перед символом элемента означает количество элементов в классе. Сами характеры даны в строках, содержащих символ НП.

Для обозначения одномерных НП используются буквы a и b, двумерных — e, трёхмерных — t, четырехмерных — g, пятимерных — h. Буквой a (b) обозначаются представления, в которых повороту на наименьший угол вокруг главной оси (если она есть) сопоставляется 1 (-1). Символ чётного относительно операции σ_h представления снабжается штрихом, нечётного — двумя штрихами. Символ чётного относительно инверсии представления дополняется индексом g, а нечётного — индексом u. Пары комплексно-сопряжённых одномерных представлений объединены и обозначены одним символом e ($e^{(1)}$, $e^{(2)}$), так как образуют физически неприводимое представление (см. раздел 2.19).

Для многомерных представлений в табл. 4 приведены также матрицы для генераторов группы. В качестве генератора выбран именно тот элемент, который указан как представитель класса в таблице характеров. Символ матрицы (A_2, B_2 и т. д.) дан в скобках под характером элемента, а сами матрицы — после таблиц характеров НП. Еще ниже приведены НП, по которым преобразуются компоненты x, y, z вектора $\mathbf{r}$.

Остальные восемь кристаллографических групп — прямые произведения уже рассмотренных групп на группу инверсии C_i (см. табл. 3). Прямое произведение $G \times C_i$ имеет вдвое больше классов сопряжённых элементов и НП, чем группа G. Таблица характеров группы $G \times C_i$ легко получается из таблицы характеров НП группы G. Половина классов группы $G \times C_i$ совпадает с классами S группы G. Остальные получаются из классов группы G умножением на инверсию I: IS. Если классам S и IS в группе $G \times C_i$ сопоставить характеры классов S группы G, то получатся чётные относительно инверсии НП группы $G \times C_i$. Их обозначают теми же символами, что и представление группы G, но добавляют индекс g. Если в полученных НП группы $G \times C_i$ умножить характеры классов IS на -1, то получатся характеры нечётных НП группы $G \times C_i$. Для них используют другой индекс — u.

Таблица 4: Характеры неприводимых представлений некоторых точечных групп

$$w = \exp(2\pi i/3), \quad \gamma = \exp(2\pi i/5), \quad u = (\sqrt{5}+1)/2 = 2\cos(2\pi/5)$$

C_1	E
a	1

C_i			E	I
	C_2		E	C_{2z}
		C_s	E	σ_z
a_g	a	a'	1	1
a_u	b	a''	1	-1

C_{2h}			E	C_{2z}	I	σ_z
	C_{2v}		E	C_{2z}	σ_y	σ_x
		D_2	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}
a_g	a_1	a	1	1	1	1
a_u	a_2	b_1	1	1	-1	-1
b_g	b_1	b_2	1	-1	1	-1
b_u	b_2	b_3	1	-1	1	-1

C_3	E	C_{3z}	C_{3z}^{-1}
a	1	1	1
$e^{(1)}$	1	w	w^2
$e^{(2)}$	1	w^2	w

C_4		E	C_{4z}	C_{2z}	C_{4z}^{-1}
	S_4	E	S_{4z}	C_{2z}	S_{4z}^{-1}
a	a	1	1	1	1
b	b	1	-1	1	-1
$e^{(1)}$	$e^{(1)}$	1	i	-1	$-i$
$e^{(2)}$	$e^{(2)}$	1	$-i$	-1	i

C_6			E	C_{6z}	C_{3z}	C_{2z}	C_{3z}^{-1}	C_{6z}^{-1}
	C_{3i}		E	S_{6z}	C_{3z}	I	C_{3z}^{-1}	S_{6z}^{-1}
		C_{3h}	E	S_{3z}^{-1}	C_{3z}	σ_z	C_{3z}^{-1}	S_{6z}
a	a_g	a'	1	1	1	1	1	1
b	a_u	a''	1	-1	1	-1	1	-1
$e_2^{(2)}$	$e_g^{(1)}$	$e'^{(1)}$	1	w^2	w	1	w^2	w
$e_2^{(1)}$	$e_g^{(2)}$	$e'^{(2)}$	1	w	w^2	1	w	w^2
$e_1^{(1)}$	$e_u^{(1)}$	$e''^{(1)}$	1	$-w^2$	w	-1	w^2	$-w$
$e_1^{(2)}$	$e_u^{(2)}$	$e''^{(2)}$	1	$-w$	w^2	-1	w	$-w^2$

C_{3v}		E	$2C_{3z}$	$3\sigma_y$
	D_3	E	$2C_{3z}$	$3U_y$
a_1	a_1	1	1	1
a_2	a_2	1	1	-1
e	e	2	-1	0
			(A_2)	(B_2)

D_6			E	$2C_{6z}$	$2C_{3z}$	C_{2z}	$3U_y$	$3U_x$
	C_{6v}		E	$2C_{6z}$	$2C_{3z}$	C_{2z}	$2\sigma_y$	$3\sigma_x$
		D_{3h}	E	$2S_{3z}$	C_{3z}	σ_z	$3U_y$	$3\sigma_x$
a_1	a_1	a_1'	1	1	1	1	1	1
a_2	a_2	a_2'	1	1	1	1	-1	-1
b_1	b_1	a_1''	1	-1	1	-1	1	-1
b_2	b_2	a_2''	1	-1	1	-1	-1	1
e_1	e_1	e''	2	1	-1	-2	0	0
				(C_2)			$(-B_2)$	
e_2	e_2	e'	2	-1	-1	2	0	0
				$(-C_2)$			(B_2)	

T	E	$4C_{31}$	$4C_{31}^{-1}$	$3C_{2z}$
a	1	1	1	1
$e^{(1)}$	1	w	w^2	1
$e^{(2)}$	1	w^2	w	1
t	3	0	0	-1
		(A_3)		(C_3)

C_{4v}			E	$2C_{4z}$	C_{2z}	$2\sigma_x$	$2\sigma_{xy}$
	D_4		E	$2C_{4z}$	C_{2z}	$2U_y$	$2U_{xy}$
		D_{2d}	E	$2C_{4z}$	C_{2z}	$2U_y$	$2\sigma_{xy}$
a_1	a_1	a_1	1	1	1	1	1
a_2	a_2	a_2	1	1	1	-1	-1
b_1	b_1	b_1	1	-1	1	1	-1
b_2	b_2	b_2	1	-1	1	-1	1
e	e	e	2	0	-2	0	0
				(D_2)		$(-B_2)$	

O		E	$8C_{31}$	$3C_{2z}$	$6C_{4z}$	$6Uxy$
	T_d	E	$8C_{31}$	$3C_{2z}$	$6S_{4z}^{-1}$	$6\sigma_{xy}$
a_1	a_1	1	1	1	1	1
a_2	a_2	1	1	1	-1	-1
e	e	2	-1	2	0	0
			(A_2)		(F_2)	
t_1	t_1	3	0	-1	1	-1
			(A_3)		(B_3)	
t_2	t_2	3	0	-1	-1	1
			(A_3)		$(-B_3)$	

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4
a	1	1	1	1	1
$e_1^{(1)}$	1	γ	γ^2	γ^3	γ^4
$e_1^{(2)}$	1	γ^4	γ^3	γ^2	γ
$e_2^{(1)}$	1	γ^2	γ^4	γ	γ^3
$e_2^{(2)}$	1	γ^3	γ	γ^4	γ^2

C_{5v}		E	$2C_{5z}$	$2C_{5z}^2$	$5\sigma_v$
	D_5	E	$2C_{5z}$	$2C_{5z}^2$	$5U$
a_1	a_1	1	1	1	1
a_2	a_2	1	1	1	-1
e_1	e_1	2	u	$-u-1$	0
e_2	e_2	2	$-u-1$	u	0

Y	E	$12C_{5z}$	$12C_{5z}^2$	$20C_3$	$15C_2$
a	1	1	1	1	1
t_1	3	u	$1-u$	0	-1
t_2	3	$1-u$	u	0	-1
g	4	-1	-1	1	0
h	5	0	0	-1	1

$$A_2 = \begin{pmatrix} -c & -d \\ d & -c \end{pmatrix}, \; B_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \; C_2 = \begin{pmatrix} c & -d \\ d & c \end{pmatrix}, \; D_2 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \; F_2 = \begin{pmatrix} -c & d \\ d & c \end{pmatrix},$$

$$c = 1/2, \qquad d = \sqrt{3}/2.$$

$$A_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad B_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad C_3 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

	C_i	C_2	C_s	C_{2h}	C_{2v}	D_2	C_{4v}	D_4	D_{2d}	T	O	T_d
x	a_u	b	a'	b_u	b_1	b_3	e	e	e	t	t_1	t_2
y	a_u	b	a'	b_u	b_2	b_2	e	e	e	t	t_1	t_2
z	a_u	a	a''	a_u	a_1	b_1	a_1	a_2	b_2	t	t_1	t_2

	C_3	C_{3v}	D_3	C_4	S_4	C_6	C_{3i}	C_{3h}	D_6	C_{6v}	D_{3h}
$x-iy$	$e^{(1)}$	e	e	$e^{(1)}$	$e^{(1)}$	$e_1^{(1)}$	$e_u^{(1)}$	$e'^{(1)}$	e_1	e_1	e'
$x+iy$	$e^{(2)}$	e	e	$e^{(2)}$	$e^{(2)}$	$e_1^{(2)}$	$e_u^{(2)}$	$e'^{(2)}$	e_1	e_1	e'
z	a	a_1	a_2	a	b	a	a_u	e''	a_2	a_1	a''

4.3 Классификация электронных состояний молекулы

Молекула представляет собой сложную квантово-механческую систему. Одним из часто применяемых способов приближённого нахождения её стационарных состояний является адиабатическая теория возмущений, использующая в качестве малого параметра величину $\kappa = (m/M)^{1/4}$, где m — масса электрона, а M — средняя масса ядер молекулы. В нулевом приближении волновая функция имеет вид произведения функций, описывающих электронное и ядерное (поступатедьное, вращательное и колебательное) состояния молекулы. Электронная функция является решением уравнения Шрёдингера для электронов в поле, создаваемом ядерным остовом в равновесной конфигурации. В одноэлектронном приближении полная электронная функция строится в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных функций. Последние определяются из уравнений, симметрия которых задаётся симметрией равновесной ядерной конфигурации, характеризуемой одной из точечных групп G. На основании теоремы Вигнера одноэлектронные энергии и волновые функции могут быть проклассифицированы по НП группы G. Это значит, что уровни энергии можно снабдить двумя значками. Один значок (γ) указывает на НП, по которому преобразуются соответствующие ему волновые функции, а второй — (n) нумерует уровни энергии независимых состояний, преобразующихся по эквивалентным представлениям: $E_{\gamma n}$. Сами же состояния кроме этих двух значков могут иметь третий, различающий функции, преобазующиеся по одному и тому же представлению, если оно многомерно: $\psi_{i\gamma n}$. Кратность вырождения уровня равна размерности n_γ НП γ.

Для примера приведём одноэлектронные уровни энернии верхних валентных состояний молекулы $C\,Cl_4$ в порядке возрастания энергий (рис. 5).

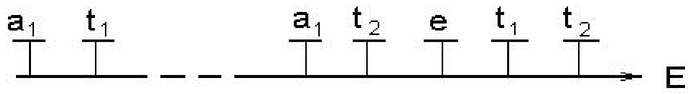


Рис. 5. Одноэлектронные уровни энергии верхних валентных состояни молекулы CCl_4.

4.4 Вопросы и упражнения

1. Какие элементы образуют группу симметрии молекулы?

2. Какие точечные группы называются кристаллографическими?

3. Что такое поворотная ось n-го порядка? Как она обозначается?

4. Что такое зеркально-поворотная ось n-го порядка? Как она обозначается?

5. Как обозначаются повороты вокруг осей симметрии (поворотных и зеркально-поворотных)?

6. Какая ось называется главной осью симметрии?

7. Как обозначаются горизонтальные оси симметрии второго порядка?

8. Как обозначаются плоскости отражения?

9. Какие элементы симметрии называются эквивалентными?

10. Какая ось называется двусторонней?

11. Как определить, является ли ось двусторонней?

12. Какие операции симметрии точечных групп входят в один класс?

13. Каков символ поворотной оси n-го порядка в интернациональной системе обозначений?

14. Как обозначается плоскость отражения в интернациональной системе?

15. Что такое инверсионная ось и как она обозначается в интернациональной системе?

16. Каким символом передаётся в интернациональной системе сочетание оси n-го порядка с перпендикулярной к ней плоскостью отражения (с проходящей через неё плоскостью отражения)?

17. Что обозначают символы a, b, e, t, g и h в обозначениях НП точечных групп?

18. Как по символу НП определить его четность отностительно отражения в плоскости σ_h?

19. Как по символу НП определить его четность отностительно инверсии?

20. Какие представления точечных групп называются физически неприводимыми?

21. Как по таблицам характеров групп G и C_i построить таблицу характеров группы $G \times C_i$?

22. Каким образом нумеруются одноэлектронные уровни энергии и волновые функции при их классификации по НП группы симметрии молекулы?

5 Пространственные группы и симметрия кристаллов

Для кристаллических твёрдых тел характерно регулярное расположение атомов в пространстве, выражающееся, в первую очередь, в повторяемости определённой совокупности атомов при сдвигах в трёх независимых направлениях. В реальных конечных кристаллах, строго говоря, такая периодичность отсутствует из-за наличия границ. Но чем дальше находится атом от границы, тем меньшее влияние оказывает граница на условия, в которых он находится. В макроскопических образцах кристалла число атомов вблизи границы мало по сравнению с общим числом атомов в кристалле. Поэтому, если интересоваться его "объёмными" свойствами, то целесообразно рассматривать модель безграничного кристалла. Кроме того, в реальном кристалле, как правило, присутствуют дефекты в виде атомов замещения, атомов в междоузлиях, вакансий и т. д. В дальнейшем будет рассматриваться идеализированная модель кристалла — бесконечный (а, следовательно, и безграничный) бездефектный кристалл. Как известно, атомы совершают малые колебания вокруг своих положений равновесия. Говоря о симметрии модели бесконечного кристалла, мы будем подразумевать симметрию его равновесной конфигурации, когда все атомы находятся в положениях равновесия.

Симметрия расположения атомов в кристалле обуславливает и симметрию его физических свойств. Две точки в кристалле называются эквивалентными, если одинаковы все их геометрические и физические свойства (расположение элементов симметрии, расположение атомов вокруг них, плотность заряда, напряжённости полей и т. д.). Операцией симметрии кристалла называется такое его преобразование в пространстве, при котором любая его точка переходит в эквивалентную. Для этого достаточно, чтобы эквивалентные атомы, образующие кристалл, переходили друг в друга (совмещение кристалла самого с собой). Совокупность операций симметрии кристалла образует его группу симметрии, называемую пространственной группой F. Группа F — подгруппа евклидовой группы $\mathbf{E}_3$ (см. раздел 1.13).

5.1 Подгруппа трансляций

С математической точки зрения свойство трёхмерной пространственной периодичности кристалла может быть описано с помощью группы трансляций T, являющейся бесконечной, дискретной подгруппой непрерывной подгруппы трансляций евклидовой группы $\mathbf{E}_3$. Множество векторов $\mathbf{a_n}$, при сдвигах на которые все атомы кристалла (вернее их равновесные положения) совмещаются сами с собой, замкнуто относительно обычного сложения векторов, которое и выступает в качестве групповой операции. Любой вектор этого множества может быть записан в виде целочисленной линейной комбинации трёх векторов основных трансляций $\mathbf{a}_i$ $(i = 1, 2, 3)$:

$$\mathbf{a_n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \qquad \mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3), \quad n_i \text{ — целые числа.} \tag{83}$$

Саму трансляцию на вектор $\mathbf{a_n}$ будем обозначать $(E|\mathbf{a_n})$. Группа трансляций T с элементами $(E|\mathbf{a_n}) \in T$ абелева и имеет структуру прямого произведения трёх групп трансляций $T^{(i)}$ с элементами $(E|n_i\mathbf{a}_i)$ ($i = 1, 2, 3$, n_i — целые числа):

$$T: \qquad T^{(1)} \times T^{(2)} \times T^{(3)}.$$

5.2 Решетки Браве и сингонии

Отложим все векторы $\mathbf{a_n}$ (83) от одной точки, которую примем за начало координат. Концы векторов $\mathbf{a_n}$ являются узлами так называемой решётки Браве группы трансляций T. Решётка Браве даёт наглядное представление о трёхмерной периодичности кристаллических структур. Векторы $\mathbf{a_n}$ называют также векторами решётки (Браве).

Группа трансляций T (или соответствующая ей решётка Браве) обладает собственной точечной симметрией — совокупностью ортогональных операций, переводящих вектор решетки в вектор решетки (совмещающих решётку Браве саму с собой). Эти операции образуют точечную группу G_0.

Группа G_0 определяет кристаллическую систему или сингонию. С трансляционной симметрией совместимы лишь семь точечных групп. Они перечислены и названы соответствующие им сингонии в табл. 5. Две решётки Браве с одной и той же группой G_0 называются однотипными, если они могут быть переведены друг в друга непрерывной деформацией, не понижающей симметрии решётки.

Если в трёхмерном пространстве существет 14 типов решёток Браве, распределение которых по сингониям показано также в табл. 5. В кристаллах в пределах одной примитивной ячейки может находиться один или несколько атомов. Если задать их положение в нулевой примитивной ячейке, то положение атомов в других примитивных ячейках определится трансляционной симметрией кристалла.

Таблица 5: Распределение кристаллических классов и решеток Браве по сингониям G_o

G_0 и кристалл. классы G	Тип решетки		Векторы основных трансляций
Триклинная S_2 E, S_2	P	Γ_t	Произвольные некомпланарные
Моноклинная C_{2h} C_s, C_2, C_{2h}	P A,B.C	Γ_m Γ_m^b	$(0,-b,0),(a\sin\gamma,-a\cos\gamma,-c),(0,0,c)$ $(0,-b,0),(a\sin\gamma,-b\cos\gamma,-c)/2,$ $(a\sin\gamma,-b\cos\gamma,c)/2$
Ромбическая D_{2h} C_{2v}, D_2, D_{2h}	P A,B.C F I	Γ_o Γ_o^b Γ_o^f Γ_o^v	$(0,-b,0),(a,0,0),(0,0,c)$ $(1/2)(a,-b,0),(1/2)(a,b,0),(0,0,c)$ $(a,0,c)/2,(0,-b,c)/2,(a,-b,0)/2$ $(a,b,c)/2,(-a,-b,c)/2,(a,-b,-c)/2$
Тетрагональная D_{4h} S_4, D_{2d}, C_4, C_{4h}, C_{4v} D_4, D_{4h}	P I	Γ_q Γ_q^v	$(a,0,0),(0,a,0),(0,0,c)$ $(1/2)(-a,a,0),(1/2)(a,-a,c),(a,a,-c)$
Тригональная D_{3d} C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}	R	Γ_{rh}	$(a,0,c),(-a/2,\sqrt{3}a/2,c),$ $(-a/2,-\sqrt{3}a/2,c)$
Гексагональная D_{6h} C_3, S_6, C_{3v}, C_{3h}, D_3, D_{3d} D_{3h}, C_6, C_{6v}, C_{6h}, D_6, D_{6h}	H	Γ_h	$(\sqrt{3}a/2,-a/2,0),(0,a,0),(0,0,c)$
Кубическая O_h T, T_h, T_d, O, O_h	P F I	Γ_c Γ_c^f Γ_c^v	$(a,0,0),(0,a,0),(0,0,c)$ $(0,a,a)/2,(a,0,a)/2,(a,a,0)/2$ $(-a,a,a)/2,(a,-a,a)/2,(a,a,-a)/2$

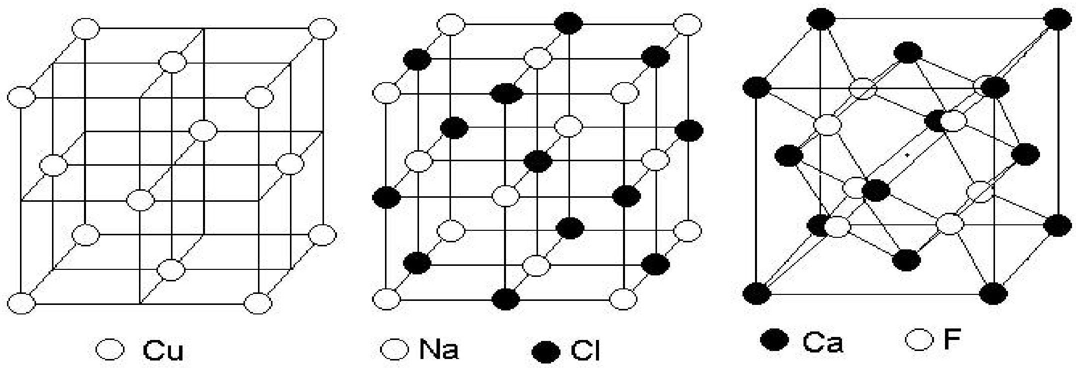


Рис. 6. Кристаллы с гранецентрированной кубической решеткой с одним (Cu), двумя (NaCl) и тремя (CaF_2) атомами в примитивной ячейке.

Операции $g \in G_0$ в сочетании с операциями трансляционной симметрии T образуют полную группу симметрии решётки Браве F_0. Если при операциях из группы F_0 кристалл совмещается сам с собой, то F_0 является и группой симметрии кристалла $F = F_0$. Так обстоит дело в одноатомных (один атом в примитивной ячейке) кристаллах, в которых атомы можно считать расположенными в узлах решётки Браве и все они трансляционно эквивалентны (например, кристаллы меди с гранецентрированной решёткой Браве). Так может быть и при нескольких атомах, приходящихся на одну примитивную ячейку. Примерами таких кристаллов могут служить кристаллы поваренной соли

($NaCl$) и флюорита (CaF_2) с гранецентрированной кубической решёткой (рис. 6).

5.3 Примитивная ячейка, ячейка Вигнера-Зейтца

Минимальная по объёму область пространства, трансляциями которой на векторы (83) можно покрыть всё пространство без промежутков и наложений, называется примитивной ячейкой. Её можно выбрать множеством способов. Укажем два из них. Примитивной является ячейка в форме параллелепипеда, построенного на трёх векторах основных трансляций $\mathbf{a}_i$. Его объём $V_{\mathbf{a}} = |(\mathbf{a}_1, [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3])|$. Очевидно, все примитивные ячейки независимо от их формы имеют одинаковые объёмы. Другим часто употребляемым выбором примитивной ячейки является симметричная ячейка (или ячейка Вигнера — Зейтца). Для её построения нужно соединить нулевой узел решётки Браве (начало координат) со всеми остальными (достаточно с несколькими первыми "слоями" узлов решётки Браве) и провести через середины этих отрезков перпендикулярные им плоскости. Они и вырежут в пространстве вокруг нулевого узла многогранник, инвариантный относительно операций из точечной группы G_0 и образующий также примитивную ячейку с объёмом $V_{\mathbf{a}}$.

Отметим также неоднозначность выбора векторов основных трансляций $\mathbf{a}_i$. Очевидно, любые три вектора

$$\mathbf{a}'_{i'} = \sum_i l_{i'i}\mathbf{a}_i,$$

полученные из $\mathbf{a}_i$ с помощью целочисленной матрицы l с $L = |\det l| = 1$, также могут быть приняты за векторы основных трансляций и определяют ту же самую группу трансляций T. Обычно за векторы основных трансляций выбирают самые короткие, образующие правую тройку векторов.

5.4 Элементы симметрии пространственной группы

Некоторые $g \in G_o$ могут и не быть операциями симметрии кристалла. Возможно также, что для совмещения кристалла с собой операцию g следует сопроводить поступательным перемещением (трансляцией) на вектор $\widetilde{\mathbf{a}}_g$, отличный от вектора решётки. Вектор $\widetilde{\mathbf{a}}_g$ называют вектором несобственной трансляции. Операцией симметрии в этом случае является комбинированная операция $(g|\widetilde{\mathbf{a}}_g)$: ортогональное преобразование g, сопровождаемое несобственной трансляцией на вектор $\widetilde{\mathbf{a}}_g$.

Пусть $g(\vec{\beta}_o)$ — поворот на угол β вокруг оси, направленной по вектору $\vec{\beta}_o$ и проходящей через точку О. Разложим вектор $\widetilde{\mathbf{a}}_g$ на две составляющие: $\widetilde{\mathbf{a}}_\parallel || \vec{\beta}_o$ и $\widetilde{\mathbf{a}}_\perp \perp \vec{\beta}_o \quad (\widetilde{\mathbf{a}}_g = \widetilde{\mathbf{a}}_\parallel + \widetilde{\mathbf{a}}_\perp)$.

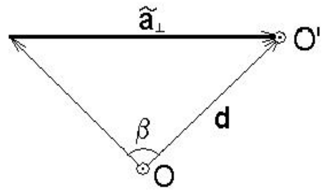


Рис. 7. Винтовая ось O' $(O'|\widetilde{\mathbf{a}}_\parallel) = (O|\widetilde{\mathbf{a}})$.

Выполненное на рис. 7 построение показывает, что операция $(g(\vec{\beta}_o)|\widetilde{\mathbf{a}}_\perp)$ есть поворот на угол β вокруг оси O', параллельной оси O и отстоящей от неё на вектор $\mathbf{d}$, связанный с $\widetilde{\mathbf{a}}_\perp$ соотношением $\mathbf{d} - g(\vec{\beta}_o)\mathbf{d} = \widetilde{\mathbf{a}}_\perp$. В целом операция $(g(\vec{\beta}_o)|\widetilde{\mathbf{a}}) = (g(\vec{\beta}_{o'})|\widetilde{\mathbf{a}}_\parallel)$ является поворотом на угол β вокруг оси, проходящей через точку O', сопровождаемым трансляцией на вектор $\widetilde{\mathbf{a}}_\parallel$ вдоль оси вращения. Такое вращение называется винтовым, а ось O' — винтовой.

Пусть $\sigma(\vec{\omega})$ — отражение в плоскости, положение которой в пространстве определяется единичным вектором $\vec{\omega}$, перпендикулярным плоскости. Операция

$$(\sigma(\vec{\omega})|\widetilde{\mathbf{a}}) = (\sigma(\vec{\omega})|\widetilde{\mathbf{a}}_\perp + \widetilde{\mathbf{a}}_\parallel) = (\sigma'(\vec{\omega})|\widetilde{\mathbf{a}}_\perp)$$

есть отражение в плоскости σ', параллельной плоскости σ и смещённой от неё на вектор $\mathbf{d} = \widetilde{\mathbf{a}}_\parallel/2$, сопровождаемое трансляцией в плоскости σ' на вектор $\widetilde{\mathbf{a}}_\perp \perp \vec{\omega}$. Такая операция носит название скользящего отражения (σ' — плоскость скользящего отражения, рис. 8).

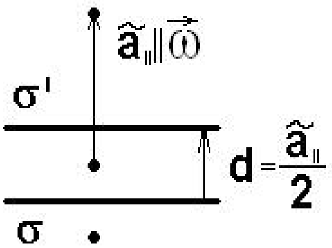


Рис. 8. Плоскость скользящего отражения.

Всякая операция симметрия кристалла может быть записана в виде $f = (g|\widetilde{\mathbf{a}}_g + \mathbf{a}_\mathbf{n})$, $f \in F$. Под действием операции $(g|\widetilde{\mathbf{a}}_g + \mathbf{a}_\mathbf{n})$ точка $\mathbf{r}$ пространства переходит в точку

$$\mathbf{r}' = (g|\widetilde{\mathbf{a}}_g + \mathbf{a}_\mathbf{n})\mathbf{r} = g\mathbf{r} + \widetilde{\mathbf{a}}_g + \mathbf{a}_\mathbf{n}.$$

Последовательное применение двух таких преобразований к вектору $\mathbf{r}$ приводит к следующему закону умножения элементов симметрии кристалла:

$$(g_2|\widetilde{\mathbf{a}}_2 + \mathbf{a}_{\mathbf{n}_2})(g_1|\widetilde{\mathbf{a}}_1 + \mathbf{a}_{\mathbf{n}_1}) = (g_2 g_1|\widetilde{\mathbf{a}}_2 + \mathbf{a}_{\mathbf{n}_2} + g_2\widetilde{\mathbf{a}}_1 + g_2\mathbf{a}_{\mathbf{n}_1}). \quad (84)$$

В частности из формулы (84) следует, что элемент, обратный к $(g|\widetilde{\mathbf{a}} + \mathbf{a}_\mathbf{n})$, имеет вид

$$(g|\widetilde{\mathbf{a}}_g + \mathbf{a}_\mathbf{n})^{-1} = (g^{-1}| - g^{-1}\widetilde{\mathbf{a}}_g - g^{-1}\mathbf{a}_\mathbf{n}).$$

5.5 Кристаллические классы

Совокупность ортогональных преобразований g, входящих в операции симметрии $f \in F$ кристалла, образуют группу $G \subseteq G_0$. Группа G характеризует симметрию направлений в кристалле, так как операции переводят любое направление в эквивалентное (обладающее теми же физическими и геометрическими свойствами). Подчеркнём, что ортогональное преобразование $g \in G$ может и не быть элементом симметрии кристалла. Кристаллы с одной и той же группой G относят к одному кристаллическому классу. Всего существуют 32 кристаллических класса G, так как семь групп G_0, определяющих сингонию, имеют 32 подгруппы. Кристаллический класс G относят к сингонии G_0, если $G \subseteq G_0$ и соответствующая ему решётка Браве малой деформацией векторов основных трансляций не может быть переведена в один из типов решёток более низкой по симметрии сингонии. Распределение 32-х кристаллических классов по сингониям указано в табл. 5.

Пять классов сингонии D_{3d} повторены в сингонии D_{6h} именно потому, что решётки Браве Γ_h и Γ_{rh} не могут быть переведены друг в друга малой деформацией векторов основных трансляций.

5.6 Структура пространственных групп и их символы интернациональные и по Шёнфлису

Соотношение

$$f(E|\mathbf{a_n})f^{-1} = (E|g\mathbf{a_n}) \qquad (f = (g|\widetilde{\mathbf{a}}_g + \mathbf{a_m}) \in F)$$

показывает, что подгруппа T в группе F является инвариантной. Напишем разложение группы F на смежные классы по инвариантной подгруппе T:

$$F = \sum_{g \in G} (g|\widetilde{\mathbf{a}}_g)T. \tag{85}$$

Фактор-группа F/T изоморфна группе G (кристаллическому классу).

Для задания пространственной группы F необходимо указать:

1. векторы основных трансляций $\mathbf{a}_i$, определяющие группу трансляций T;

2. точечную группу $G \subseteq G_0$ (кристаллический класс);

3. расположение элементов симметрии (оси и плоскости) относительно векторов $\mathbf{a}_i$;

4. набор несобственных трансляций $\widetilde{\mathbf{a}}_g$, сопровождающих операции $g \in G$.

Обычно начало координат выбирают в центре инверсии (если он есть) или в точке пересечения возможно большего числа элементов симметрии (осей и/или плоскостей). Если выбором начала можно добиться, чтобы все представители смежных классов в разложении (85) были ортогональными операциями (все $\widetilde{\mathbf{a}}_g = 0$), то группа называется симморфной и является произведением (полупрямым) двух своих подгрупп T и $G : F = T \wedge G$. В противном случае группа называется несимморфной. Из 230 пространственных групп в трёхмерном пространстве 73 — симморфные и 137 — несимморфные.

Каждой пространственной группе присвоен номер (от 1 до 230). В шенфлисовских обозначениях пространственных групп используют шенфлисовский символ кристаллического класса. В пределах одного класса группы различаются верхним индексом. Например, O_h^1, O_h^5, O_h^7, D_{3d}^6 и т. д. Наибольшую информацию об элементах группы содержит её интернациональный символ, в котором указан тип решётки (P — простая, F — гранецентрированная, I — объёмноцентрированная, A, B, C — базоцентрированные). Для симморфных групп символом кристаллического класса служит интернациональное обозначение соответствующей ему точечной группы. Например, пространственная группа O_h^5 (№ 225) в интернациональных обозначениях имеет символ $Fm\bar{3}m$.

Для несимморфных групп в символе точечной группы указывается также, какие поворотные оси являются винтовыми и какие плоскости — плоскостями скользящего отражения. Например, группа № 136 или D_{4h}^{14} в интернациональных обозначениях имеет символ $P\,4_2/mnm$. Точечная группа кристаллического класса в этом примере имеет символ $4/mmm$ или в более полной записи $\dfrac{4}{m}\dfrac{2}{m}\dfrac{2}{m}$, что указывает на присутствие оси четвёртого порядка, двух пар перпендикулярных ей осей второго порядка и перпендикулярных им плоскостей отражения. В символе пространственной группы отражено, что ось четвёртого порядка — винтовая с трансляцией на пол-периода вдоль этой оси при повороте на угол $\pi/2$ и две из четырёх вертикальных плоскостей являются плоскостями скользящего отражения с трансляциями в горизонтальном направлении (n символизирует плоскость скользящего отражения с несобственной трансляцией в горизонтальном направлении).

5.7 Неприводимые представления подгруппы трансляций

Начнём изучение НП пространственной группы F с представлений её инвариантной подгруппы T. Так как группа T абелева, то все её НП одномерны. Элементу $(E|\mathbf{a_n})$ сопоставляется число, по модулю равное единице. Совокупность чисел $\exp[-i\,(\mathbf{k}, \mathbf{a_n})]$ при фиксированном векторе $\mathbf{k}$ и образует НП группы трансляций T. Дейтсвительно, произведению элементов $(E|\mathbf{a_n})(E|\mathbf{a_m}) = (E|\mathbf{a_n} + \mathbf{a_m})$ сопоставляется произведение чисел

$$\exp[-i\,(\mathbf{k}, \mathbf{a_n})]\exp[-i\,(\mathbf{k}, \mathbf{a_m})] = \exp[-i\,(\mathbf{k}, (\mathbf{a_n} + \mathbf{a_m}))].$$

Вектор $\mathbf{k}$, называемый волновым вектором, нумерует НП группы T. Если $U(\mathbf{k})$ — базисный вектор $\mathbf{k}$-го НП группы T, то

$$\widehat{(E|\mathbf{a_n})}\,U(\mathbf{k}) = \exp[-i\,(\mathbf{k}, \mathbf{a_n})]\,U(\mathbf{k}).$$

5.8 Обратная решетка, зона Бриллюэна

Построим три вектора

$$\mathbf{B}_1 = 2\pi\frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V_\mathbf{a}}, \qquad \mathbf{B}_2 = 2\pi\frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V_\mathbf{a}}, \qquad \mathbf{B}_3 = 2\pi\frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V_\mathbf{a}},$$

удовлетворяющие соотношениям $(\mathbf{B}_i, \mathbf{a}_j) = 2\pi\delta_{ij}$. Векторы $\mathbf{B}_i$ называют векторами основных трансляций обратной решётки. Вектор

$$\mathbf{B_m} = m_1\mathbf{B}_1 + m_2\mathbf{B}_2 + m_3\mathbf{B}_3, \qquad (m_1, m_2, m_3 \text{ — целые числа})$$

представляет собой произвольный вектор обратной решётки. Концы всевозможных векторов $\mathbf{B_m}$, отложенных от одной точки, образуют обратную решётку, которая имеет, как можно показать, ту же точечную группу симметрии G_0, что и соответствующая ей прямая решётка. Для скалярного произведения имеем $(\mathbf{B_m}, \mathbf{a_n}) = 2\pi \sum\limits_i m_i n_i$. Поэтому

$$\exp\left[-i\left(\mathbf{k}+\mathbf{B_m}, \mathbf{a_n}\right)\right] = \exp\left[-i\left(\mathbf{k}, \mathbf{a_n}\right)\right], \tag{86}$$

т. е. волновые векторы, отличающиеся друг от друга на вектор обратной решётки (эквивалентные векторы), определяют одно и то же НП группы T.

Волновой вектор $\mathbf{k}$ можно считать изменяющимся в пределах одной и той же примитивной ячейки обратной решётки, которую выбирают симметричной. Её называют зоной Бриллюэна (ЗБ). Она строится точно таким же образом, как ячейка Вигнера-Зейтца прямой решётки. Из процедуры построения ЗБ непосредственно следует, что внутри неё нет ни одной пары эквивалентных векторов, а на поверхности любая точка имеет по крайней мере одну ей эквивалентную, лежащую также на поверхности ЗБ. На рис. 9 представлена ЗБ для гранецентрированной кубической (ГЦК) решётки, для которой обратная решетка является объёмноцентрированной.

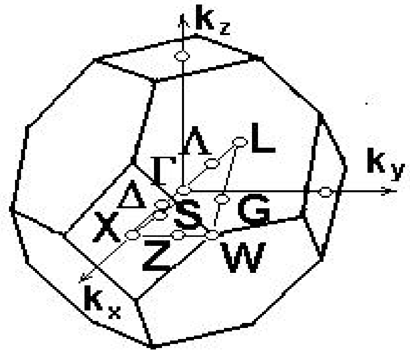


Рис. 9. Зона Бриллюэна для гранецентрированной кубической решётки.

В модели конечного, но безграничного кристалла (кристалл с замкнутыми друг на друга противоположными гранями), группа трансляций конечна и число ее НП тоже конечно. Волновые векторы $\mathbf{k}$, нумерующие НП группы F, в этом случае образуют дискретную совокупность, а число возможных значений $\mathbf{k}$ равно числу элементов в группе T, т. е. числу примитивных ячеек в кристалле.

5.9 Группа волнового вектора и её допустимые неприводимые представления

Изучим теперь структуру НП пространственной группы F. Пусть матрицы $D(f)$ образуют некоторое НП группы F. Выберем в пространстве НП в качестве базисных векторы $U(\mathbf{k})$ НП группы трансляций T. В этом базисе матрицы $D((E|\mathbf{a_n}))$ имеют диагональный вид с числами (86) на диагонали. Пусть $U_i(\mathbf{k})$ $(i = 1, 2 \ldots p)$ линейно-независимые векторы в пространстве НП $D(f)$, преобразующиеся по $\mathbf{k}$-му НП группы T. Так как $f = (g|\widetilde{\mathbf{a}}_g + \mathbf{a_n})$ и

$$\widehat{(E|\mathbf{a_n})}\hat{f}\,U_i(\mathbf{k}) = \hat{f}\widehat{(E|g^{-1}\mathbf{a_n})}U_i(\mathbf{k}) = \exp[-i(g\mathbf{k}, \mathbf{a_n})]\hat{f}U_i(\mathbf{k}), \tag{87}$$

то вектор $U_i(f\mathbf{k}) = \hat{f}U_i(\mathbf{k})$ преобразуется по НП $f\mathbf{k} = g\mathbf{k}$ группы T. Отберём из группы F элементы f_s, которые оставляют вектор $\mathbf{k}$ неизменным, либо переводят его в ему эквивалентный:

$$\hat{f}_s\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{B}_\mathbf{m}.$$

Они образуют группу $F_\mathbf{k}$, так как удовлетворяют всем групповым аксиомам. Группа $F_\mathbf{k}$, называемая группой волнового вектора $\mathbf{k}$, содержит группу T в качестве инвариантной подгруппы. Запишем разложение группы $F_\mathbf{k}$ на левые смежные классы по инвариантной подгруппе трансляций:

$$F_\mathbf{k} = \sum_s \hat{f}_s T, \qquad \hat{f} = (\hat{g}_s|\widetilde{\mathbf{a}}_s). \tag{88}$$

Ортогональные операции $\hat{g}_s$ образуют точечную группу $G_\mathbf{k}$, называемую точечной группой волнового вектора. Векторы $U_i(\mathbf{k})$ $(i = 1, 2, \dots p)$ под действием операторов $\hat{f}(f \in F_\mathbf{k})$ преобразуются друг через друга. Следовательно, они образуют пространство $L^{(\mathbf{k})}$ представления $D^{(\mathbf{k}\gamma)}$ группы $F_\mathbf{k}$. Далее будет показано, что оно неприводимо. Это представление группы $F_\mathbf{k}$ обладает той особенностью, что на элементах группы трансляций $(E|\mathbf{a}_\mathbf{n})$ матрицы представления кратны единичной с множителем $\exp[-i\,(\mathbf{k}, \mathbf{a}_\mathbf{n})]$, т. е. их базис состоит из векторов, преобразующихся по одному и тому же ($\mathbf{k}$-му) НП группы трансляций. Такие представления группы $F_\mathbf{k}$ называются допустимыми. Разложим группу F на смежные классы по подгруппе $F_\mathbf{k}$:

$$F = \sum_{t=1}^{q} \hat{f}'_t\, F_\mathbf{k}, \qquad \hat{f}'_t = (\hat{g}'_t|\widetilde{\mathbf{a}}'_t).$$

Согласно выражению (87) элементы $\hat{f}'_t$ переводят вектор $\mathbf{k}$ в вектор $\mathbf{k}_t = \hat{f}'_t\mathbf{k} = \hat{g}'_t\mathbf{k}$. Векторы $\hat{f}'_t\, U_i(\mathbf{k})$ $(i = 1, 2, \dots p)$ при фиксированном t образуют пространство $L^{(\mathbf{k}_t)}$, преобразующееся по $\mathbf{k}_t$-му НП группы T, и также содержатся в пространстве L исходного НП $D(f)$ группы F. Функции

$$\hat{f}'_t\, U_i(\mathbf{k}), \qquad (i = 1, 2, \dots p, \quad t = 1, 2, \dots q) \tag{89}$$

и образуют пространство L этого НП $D(f)$ размерности pq:

$$L = \sum_{t=1}^{q} L^{(\mathbf{k}_t)}.$$

Покажем, что допустимое представление $D^{(\mathbf{k}\gamma)}$ группы $F_\mathbf{k}$ неприводимо. Предположим противное и выделим в пространстве $L^{(\mathbf{k})}$ размерности p подпространство размерности $p' < p$ НП группы $F_\mathbf{k}$ с базисными векторами $\widetilde{U}_{i'}(\mathbf{k})$

$(i' = 1, 2, \dots p')$. Тогда векторы $\hat{f}'_t \tilde{U}_{i'}(\mathbf{k})$ $(i' = 1, 2, \dots p',\ t = 1, 2, \dots q)$ образовывали бы пространство представление группы F размерности $qp' < qp$, что невозможно в виду его неприводимости.

Таким образом, пространство L исходного НП группы F разбивается на q подпространств $L^{(\mathbf{k}_t)}$ размерности p. Можно показать, что в подпространстве $L^{(\mathbf{k}_t)}$ реализуется допустимое НП группы $F_{\mathbf{k}_t} = \hat{f}'_t F_{\mathbf{k}} \hat{f}'^{-1}_t$ (группа волнового вектора $\mathbf{k}_t$).

5.10 Звезда волнового вектора

Совокупность волновых векторов $\mathbf{k}_t = \hat{f}'_t \mathbf{k}$ $(t = 1, 2, \dots q)$ образует звезду ${}^*\mathbf{k}$ волнового вектора $\mathbf{k}$. Вся звезда определяется заданием одного (любого) вектора. Для получения остальных векторов звезды достаточно подействовать на него операциями $g \in G$ и отобрать из полученных n_G (порядок группы G) векторов неэквивалентные. Число векторов в звезде равно $q = n_G/n_{G_\mathbf{k}}$, где $n_{G_\mathbf{k}}$ — порядок точечной группы волнового вектора $\mathbf{k}$ и может меняться в зависимости от положения вектора $\mathbf{k}$ в ЗБ от 1 до n_G. Например для $\mathbf{k} = 0$ (точка Γ в ЗБ) $G_\Gamma = G$ и $q = 1$. Если точка $\mathbf{k}$ не лежит на каком-либо элементе симметрии (оси вращения или плоскости отражения), то $G_\mathbf{k}$ не содержит элементов, кроме единичного, и $q = n_G$.

Каждому НП группы F соответсвует некоторая звезда ${}^*\mathbf{k}$ в ЗБ. Фиксированной звезде ${}^*\mathbf{k}$ в ЗБ может отвечать несколько НП группы F. Поэтому для индексации НП группы F используют два символа: символ звезды и значок γ, различающий НП с одной и той же звездой.

5.11 Малые и полные НП пространственной группы

Из вышеизложенного следует, что между полными НП группы F с заданной звездой ${}^*\mathbf{k}$ и допустимыми НП группы волнового вектора $F_\mathbf{k}$ существует взаимно однозначная связь. Из базиса $U_i(\mathbf{k})$ допустимого НП группы $F_\mathbf{k}$ индуцируется базис НП группы F (89). Можно показать, что матрицы НП группы F в этом базисе выражаются через матрицы допустимого НП группы $F_\mathbf{k}$. Поэтому допустимые НП группы $F_\mathbf{k}$ называют малыми НП группы F. Во многих приложениях теории пространственных групп достаточно знание малых НП групп F.

Группа $F_\mathbf{k}$ сама является пространственной (содержит подгруппу трансляций) и имеет бесконечное число НП. Однако с НП группы F связаны только допустимые НП группы $F_\mathbf{k}$, т.е. такие, которые при органичении на группу трансляций T распадаются на эквивалентные НП этой группы, характеризуемые вектором $\mathbf{k}$.

Группа $F_{\mathbf{k}}$ содержит бесконечное множество элементов, но для полного задания её допустимого НП достаточно указать матрицы (или характеры) только для элементов $\tilde{f}_s$ в разложении (88), так как трансляциям $(E|\mathbf{a_n})$ соответствуют единичные матрицы, умноженные на $\exp\left[-i\left(\mathbf{k},\mathbf{a_n}\right)\right]$.

Таблица 6: Малые НП пространственной группы O_h^7

$$B_1 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,1), \qquad B_2 = \frac{2\pi}{a}(1,-1,1), \qquad B_3 = \frac{2\pi}{a}(1,1,-1);$$

$\mathbf{k}$	$\mathrm{G}_{\mathbf{k}}$	Малые НП	$\exp(-i\,\pi p)$
$\Gamma\ (0,0,0)$	$\mathrm{O}_h\,(1)$	табл.4	
$X\ (0,1/2,1/2)$	$\mathrm{D}_{4h}\,(3)$	табл.6a	
$L\ (1/2,1/2,1/2)$	$\mathrm{D}_{3d}\,(4)$	табл.4, $C_{3z}\longrightarrow C_{31}$, $U_y\longrightarrow U_{y\bar{z}}$	
$W\ (1/4,1/2,1/4)$	$\mathrm{D}_{2d}\,(6)$	табл.6b	
$\Delta\ (0,p,p)$	$\mathrm{C}_{4v}\,(6)$	табл.4, $C_{4z}\longrightarrow C_{4x}$, $C_{2z}\longrightarrow C_{2x}$,	C_{4x}, C_{4x}^{-1}
		$\sigma_x\longrightarrow\sigma_y$, $\sigma_{xy}\longrightarrow\sigma_{yz}$	σ_y,σ_z
$\Lambda\ (p,p,p)$	$\mathrm{C}_{3v}\,(8)$	табл.4, $C_{3z}\longrightarrow C_{31}$, σ_y, $\sigma_{y\bar{z}}$	
$\Sigma\ (p/2,p/2,p)$	$\mathrm{C}_{2v}\,(12)$	табл.4, $C_{2z}\longrightarrow U_{xy}$, $\sigma_y\longrightarrow\sigma_{x\bar{y}}$	U_{xy}, σ_z
		$\sigma_x\longrightarrow\sigma_z$	
$Z\ (p/2,1/2,(p+1)/2)$	$\mathrm{C}_{2v}\,(12)$	табл.6c	
$S\ (p,(p+1)/2,(p+1)/2)$	$\mathrm{C}_{2v}\,(12)$	табл.4, $C_{2z}\longrightarrow U_{yz}$, $\sigma_y\longrightarrow\sigma_{yz}$	
		$\sigma_x\longrightarrow\sigma_x$	
$Q\ ((2p+1)/2,1/2,(3-2p)/2)$	$C_2\,(24)$	табл.4, $C_{2z}\longrightarrow U_{x\bar{z}}$	

Таблица 6 a

X	E	C_{2x}	$\sigma_{\overline{y}z}$	σ_{yz}	$U_{\overline{y}z}$	U_{yz}
1	2	2	2	2	0	0
4	2	2	-2	-2	0	0
2	2	-2	0	0	2	-2
3	2	-2	0	0	-2	2

Таблица 6 b

W	E	S_{4y}	S_{4y}^{-1}
1	2	$1-i$	$1+i$
2	2	$1+i$	$1-i$

Таблица 6 c

Z	E
1	2

У группы F бесконечно много НП, но число различных типов НП конечно и сравнительно невелико. В таблицах малых НП пространственных групп приводятся допустимые НП групп $F_{\mathbf{k}}$, соответствующие симметричным точкам ЗБ, а также для точек $\mathbf{k}$, лежащих на элементах симметрии (осях вращения и плоскостях отражения) в ЗБ. Симметричной называют такую изолированную точку ЗБ, в малой окрестности которой нет точек с равной ей симметрией. Для обозначения точек $\mathbf{k}$ в ЗБ используются заглавные буквы греческого и латинского алфавитов (см. рис. 9).

В качестве символа малого НП группы F используется символ точки $\mathbf{k}$. Неэквивалентные представления с одним и тем же волновым вектором различаются числовым индексом при символе точки, а также знаками $\pm$ или штрихом, проставляемыми справа сверху символа точки (Γ_3^+, Γ_4^-, X_2 и т. д.).

Как пример в табл. 6 приведены малые НП группы O_h^7 (решётка кубическая гранецентрированная). В этой группе для элементов $(\hat{g}|\widetilde{\mathbf{a}})$ в разложении (85) $\widetilde{\mathbf{a}} = 0$ для $g \in T_d$ и $\widetilde{\mathbf{a}} = \left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$ для $g \in IT_d$. Симметрией O_h^7 обладают многие кристаллы, в частности, алмаз, идеализированный β-кристобалит SiO_2, шпинель Al_2MgO_4.

В табл. 6 в первой строке приведены декартовы координаты векторов основных трансляций $\mathbf{B}_i$ обратной решетки (a — ребро кубической ячейки). В первом столбце перечислены точки ЗБ с указанием их координат κ_1, κ_2, κ_3 (в разложении по векторам $\mathbf{B}_i$: $\mathbf{k} = \sum\limits_i \kappa_i \mathbf{B}_i$). Во втором столбце даны точечные группы $G_\mathbf{k}$ волновых векторов $\mathbf{k}$. В скобках указано число лучей в звезде $^*\mathbf{k}$. В третьем столбце дана ссылка на таблицу малых НП группы Г с заданной звездой (допустимых НП групп $F_\mathbf{k}$). В этих таблицах приводятся характеры, в некоторых случаях и матрицы, только для элементов $\tilde{f}_s$ — представителей смежных классов группы $F_\mathbf{k}$ в разложении (88).

Допустимые НП некоторых групп $F_\mathbf{k}$ связаны с НП точечных групп. Однако элементы симметрии (оси и плоскости) в группе $F_\mathbf{k}$ могут иметь другую ориентацию в пространстве, чем та, которая принята в табл. 4. Поэтому в третьем же столбце табл. 6 указано, как следует изменить ориентацию элементов симметрии (символы операции симметрии) в таблицах НП точечных групп, чтобы получить нужные таблицы допустимых НП групп $F_\mathbf{k}$. Кроме того, в некоторых случаях характеры (и матрицы) в этих таблицах следует умножить на $\exp(-i\pi p)$. Эти случаи отмечены в четвёртом столбце табл. 6.

5.12 Условия совместности

Каждая точка $\mathbf{k}$ в ЗБ характеризуется своей точечной группой симметрии $G_\mathbf{k}$. При движении по ЗБ от точки $\mathbf{k}$ к точке $\mathbf{k}'$, обладающей меньшей симметрией ($G_{\mathbf{k}'} \subset G_\mathbf{k}$), мы переходим от группы $F_\mathbf{k}$ к её подгруппе $F_{\mathbf{k}'}$. При ограничении допустимых НП группы $F_\mathbf{k}$ на подгруппу $F_{\mathbf{k}'}$ получаются, вообще говоря, приводимые её представления, которые можно разложить на неприводимые. Устанавливаемая таким образом связь НП групп $F_\mathbf{k}$ и $F_{\mathbf{k}'}$ носит название условий совместности. Для пространственной группы O_h^7 они приведены в табл. 7.

Таблица 7: Таблицы совместности для НП группы O_h^7

Γ	1^+	1^-	2^+	2^-	3^+	3^-	4^+	4^-	5^+	5^-
Δ	1	2	3	4	1,3	2,4	2,5	1,5	4,5	3,5
Λ	1	2	2	1	3	3	2,3	1,3	1,3	2,3
Σ	1	2	4	3	1,4	2,3	2,3,4	1,3,4	1,2,3	1,2,4

X	1	2	3	4
Δ	$1,4$	5	5	$2,3$
Z	1	1	1	1
S	$1,3$	$3,4$	$1,2$	$2,4$

L	1^+	1^-	2^+	2^-	3^+	3^-
Λ	1	2	2	1	3	3
Q	1	1	2	2	$1,2$	$1,2$

W	1	2
Z	1	1
Q	$1,2$	$1,2$

Когда допустимые НП связаны с НП точечной группы, им присвоены числовые индексы, совпадающие с порядковым номером представления в таблице НП этой точечной группы, а представления с разной чётностью по отношению к инверсии различаются знаками $\pm$.

Для краткости в условиях совместности символы точек $\mathbf{k}$ указаны лишь один раз в начале строки, далее в строке крупно даны сами числовые индексы и знаки $\pm$ (где они необходимы). Например, из табл. 7 следует, что при переходе из точки Γ на направления Δ, Λ, Σ

$$\Gamma_5^+ \to \Delta_4 + \Delta_5; \qquad \Gamma_5^+ \to \Lambda_1 + \Lambda_3; \qquad \Gamma_5^+ \to \Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3.$$

5.13 Классификация электронных состояний и уровней энергии кристаллов

Пусть $\varphi(\mathbf{r})$ — одноэлектронная волновая функция, являющаяся собственной функцией оператора энергии $\hat{H}$ электрона в периодическом поле кристалла, группа симметрии которого — пространственная группа F. Согласно теореме Вигнера (см. подраздел 2.13) собственные функции и собственные значения (одноэлектронные энергии) оператора $\hat{H}$ могут быть проклассифицированы по НП его группы симметрии F.

НП $(^*\mathbf{k}, \gamma)$ пространственной группы характеризуется неприводимой звездой $^*\mathbf{k}$ и индексом γ, различающим неэквивалентные НП со звездой $^*\mathbf{k}$. Базисные векторы НП $(^*\mathbf{k}, \gamma)$ различаются волновыми векторами $\mathbf{k}_t = \hat{g}_t\,\mathbf{k}$ ($t = 1, 2, \ldots, p_{\mathbf{k}}$; $g_t \in G$) из звезды $^*\mathbf{k}$ и при фиксированном $\mathbf{k}_t$ — индексом i ($i = 1, 2, \ldots, n_\gamma$), нумерующим орты допустимого НП группы $F_{\mathbf{k}_t}$. Независимые собственные функции оператора $\hat{H}$, преобразующиеся по эквивалентным представлениям, будем различать индексом μ. Таким образом, одноэлектронная функция определяется заданием индексов $\mathbf{k}_t$, γ, i, μ:

$$\varphi_{\gamma i \mu}(\mathbf{k}_t; \mathbf{r}). \tag{90}$$

Функция (90) преобразуется по $\mathbf{k}_t$-му НП группы трансляций T

$$\widehat{(E|\mathbf{a_n})}\varphi_{\gamma i \mu}(\mathbf{k}_t; \mathbf{r}) = \exp\left[-i(\mathbf{k}_t, \mathbf{a_n})\right] \varphi_{\gamma i \mu}(\mathbf{k}_t, \mathbf{r}). \tag{91}$$

Её можно записать в виде

$$\varphi_{\gamma i \mu}(\mathbf{k}_t; \mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}_t, \mathbf{r})} U_{\gamma i \mu}(\mathbf{k}_t; \mathbf{r}), \tag{92}$$

где $U_{\gamma i\mu}$ — периодическая (с периодами решётки $\mathbf{a}_i$) функция:

$$U(\mathbf{k}_t; \mathbf{r} + \mathbf{a}_\mathbf{n}) = U(\mathbf{k}_t; \mathbf{r}).$$

Функции, обладающие свойством (91) (или видом (92)) называются блоховскими.

Функции (90) с фиксированными γ и μ образуют базис НП $({}^*\mathbf{k}, \gamma)$ группы F и соответствуют $p_{\mathbf{k}_t} n_\gamma$ — кратно вырожденному вследствие симметрии одноэлектронному уровню энергии

$$E_{\gamma\mu}(\mathbf{k}_t) = E_{\gamma\mu}(\hat{g}\mathbf{k}_t).$$

Можно показать, что уровни энергии $E_{\gamma\mu}(\mathbf{k}_t)$ и функции $\varphi_{\gamma i\mu}(\mathbf{k}_t; \mathbf{r})$ являются непрерывными функциями волнового вектора $\mathbf{k}_t$. Это приводит к непрерывному характеру спектра оператора $\hat{H}$ в некотором интервале энергий, называемом энергетической зоной (зоной разрешённых энергий). При фиксированном $\mathbf{k}_t$ одноэлектронные уровни энергии n_γ-кратно вырождены, а соответствующие им одноэлектронные состояния (90) с фиксированными γ, μ, $\mathbf{k}_t$ образуют базис n_γ-мерного допустимого НП $(\mathbf{k}_t, \gamma)$ группы волнового вектора $F_{\mathbf{k}_t}$.

Если при любом $\mathbf{k}$ из ЗБ одноэлектронные уровни энергетической зоны невырождены, то зону называют простой (или невырожденной). Говорят также, что в этом случае мы имеем дело с однолистной энергетической зоной.

Если при некотором $\mathbf{k}$ состояния энергетической зоны преобразуются по многомерному представлению $(\mathbf{k}, \gamma)$ размерности $n_\gamma \geq 2$ группы $F_\mathbf{k}$, то при этом происходит смыкание n_γ энергетических листов. Это может произойти в точках симметрии или точках, лежащих на направлениях симметрии ЗБ. Совокупности взаимно связанных энергетических листов образуют сложную или вырожденную зону.

Зоны разрешённых энергий разделены интервалами запрещённых энергий (запрещённые зоны). В макроскопическом, но конечном кристалле с N (N — очень большое число) примитивными ячейками волновой вектор $\mathbf{k}$, как отмечалось ранее, принимает дискретный набор значений. Однако интервалы, разделяющие ближайшие возможные значения $\mathbf{k}$ настолько малы, что $\mathbf{k}$ попрежнему можно считать практически непрерывно изменяющимися в ЗБ. В одноэлектронном приближении электроны считаются независимыми друг от друга (взаимодействие между ними учитывается через усреднённое самосогласованное поле кристалла). Основному состоянию кристалла соответствует заполнение всех самых нижних по энергии одноэлектронных состояний. Если занятыми оказываются все одноэлектронные состояния некоторого числа энергетических зон, кристалл является диэлектриком или полупроводником в зависимости от ширины запрещённой зоны, отделяющей полностью заполненные зоны от полностью свободных. Верхние заполненные зоны называются валентными, все свободные — зонами проводимости. Если есть энергетическая зона, заполненная электронами лишь частично, то мы имеем дело с металлом.

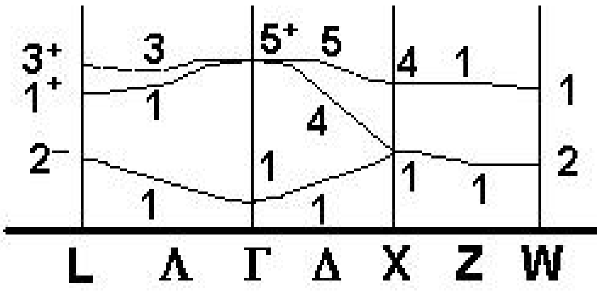


Рис. 10. Верхняя валентная зона в кристалле алмаза (группа O_h^7).

Наглядное, но не полное представление об энергетической зоне даёт график зависимости $E(\mathbf{k})$ вдоль некоторых направлений в ЗБ. На рис. 10 представлена верхняя валентная зона в кристалле алмаза, состоящая из четырёх энергетических листов. Указана симметрия состояний в точках Γ, X, L, W и на направлениях, их соединяющих. Верхний энергетический лист двукратно вырожден (состояния с симметрией L_3^+, X_4, W_1 в точках симметрии ЗБ и Λ_3, Δ_5, Z_1 на напавлениях симметрии).

В задаче о колебаниях решётки можно так же, как и в случае молекул, ввести нормальные моды (см. подраздел 6.3). Но теперь для их классификации следует использовать НП пространственной группы F симметрии кристаллической решётки. Частоты нормальных мод так же, как и одноэлектронные энергии, являются функциями волнового вектора $\mathbf{k}$, называемыми ветвями колебаний. Если в примитивную ячейку входят σ атомов, а число примитивных ячеек в кристалле N, то полное число степеней свободы равно $3\sigma N$. Учитывая, что волновой вектор $\mathbf{k}$ в ЗБ принимате N значений, приходим к выводу, что существует 3σ ветвей колебаний. Как показывает решение динамической задачи, три из них таковы, что $\omega_j(\mathbf{k}) \to 0$ $(j = 1, 2, 3)$ при $\mathbf{k} \to 0$. Эти ветви колебаний называются акустическими, так как длинно-волновая часть этих ветвей — звуковые колебания в кристалле. Остальные $3\sigma - 3$ ветви $(j = 4, \ldots, 3\sigma)$ называются оптичискими. Ветви колебаний, так же как зоны одноэлектронных энергий, обладают симметрией $\omega(\hat{g}\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k})$ (для $\hat{g} \in G$ из точечной группы кристалла), а смыкание ветвей может иметь место в точках симметрии и на направлениях симметрии, где имеются неодномерные допустимые НП группы волнового вектора.

Переход к квантовой задаче о колебаниях решётки можно осуществить, как и в случае молекул, воспользовавшись выражением для функции Гамильтона в нормальных координатах. Гамильтониан системы представляется в виде суммы гамильтонианов независимых осцилляторов (в гармоническом приближении). Возбуждённые состояния осцилляторов в случае кристалла называются фононами. Возбуждение осциллятора с энергией $\hbar\omega_j(\mathbf{k})\left(n_{j\mathbf{k}} + \frac{1}{2}\right)$ трактуется как появление $n_{j\mathbf{k}}$ фононов с частотой $\omega_j(\mathbf{k})$. Индекс j, принимающий 3σ значений и различающий ветви колебаний или фононы при одном и том же $\mathbf{k}$, можно заменить более детальной теоретико-групповой характеристикой, указывая вместо него индекс γ допустимого НП группы $F_{\mathbf{k}}$ и, возможно, второй индекс, различающий независимые колебания с данным $\mathbf{k}$, преобразующиеся по эквивалентным представлениям γ. Сами нормальные координаты имеют и третий индекс, различающий независимые колебания, преобразующиеся по одному и тому же НП γ, если оно многомерно.

5.14 Вопросы и упражнения

1. Какие точки в кристалле называются эквивалентными?
2. Что называется операцией симметрии кристалла?
3. Каковы элементы группы трансляций?
4. Какая операция является групповым умножением в группе трансляций?
5. Какие векторы называются векторами основных трансляций?
6. Какой вектор называется вектором решётки?
7. Что такое решётка Браве?
8. Какие решётки Браве относят к одной сингонии?
9. Какие решётки Браве называют однотипными?
10. Что такое примитивная ячейка?
11. Чему равен объём примитивной ячейки?
12. Как строится ячейка Вигнера-Зейтца?
13. Каков объём ячейки Вигнера-Зейтца?
14. Построить ячейки Вигнера-Зейтца для кубических решёток (П, ГЦ, ОЦ).
15. Какая трансляция называется несобственной?
16. Какое вращение называется винтовым?
17. Какое отражение в плоскости называется скользящим?
18. Самая общая запись операции симметрии пространственной группы.
19. Какими операциями определяется кристаллический класс ?
20. Как распределяют кристаллические классы по сингониям?
21. Чему равно произведение элементов пространственной группы $(\hat{g}_2|\widetilde{\mathbf{a}}_2 + \mathbf{a}_{\mathbf{n}'})(\hat{g}_1|\widetilde{\mathbf{a}}_1 + \mathbf{a}_{\mathbf{n}'}) = ?$
22. Определить элемент $(\hat{g}|\widetilde{\mathbf{a}} + \mathbf{a}_{\mathbf{n}})^{-1}$, обратный $(\hat{g}|\widetilde{\mathbf{a}} + \mathbf{a}_{\mathbf{n}})$.
23. Доказать инвариантность подгруппы трансляций T в пространственной группе F.
24. Написать разложение пространственной группы F на смежные классы по подгруппе трасляций.
25. Соотношение между фактор-группой F/T и кристаллическим классом G.
26. Какую информацию нужно указать для задания пространственной группы?
27. Какая пространственная группа называется симморфной?
28. Шенфлисовские обозначения пространственных групп.
29. Интернациональные обозначения пространственных групп.

30. Какова размерность НП группы трансляций?
31. Каким индексом классифицируют НП группы трансляций?
32. Как строятся векторы основных трансляций обратной решётки?
33. Как связаны точечные группы симметрии прямой и обратной решётки?
34. Что такое зона Бриллюэна?
35. Какие волновые векторы $\mathbf{k}$ называются эквивалентными?
36. Что можно сказать о НП группы трансляций T, соответствующих эквивалентным волновым векторам?
37. Как "действуют" операции пространственной группы на волновой вектор?
38. Какие операции образуют группу волнового вектора $F_{\mathbf{k}}$?
39. Что такое точечная группа волнового вектора $G_{\mathbf{k}}$?
40. Какие представление группы $F_{\mathbf{k}}$ называются допустимыми?
41. Как определить векторы $\mathbf{k}_t$, входящие в одну звезду $^*\mathbf{k}_t$?
42. Как связано число векторов в звезде с порядками групп G и $G_{\mathbf{k}}$?
43. Как связаны базисы допустимого НП группы волнового вектора $F_{\mathbf{k}}$ и соответствующего НП всей пространственной группы F?
44. Какие представления называются малыми НП группы F?
45. Обозначения (индексация) НП пространственной группы?
46. Сколько у пространственной группы O_h^7 НП со звёздами, определяемыми волновыми векторами $\Gamma, X, L, W, \Delta, \Lambda, \Sigma, Z, S, Q$?
47. По табл. 6 составить малые НП пространственной группы O_h^7 в точке L в ЗБ. Какова размерность соответствующих им полных представлений группы O_h^7?
48. Что такое условия совместности?
49. Какие функции называются блоховскими?
50. Как преобразуются блоховские функции при трансляции на вектор решётки $\mathbf{a_n}$?
51. Что такое энергетическая зона?
52. Какая зона называется простой?
53. Какая зона называется сложной (или вырожденной)?
54. В каких точках ЗБ может происходить смыкание нескольких энергетических листов вследствие симметрии? Почему?
55. Какими свойствами симметрии обладает одноэлектронная энергия $E(\mathbf{k})$ как функция волнового вектора $\mathbf{k}$?
56. Что такое ветвь колебаний решётки?
57. Какие ветви называются акустическими?
58. Какие ветви называются оптическими?
59. Какими свойствами симметрии обладают частоты $\omega_j(\mathbf{k})$ колебаний решётки как функции волнового вектора $\mathbf{k}$?
60. Что такое фононы?

6 Некоторые приложения теории групп

6.1 Правила отбора

Рассмотрим некоторые физические приложения развитого оппарата. Как известно, в квантовой механике вектор состояния не измерим. Наблюдаемые величины в квантовой теории выражаются через скалярные произведения. Например, вероятность перехода квантовой системы из начального состояния φ_i в конечное ψ_j под действием возмущения $\widehat{V}_p$ определяется квадратом модуля интеграла вида

$$V_{jpi} = (\psi_j, \widehat{V}_p\, \varphi_i) = \int \psi_j^*(\mathbf{r})\, \widehat{V}_p\, \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{93}$$

Пусть функции ψ_j $(j = 1, 2, \ldots, n_\alpha)$ преобразуются по НП $D^{(\alpha)}$ группы G, функции φ_i $(i = 1, 2, \ldots, n_\beta)$ по НП $D^{(\beta)}$, а операторы $\widehat{V}_p$ $(p = 1, 2, \ldots, n_\gamma)$ по НП $D^{(\gamma)}$ той же группы.

Величины V_{jpi} получаются в результате интегрирования $n_\alpha n_\beta n_\gamma$ функций $\psi_j^* \widehat{V}_p\, \varphi_i$. Эти функции образуют базис представления группы G, являющегося прямым произведением представлений

$$D = D^{(\alpha)*} \times D^{(\gamma)} \times D^{(\beta)}. \tag{94}$$

Обозначим через $\Psi_{m\delta\mu}(\mathbf{r})$ линейные комбинации функций $\psi_j^* \widehat{V}_p\, \varphi_i$, преобразующиеся по НП $D^{(\delta)}$ группы G (индекс m нумерует орты в пространстве представления δ, а индекс μ различает независимые базисы, преобразующиеся по эквивалентным НП $D^{(\delta)}$). Подинтегральные функции линейно выражаются через $\Psi_{m\delta\mu}$:

$$\psi_j^*(\mathbf{r}) \widehat{V}_p\, \varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{m\delta\mu} C_{m\delta\mu}^{jpi} \Psi_{m\delta\mu}(\mathbf{r}).$$

Поэтому

$$V_{jpi} = \sum_{m\delta\mu} C_{m\delta\mu}^{jpi} \int \Psi_{m\delta\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{95}$$

Для фигурирующих в формуле (95) интегралов имеем:

$$\int \Psi_{m\delta\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \Psi_{m\delta\mu}(\hat{g}^{-1}\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{m'} D_{m'm}^{(\delta)}(g) \int \Psi_{m'\delta\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \tag{96}$$

где использована инвариантность пространства по отношению к преобразованию $\mathbf{r}' = \hat{g}^{-1}\mathbf{r}$ $d\mathbf{r} = d(\hat{g}^{-1}\mathbf{r})$. Просуммировав (96) по $g \in G$ и разделив на порядок группы n_G, получим

$$\int \Psi_{m\delta\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{m'} \left(\frac{1}{n_G} \sum_{g \in G} D_{m'm}^{(\delta)}(g) \right) \int \Psi_{m'\delta\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{97}$$

Но
$$\frac{1}{n_G}\sum_{g\in G} D^{(\delta)}_{m'm}(g) = \frac{1}{n_G}\sum_{g\in G} D^{(1)}_{11}(g) D^{(\delta)}_{m'm}(g) = \delta_{1\delta}\delta_{1m'}\delta_{1m}, \tag{98}$$
так как это — частный случай соотношения ортогональности и нормировки для матричных элементов НП (31) группы G, когда одно из представлений — тождественное ($\delta = 1$).

С учётом выражения (98) перепишем (97)
$$\int \Psi_{m\delta\mu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{\delta 1}\delta_{m1}\int \Psi_{11\mu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{\delta 1}\delta_{m1}\widetilde{V}_\mu.$$

Иначе говоря, интеграл от любой функции, преобразующейся по представлению группы G, отличному от единичного, равен нулю.

Для исходных интегралов (93) с помощью формулы (95) получаем
$$V_{jpi} = \sum_{\mu=1}^{r_1} C^{jpi}_{11\mu}\widetilde{V}_\mu.$$
Это соотношение выражает матричные элементы V_{jpi} через независимые величины $\widetilde{V}_\mu$. Количество последних r_1 равно числу вхождений единичного представления в прямое произведение (94). Характер его равен
$$\chi(g) = \chi^{(\alpha)*}(g)\chi^{(\gamma)}(g)\chi^{(\beta)}(g).$$
Поэтому
$$r_1 = \frac{1}{n_G}\sum_{g\in G}\chi^{(\alpha)*}(g)\chi^{(\gamma)}(g)\chi^{(\beta)}(g).$$

Эту формулу можно интерпретировать и иначе — она даёт число вхождений НП $D^{(\alpha)}$ в прямое произведение $D^{(\gamma)} \times D^{(\beta)}$ или число вхождений НП $D^{(\gamma)*}$ в прямое произведение $D^{(\alpha)*} \times D^{(\beta)}$.

Отметим, что вариации функции $\Psi_{11\mu}(\mathbf{r})$, не изменяющие её свойств симметрии, будут менять значения интегралов $\widetilde{V}_\mu$. В числе этих значений могут быть и нулевые. Поэтому утверждение, что $\widetilde{V}_\mu \neq 0$ не следует принимать абсолютно. В то же время равенство нулю интеграла (97) при $\delta \neq 1$ имеет место при любых вариациях подинтегральной функции, не изменяющих её свойств симметрии.

Возвращаясь к физическому содержанию задачи, можно сказать, что вероятность перехода равна нулю, а соответствующий переход запрещён по симметрии, если прямое произведение представлений $D^{(\alpha)*} \times D^{(\gamma)} \times D^{(\beta)}$ не содержит единичного. Таким образом, лишь по симметрийным характеристикам состояний системы и оператора возмущения можно отобрать такие пары состояний, между которыми переход не запрещён по симметрии. Полученный результат носит общий характер и используется в теории атомов (G — полная ортогональная группа), теории молекул (G — точечные группы) и в теории кристаллов (G — пространственные группы).

Например, при воздействии на атом полем электромагнитной волны основной вклад в возмущений даёт электродипольное взаимодействие $\widetilde{V} = \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$ ($\mathbf{E}$ — напряженность электрического поля). Вынося постоянный множитель $\mathbf{E}$ за знак интеграла (размеры системы много меньше длины волны), получим, что вероятность перехода определяется матричным элементом оператора дипольного момента $\mathbf{d}$, который преобразуется по представлению $D_u^{(1)}$ группы симметрии атома $O(3)$ как полярный вектор. Используя разложение Клебша-Гордана (80), получим, что если $\varphi_i(\mathbf{r})$ преобразуется по представлению $D_{u(g)}^{(j)}$, то матричный элемент перехода отличен от нуля только в том случае, когда $\psi_j(\mathbf{r})$ преобразуется по одному из представлений $D_{g(u)}^{(j\pm1)}$ или $D_{g(u)}^{(j)}$. Таким образом, мы получили правило отбора $\Delta j = 0, \pm 1$ для электродипольных переходов.

В общем случае правила отбора, сформулированные выше, позволяют установить число линейно независимых, отличных от нуля (по симметрии) интегралов и выразить исходные интегралы через независимые.

6.2 Применение теории групп в теории возмущений

Точное решение уравнения Шрёдингера, определяющего стационарные состояния квантово-механической системы, удаётся получить в исключительных случаях. Обычно приходится применять приближённые методы, одним из которых (и, пожалуй, наиболее используемым) является теория возмущений. Применение теории возмущений возможно в тех случаях, когда гамильтониан системы удаётся представить в виде

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V}, \tag{99}$$

где $\widehat{H}_0$ — гамильтониан задачи, для которой известно точное решение, а $\widehat{V}$ — оператор возмущения, который содержит малый параметр. Обычно гамильтониан более простой задачи $\widehat{H}_0$ обладает более высокой симметрией G_0, чем точный гамильтониан H с группой симметрии $G \subset G_0$.

Уровни энергии приближённой задачи с гамильтонианом $\widehat{H}_0$ классифицируются по НП Γ группы G_0. Кратность их вырождения равна размерности НП, по которому преобразуются соответствующие собственные функции $\widehat{H}_0$. Однако представление, неприводимое по отношению к более широкой группе, может оказаться приводимым по отношению к её подгруппе. В этом случае может наблюдаться расщепление уровней системы на подуровни с меньшей кратностью вырождения. Для качественного описания картины расщепления достаточно симметрийного рассмотрения.

Пусть собственные функции φ_i $(i = 1, 2, \ldots, n_\Gamma)$ соответствуют уровню E_0 невозмущённого гамильтониана $\widehat{H}_0$ и преобразуются по НП Γ группы G_0. Если возмущение достаточно малое, то уровни энергии E_j возмущенной задачи можно однозначно сопоставить уровням E_0 невозмущенной задачи. Если уменьшать возмущение, не меняя его симметрии, то все подуровни энергии возьущенной задачи E_j, соответствующие данному уровню E_0, будут стремиться к E_0: $E_j \to E_0$. В пределе $V \to 0$ точные собственные функции ψ_{jm}, соответствующие энергиям E_j и преобразующиеся по НП γ_j группы симметрии G точного гамильтониана $\widehat{H}$, переходят в собственные функции невозмущённого гамильтониана. Следовательно, прямая сумма представлений $\gamma = \sum_j \gamma_j$ будет отличаться от Γ только унитарным преобразованием, т. е. представления $\Gamma(g)$ и $\gamma(g)$ эквивалентны: $\gamma(g) = U^{-1}\Gamma(g)U$, $g \in G$. Поэтому

$$U^{-1}\Gamma(g)U = \sum_j r_j \gamma_j(g), \qquad g \in G. \tag{100}$$

Таким образом, чтобы определить характер расщепления уровня энергии E_0 при включении возмущения, необходимо разложить представление Γ группы G_0 на прямую сумму НП группы $G \subset G_0$ (напомним, что Γ — НП группы G_0, но может быть приводимым представлением группы G).

Например, при включении магнитного поля к гамильтониану атома добавляется возмущение

$$\widehat{V} = \frac{e}{2\mu c}\vec{H} \cdot \vec{l},$$

которое понижает симметрию задачи от группы $O(3)$ до группы $C_{\infty h}$, включающей в себя повороты вокруг оси $z||\vec{H}$ на произвольный угол и отражения в плоскости $z = 0$. Все представления абелевой группы $C_{\infty h}$ одномерны. Следовательно, при включении поля уровни энергии атома, имеющие кратность вырождения $2j + 1$ (размерность НП $D^{(j)}_{g(u)}$ группы $O(3)$), расщепляются на невырожденные подуровни, характеризуемые квантовым числом m, определяющим НП группы $C_{\infty h} - \exp(im\varphi)$, где $m = -j, -j + 1, \ldots j$. Каждое НП γ_j входит в разложение (100) один раз. Поэтому собственные функции точной задачи представляют собой векторы канонического базиса группы симметрии приближённого гамильтониана. Рассмотренный простой пример описывает нормальный эффект Зеемана — расщепление уровней энергии атома в магнитном поле без учёта спина $(j = l = 0, 1, 2, \ldots)$.

6.3 Задача о малых колебаниях атомов в молекуле

6.3.1 Лагранжев формализм, нормальные координаты

В нормальной нелинейной n-атомной молекуле 3 степени свободы являются поступательными, 3 - вращательными и $3n-6$ - колебательными. В молекулярной системе координат положение атомов определяется векторами $\mathbf{r_l} = \mathbf{l} + \mathbf{x_l}$ $(\mathbf{l} = \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \ldots \mathbf{l}_n)$, где вектор $\mathbf{l}$ задает положение равновесия атома и используется для его нумерации, а вектор $\mathbf{x_l}$ характеризует смещение атома $\mathbf{l}$ из положения равновесия. Декартовы компоненты $x_{\mathbf{l},i}$ $(i = 1, 2, 3)$ векторов $\mathbf{x_l}$ выберем в качестве обобщённых координат. В задаче о малых колебаниях функция Лагранжа молекулы имеет вид суммы двух квадратичных форм (точка над переменной означает производную по времени)

$$L = T - V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l},i} m_{\mathbf{l}} \dot{x}_{\mathbf{l},i}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l},i \neq \mathbf{l}',i'} \widetilde{V}_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'}\ x_{\mathbf{l},i}\ x_{\mathbf{l}',i'}.$$

Так как обе квадратичные формы положительно определённые, то линейным преобразованием можно их привести одновременно к сумме квадратов (для этого достаточна положительная определённость лишь одной квадратичной формы). Для нахождения этого линейного преобразования перейдём сначала к новым переменным $\mathbf{y_l} = \sqrt{m_{\mathbf{l}}}\ \mathbf{x_l}$ $(y_{\mathbf{l},i} = \sqrt{m_{\mathbf{l}}}\ x_{\mathbf{l},i})$. В новых переменных

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l},i} \dot{y}_{\mathbf{l},i}^2, \qquad V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l},i \neq \mathbf{l}',i'} V_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'}\ y_{\mathbf{l},i}\ y_{\mathbf{l}',i'}, \tag{101}$$

где матрица V с элементами $V_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'} = \dfrac{\widetilde{V}_{\mathbf{l}',i';\mathbf{l},i}}{\sqrt{m_{\mathbf{l}} m_{\mathbf{l}'}}}$ — симметрическая $(V_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'} = V_{\mathbf{l}',i';\mathbf{l},i})$. Как известно, собственные векторы $\xi_{\mathbf{l},i;j}$ $(j = 1, 2, ..., 3n)$ матрицы V

$$\sum_{\mathbf{l}',i'} V_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'} \xi_{\mathbf{l}',i';j} = \omega_j^2 \xi_{\mathbf{l},i;j} \tag{102}$$

можно выбрать образующими ортонормированный набор (матрица с элементами $\xi_{\mathbf{l},i;j}$ ортогональная, обратная равна транспонированной $(\xi^{-1})_{\mathbf{l},i;j} = \xi_{j;\mathbf{l},i}$)

$$\sum_{\mathbf{l},i} \xi_{\mathbf{l},i;j} \xi_{\mathbf{l},i;j'} = \delta_{jj'}, \tag{103}$$

а переход к переменным q_j по формулам

$$\sqrt{m_{\mathbf{l}}}\ x_{\mathbf{l},i} = y_{\mathbf{l},i} = \sum_j \xi_{\mathbf{l},i;j} q_j, \qquad (q_j = \sum_{\mathbf{l},i} \xi_{j;\mathbf{l},i}\ y_{\mathbf{l},i}), \tag{104}$$

сохраняя диагональность кинетической энергии, диагонализует (приводит к сумме квадратов) выражение для потенциальной энергии

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l},i} \sum_j \xi_{\mathbf{l},i;j} \dot{q}_j \sum_{j'} \xi_{\mathbf{l},i;j'} \dot{q}_{j'} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3n} \dot{q}_j^2, \\ V &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l},i \neq \mathbf{l}',i'} V_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'} \sum_j \xi_{\mathbf{l},i;j} q_j \sum_{j'} \xi_{\mathbf{l}',i';j'} q_{j'} = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 q_j^2. \end{aligned} \tag{105}$$

В переменных q_j $(j = 1, 2, \dots 3n)$ уравнения Лагранжа $\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial}{\partial \dot{q}_j} - \dfrac{\partial L}{\partial q_j} = 0$ имеют вид

$$\ddot{q}_j + \omega_j^2 q_j = 0,$$

а их решения —

$$q_j = C_j \cos(\omega_j t + \delta_j),$$

где C_j и δ_j — произвольные постоянные. Переменные q_j называются нормальными координатами. Нормальной модой называетя колебание атомов молекулы, когда отлична он нуля только одна нормальная координата. Из формулы (104) имеем

$$\sqrt{m_{\mathbf{l}}}\; x_{\mathbf{l},i}^{(j)} = y_{\mathbf{l},i}^{(j)} = \xi_{\mathbf{l},i;j}\; q_j = \xi_{\mathbf{l},i;j}\; C_j \cos(\omega_j t + \delta_j).$$

При этом все атомы в молекуле совершают колебания с одной и той же частотой ω_j и имеются вполне определённые соотношения между амплитудами и фазами колебаний различных атомов молекулы, определяемые элементами матрицы ξ.

6.3.2 Геометрическая интерпретация задачи о малых колебаниях

Дадим теперь геометрическую интерпретацию решению задачи о малых колебаниях молекулы. Совокупность величин $y_{\mathbf{l},i}$ будем рассматривать как декартовы компоненты вектора в $3n$-мерном пространстве L_{3n}. Вектор

$$\mathbf{y} = \sum_{\mathbf{l},i} y_{\mathbf{l},i} \mathbf{e}_{\mathbf{l},i} \qquad (\mathbf{l} = \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \dots \mathbf{l}_n; \quad i = 1, 2, 3) \tag{106}$$

в пространстве L_{3n} соответствует конфигурации молекулы, когда декартовы компоненты смещений атомов из их положений равновесия равны $x_{\mathbf{l},i} = \dfrac{y_{\mathbf{l},i}}{\sqrt{m_{\mathbf{l}}}}$. Единичный орт $\mathbf{e}_{\mathbf{l},i}$ в пространстве L_{3n} соответствует конфигурации молекулы, когда отлично от нуля лишь смещение $\mathbf{l}$-го атома по оси i и оно численно равно $(m_{\mathbf{l}})^{-1/2}$.

Скалярное произведение векторов y и y' определим следующим образом (оно удовлетворяет всем требованиям к скалярному произведению в вещественном векторном пространстве):

$$(\mathbf{y}, \mathbf{y}') = \sum_{\mathbf{l},i} y_{\mathbf{l},i} y'_{\mathbf{l},i}.$$

В частности

$$(\mathbf{e}_{\mathbf{l},i}, \mathbf{e}_{\mathbf{l}',i'}) = \delta_{\mathbf{l}\mathbf{l}'}\, \delta_{ii'}.$$

Нормальной моде j ($q_{j'} = \delta_{jj'}$, см. (104)) в пространстве L_{3n} соответствует вектор

$$\mathbf{e}_j = \sum_{\mathbf{l},i} \xi_{\mathbf{l},i;j}\; \mathbf{e}_{\mathbf{l},i}, \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{l},i} = \sum_j \xi_{j;\mathbf{l},i}\, \mathbf{e}_j. \tag{107}$$

Эти соотношения определяют переход от одного базиса $\mathbf{e}_{\mathbf{l},i}$ к другому $\mathbf{e}_j$ ($j = 1, 2, \dots 3n$) и обратно. В силу ортогональности матрицы перехода $\xi_{\mathbf{l},i;j}$ базис $\mathbf{e}_j$ тоже ортонормирован:

$$(\mathbf{e}_j, \mathbf{e}_{j'}) = \sum_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'} \xi_{\mathbf{l},i;j}\ \xi_{\mathbf{l}',i';j'}(\mathbf{e}_{\mathbf{l},i'}, \mathbf{e}_{\mathbf{l}',i'}) = \delta_{jj'}.$$

Потенциальную энергию молекулы в конфигурации $\mathbf{y}$ запишем в виде

$$V = \frac{1}{2}(\mathbf{y}, \widehat{V}\ \mathbf{y}) = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'} y_{\mathbf{l},i}y_{\mathbf{l}',i'}(\mathbf{e}_{\mathbf{l},i}, \widehat{V}\ \mathbf{e}_{\mathbf{l}',i'}) = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'} V_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'}y_{\mathbf{l},i}y_{\mathbf{l}',i'},$$

где действие оператора $\widehat{V}$ на орты $\mathbf{e}_{\mathbf{l}',i'}$ определено следующим образом:

$$\widehat{V}\ \mathbf{e}_{\mathbf{l}',i'} = \sum_{\mathbf{l},i} V_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'}\ \mathbf{e}_{\mathbf{l},i}. \tag{108}$$

В базисе $\mathbf{e}_j$

$$\mathbf{y} = \sum_j q_j\ \mathbf{e}_j,$$

а матрица оператора $\widehat{V}$ диагональна. В самом деле, используя формулы (107), (108), (102), (103), имеем

$$V_{jj'} = (\mathbf{e}_j, \widehat{V}\ \mathbf{e}_{j'}) = \sum_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'} \xi_{\mathbf{l},i;j}\xi_{\mathbf{l}',i';j'}V_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'} = \sum_{\mathbf{l},i} \xi_{\mathbf{l},i;j}\omega_{j'}^2\xi_{\mathbf{l},i;j'} = \omega_{j'}^2\delta_{jj'},$$

что соответствует потенциальной энергии в форме суммы квадратов (105).

6.3.3 Теоретико-групповая интерпретация задачи о малых колебаниях

Пусть G ($g \in G$) — группа симметрии n-атомной молекулы. В $3n$-мерном пространстве L_{3n} смещений атомов молекулы сопоставим каждому элементу $g \in G$ оператор $\widehat{D}(g)$, действующий на орты $\mathbf{e}_{\mathbf{l},i}$ пространства L_{3n} следующим образом

$$\widehat{D}(g)\ \mathbf{e}_{\mathbf{l},i} = g\ \mathbf{e}_{g^{-1}\mathbf{l},i}. \tag{109}$$

Операторы $\widehat{D}(g)$ образуют представление группы G, так как произведению элементов g_2g_1 соответствует произведение операторов $\widehat{D}(g_2)\widehat{D}(g_1)$:

$$\widehat{D}(g_2)\widehat{D}(g_1)\mathbf{e}_{\mathbf{l},i} = \widehat{D}(g_2)g_1\mathbf{e}_{g_1^{-1}\mathbf{l},i} = g_2g_1\mathbf{e}_{g_1^{-1}g_2^{-1}\mathbf{l},i} = \widehat{D}(g_2g_1)\mathbf{e}_{\mathbf{l},i}.$$

Матричные элементы операторов $\widehat{D}(g)$ представления в базисе $\mathbf{e}_{\mathbf{l},i}$ равны

$$D_{\mathbf{l}',i';\mathbf{l},i}(g) = g_{i',i}\,\delta_{g\mathbf{l}',\mathbf{l}} = g_{i',i}\,\delta_{\mathbf{l}',g^{-1}\mathbf{l}}.$$

Оператор $\widehat{D}(g)$ переводит исходную конфигурацию молекулы, характеризуемую смещениями $x_{\mathbf{l}i}$, в конфигурацию со смещениями

$$x'_{\mathbf{l},i} = \sum_{\mathbf{l}',i'} D_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'}(g)\, x_{\mathbf{l}',i'} = \sum_{\mathbf{l}',i'} \delta_{g\mathbf{l},\mathbf{l}'}\, g_{ii'}\, x_{\mathbf{l}',i'} = \sum_{i'} g_{ii'}\, x_{g\mathbf{l},i'}$$

и с тем же значением потенциальной энергии V. Этому преобразованию в пространстве $3n$ переменных $y_{\mathbf{l},i} = \sqrt{m_{\mathbf{l}}}\, x_{\mathbf{l},i}$ соответствует аналогичное преобразование (так как массы симметрийно эквивалентных атомов одинаковы)

$$y'_{\mathbf{l},i} = \sum_{\mathbf{l}',i'} D_{\mathbf{l},i;\mathbf{l}',i'}(g)\, y_{\mathbf{l}',i'} = \sum_{\mathbf{l}',i'} \delta_{g\mathbf{l},\mathbf{l}'}\, g_{ii'}\, y_{\mathbf{l}',i'} = \sum_{i'} g_{ii'}\, y_{g\mathbf{l},i'}.$$

6.3.4 Механическое, поступательное, вращательное и колебательное представления

Представление $D(g)$ носит название механического. В силу равенства потенциальной энергии в конфигурациях $\mathbf{y}$ и $\mathbf{y}' = \widehat{D}(g)\ \mathbf{y}$

$$(\mathbf{y}, \widehat{V}\ \mathbf{y}) = (\mathbf{y}', \widehat{V}\ \mathbf{y}') = (\widehat{D}(g)\ \mathbf{y}, \widehat{V}\widehat{D}(g)\ \mathbf{y}) = (\mathbf{y}, \widehat{D}^{-1}(g) V \widehat{D}(g)\ \mathbf{y}).$$

Так как это соотношение должно выполняться для любой конфигурации $\mathbf{y}$, то

$$\widehat{V} = \widehat{D}^{-1}(g)\widehat{V} D(g) \qquad \text{или} \qquad \widehat{D}(g)\widehat{V} = \widehat{V}\widehat{D}(g).$$

Таким образом, математическим выражением симметрии системы (молекулы), совершающей малые колебания, относительно преобразований группы G является коммутативность оператора потенциальной энергии $\widehat{V}$ (матрицы V) с операторами $\widehat{D}(g)$ (матрицами $D(g)$) представлений группы G.

Применяя к этому случаю теорему Вигнера, приходим к выводу: в отсутствии дополнительного (случайного) вырождения каждой собственной частоте ω_j колебаний молекулы соответствуют нормальные координаты, преобразующиеся по одному из НП группы симметрии молекулы G.

Характер механического представления $X(g)$ равен

$$X(g) = \sum_{\mathbf{l}i} D_{\mathbf{l}i,\mathbf{l}i}(g) = \sum_i g_{ii} \sum_{\mathbf{l}} \delta_{\mathbf{l},g^{-1}\mathbf{l}} = \chi(g) n_g, \tag{110}$$

где $\chi(g)$ — характер ортогонального преобразования g в трёхмерном пространстве, по которому преобразуются координаты полярного вектора (представление $D_u^{(1)}$ ортогональной группы $O(3)$, см. раздел 3), а n_g — число атомов, остающихся на месте при преобразовании g. Если g — поворот $C(\varphi)$ или зеркальный поворот $S(\varphi)$ на угол φ, то

$$D_u^{(1)}(C(\varphi)) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad D_u^{(1)}(S(\varphi)) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

и

$$\chi_u^{(1)}(C(\varphi)) = 2\cos\varphi + 1, \qquad \chi_u^{(1)}(S(\varphi)) = 2\cos\varphi - 1. \tag{111}$$

Координаты аксиального вектора преобразуются по представлению $D_g^{(1)}$, т.е. при чистых вращениях $C(\varphi)$ они преобразуются так же как координаты полярного вектора, а при зеркальных поворотах $S(\varphi) = C(\varphi+\pi)I$ поворачиваются на угол $\varphi+\pi$, так как не изменяются при инверсии I:

$$D_g^{(1)}(C(\varphi)) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad D_g^{(1)}(S(\varphi)) = \begin{pmatrix} -\cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & -\cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

и

$$\chi_g^{(1)}(C(\varphi)) = 2\cos\varphi + 1, \qquad \chi_g^{(1)}(S(\varphi)) = -2\cos\varphi + 1. \tag{112}$$

В частности, при отражении в плоскости $\chi_g^{(1)}(\sigma) = \chi_g^{(1)}(S(0)) = -1$.

В пространстве L_{3n} можно выделить подпространства $L_3^{(tr)}$ и $L_3^{(rot)}$, соответствующие поступательному и вращательному движению молекулы как целого (нулевые частоты ω_j). При поступательном перемещении $\mathbf{x_l} = \mathbf{x}$, $\mathbf{y_l} = \sqrt{m_\mathbf{l}}\,\mathbf{x}$ ($x_{\mathbf{l},i} = x_i$, $y_{\mathbf{l},i} = \sqrt{m_\mathbf{l}}\,x_i$),

$$\mathbf{y} = \sum_i x_i \sum_\mathbf{l} \sqrt{m_\mathbf{l}}\,\mathbf{e}_{\mathbf{l},i} \in L_3^{(tr)}.$$

Векторы

$$\mathbf{e}_i^{(tr)} = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_\mathbf{l} \sqrt{m_\mathbf{l}}\,\mathbf{e}_{\mathbf{l},i}, \qquad (i = 1,2,3, \quad M = \sum_\mathbf{l} m_\mathbf{l}) \tag{113}$$

образуют ортонормированный базис в $L_3^{(tr)}$ и преобразуется по векторному представлению группы G (ограничение представления $D_u^{(1)}(g)$ полной ортогональной группы на группу G) . Действительно, испольэуя (109), получаем

$$\widehat{D}(g)\ \mathbf{e}_i^{(tr)} = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_\mathbf{l} \sqrt{m_\mathbf{l}}\ g\ \mathbf{e}_{g^{-1}\mathbf{l},i} = g \left(\frac{1}{\sqrt{M}} \sum_\mathbf{l} \sqrt{m_\mathbf{l}}\ \ \mathbf{e}_{\mathbf{l},i} \right) = \sum_{i'} g_{i'i} \mathbf{e}_{i'}^{(tr)}$$

с характерами $\chi^{(tr)}$, совпадающими с (111). При доказательстве был использован тот факт, что массы симметрийно эквивалентных атомов равны ($m_\mathbf{l} = m_{g\mathbf{l}}$), а суммирование по $g\mathbf{l}$ эквивалентно суммированию по $\mathbf{l}$.

При вращении молекулы как целого на малый угол β атомы совершают смещения

$$\mathbf{x_l} = \overrightarrow{\beta} \times \mathbf{l}, \quad x_{\mathbf{l},i} = \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk}\ \beta_j\ l_k, \tag{114}$$

где $\overrightarrow{\beta}$ — аксиальный вектор, направленный по оси вращения и имеющий длину, равную величине угла поворота β (ε — антисимметричный тензор третьего ранга, отличные от нуля компоненты которого равны $\varepsilon_{123} = \varepsilon_{231} = \varepsilon_{312} = 1$, $\varepsilon_{132} = \varepsilon_{321} = \varepsilon_{213} = -1$). Подставляя выражение (114) в (106), получаем

$$\mathbf{y} = \sum_j \beta_j \sum_{\mathbf{l},i,k} \sqrt{m_\mathbf{l}}\, \varepsilon_{ijk}\, l_k\, \mathbf{e}_{\mathbf{l},i} = \sum_j \beta_j\, \mathbf{e}_j^{(rot)}. \tag{115}$$

Координаты β_j аксиального вектора $\overrightarrow{\beta}$ преобразуются по представлению с характерами (112). Значит, базисные векторы $\mathbf{e}_j^{(rot)}$ образуют трехмерное инвариантное подпространство $L_3^{(rot)}$ в пространстве смещений L_{3n} и преобразуются как аксиальные векторы, т. е. по представлению с характерами

$$\chi^{(rot)}(C(\varphi)) = 2\cos\varphi + 1, \qquad \chi^{(rot)}(S(\varphi)) = \chi^{(rot)}(C(\varphi + \pi)) = -2\cos\varphi + 1. \tag{116}$$

Вычитая из характеров $X(g)$ механического представления (110) характеры $\chi^{(tr)}$ и $\chi^{(rot)}$, получаем характеры представления размерности $3n-6$, соответствующего колебательным степеням свободы

$$\chi^{(vib)}(C(\varphi)) = (2\cos\varphi+1)(n_{C(\varphi)}-2), \quad \chi^{(vib)}(S(\varphi)) = (2\cos\varphi-1)n_{S(\varphi)}. \tag{117}$$

6.3.5 Симметризованные смещения атомов в молекуле воды

Для примера рассмотрим малые колебания атомов в молекуле воды H_2O. В равновесной конфигурации атомы занимают позиции в вершинах равнобедренного треугольника (см. рис. 11). Расположим молекулу в плоскости листа. Начало координат поместим в центр инерции молекулы, ось z направим вверх, ось y — направо, ось x — на читателя. Обозначим m_O и m_H массы атомов кислорода и водорода, $M = m_O + 2m_H$ — массу всей молекулы, $\mathbf{l}_0$, $\mathbf{l}_1$ и $\mathbf{l}_2$ — векторы, определяющие положения атомов в равновесной кофигурации относительно центра инерции молекулы, α — половину угла при вершине равнобедренного треугольника, вершины которого заняты атомами молекулы в равновесной конфигурации.

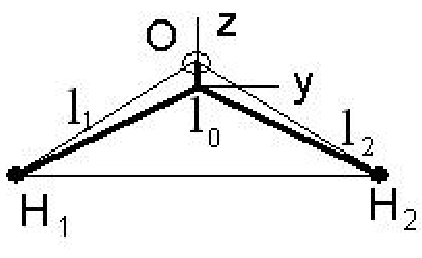


Рис. 11. Молекула воды в равновесной конфигурации.

Группа симметрии молекулы — C_{2v}. Характеры механического, поступательного, вращательного и колебательного представлений, вычисленные по формулам (110), (111), (116), (117), даны ниже (справа приведены их разложения на НП группы C_{2v}, полученные согласно (35) с использованием НП группы C_{2v} в таблице 4)

	E	C_2	σ_y	σ_x	
$X(g)$	9	-1	1	3	
$\chi^{(tr)}(g)$	3	-1	1	1	$a_1+b_1+b_2$
$\chi^{(rot)}(g)$	3	-1	-1	-1	$a_2+b_1+b_2$
$\chi^{(vib)}(g)$	3	1	1	3	$a_1+a_1+b_2$

С помощью операторов $\widehat{P}_{ik}^{(\alpha)}$ (50) построим смещения атомов молекулы, преобразующиеся по НП группы C_{2v}.

$$\begin{aligned} a_1 &: \quad \mathbf{e}_{0z}, \quad \mathbf{e}_{1z}+\mathbf{e}_{2z}, \quad \mathbf{e}_{1y}-\mathbf{e}_{2y}; && (118)\\ a_2 &: \quad \mathbf{e}_{1x}-\mathbf{e}_{2x}; \\ b_1 &: \quad \mathbf{e}_{0x}, \quad \mathbf{e}_{1x}+\mathbf{e}_{2x}; \\ b_2 &: \quad \mathbf{e}_{0y}, \quad \mathbf{e}_{1z}-\mathbf{e}_{2z}, \quad \mathbf{e}_{1y}+\mathbf{e}_{2y}. && (119)\end{aligned}$$

Из этих смещений легко построить комбинации, соответствующие поступательным и вращательным степеням свободы (113) и (115).

$$\mathbf{e}_1^{(tr)} = \sqrt{m_0}\mathbf{e}_{0x} + \sqrt{m_H}(\mathbf{e}_{1x}+\mathbf{e}_{2x}) \text{ — перемещение по оси } x \text{ (НП } b_1);$$

$$\mathbf{e}_2^{(tr)} = \sqrt{m_0}\mathbf{e}_{0y} + \sqrt{m_H}(\mathbf{e}_{1y}+\mathbf{e}_{2y}) \text{ — перемещение по оси } y \text{ (НП } b_2);$$

$$\mathbf{e}_3^{(tr)} = \sqrt{m_0}\mathbf{e}_{0z} + \sqrt{m_H}(\mathbf{e}_{1z}+\mathbf{e}_{2z}) \text{ — перемещение по оси } z \text{ (НП } a_1);$$

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1^{(rot)} &= -\frac{2\sqrt{m_0}m_H}{M}\mathbf{e}_{0y} + \frac{\sqrt{m_H}m_O}{M}\,(\mathbf{e}_{1y}+\mathbf{e}_{2y}) \;\; -\sqrt{m_H}\;\operatorname{tg}\alpha\,(\mathbf{e}_{1z}-\mathbf{e}_{2z}) \\ &\qquad \text{— вокруг оси } x \text{ (НП } b_2); \\ \mathbf{e}_2^{(rot)} &= -\frac{2\sqrt{m_0}m_H}{M}\mathbf{e}_{0x} - \frac{\sqrt{m_H}m_O}{M}\,(\mathbf{e}_{1x}+\mathbf{e}_{2x}) \quad \text{— вокруг оси } y \text{ (НП } b_1); \\ \mathbf{e}_3^{(rot)} &= \sqrt{m_H}\;\operatorname{tg}\alpha\,(\mathbf{e}_{1x}-\mathbf{e}_{2x}) \quad \text{— вокруг оси } z \text{ (НП } a_2); \end{aligned}$$

В пространстве смещений L_9 молекулы воды имеется трёхмерное подпространство векторов, преобразующихся по НП a_1 (118). Построенная линейная комбинация $\mathbf{e}_3^{(tr)}$ описывает поступательное перемещение молекулы, а ортогональные к ней

$$\mathbf{e}_1^{(vib)} = \mathbf{e}_{1y}-\mathbf{e}_{2y} \quad \text{и} \quad \mathbf{e}_2^{(vib)} = -2\sqrt{m_H}\mathbf{e}_{0z} + \sqrt{m_0}(\mathbf{e}_{1z}+\mathbf{e}_{2z})$$

формируют две колебательные моды симметрии a_1 (рис. 12)

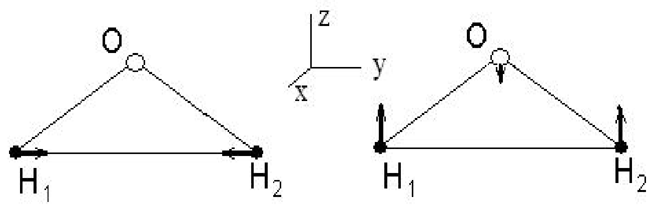


Рис. 12. Колебательные координаты симметрии a_1.

Нормальным координатам соответствуют линейные комбинации этих симметризованных смещений, коэффициенты которых могут быть определены только в результате решения динамической задачи.

В пространстве смещений L_9 молекулы воды имеется также трёхмерное подпространство векторов, преобразующихся по НП b_2 (119). Два построенных относятся к поступательному и вращательному движениям молекулы как целого. Построив линейную комбинацию, ортогональную к этим двум, получим смещения атомов молекулы, соответствующие колебательной нормальной координате симметрии b_2 (рис. 13)

$$\mathbf{e}_3^{(vib)} = -2\sqrt{m_H}\ \mathbf{e}_{0y} + \sqrt{m_0}\ (\mathbf{e}_{1y} + \mathbf{e}_{2y}) + \sqrt{m_0}\ \operatorname{ctg}\alpha\ (\mathbf{e}_{1z} - \mathbf{e}_{2z}).$$

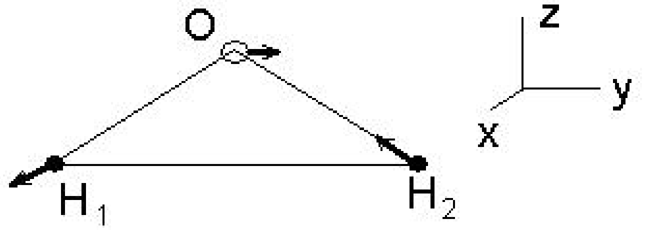


Рис. 13. Колебательная нормальная мода симметрии b_2.

6.3.6 Квантовое рассмотрение задачи о малых колебаниях

Переход к квантово-механическому рассмотрению задачи о малых колебаниях атомов в молекуле проще всего осуществить, используя для T и V выражения (105) в нормальных координатах:

$$H = T + V = \sum_{j=7}^{3n} H_j = \sum_{j=7}^{3n} \frac{1}{2}(p_j^2 + \omega_j^2 q_j^2),$$

где $p_j = -i\hbar\frac{\partial}{\partial q_j}$ — операторы импульсов. Из гамильтониана исключены члены, соответствующие поступательному ($j = 1, 2, 3$) и вращательному ($j = 4, 5, 6$) движениям молекулы как целого. Оператор Гамильтона для колебаний молекулы имеет вид суммы гамильтонианов независимых осцилляторов ($j = 7, 8, ..., 3n$). Если

$$\psi_{n_j}(q_j) \sim \exp\left(-\frac{\omega_j q_j^2}{2\hbar}\right) H_{n_j}\left(\sqrt{\frac{\omega_j}{\hbar}} q_j\right)$$

и

$$E_{n_j} = \hbar\omega_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right)$$

собственные функции и уровни энергии отдельных осцилляторов, то собственные функции Ψ и уровни энергии E оператора H выражаются через них следующим образом:

$$\Psi_{(n_7, n_8, \ldots n_{3n})} = \prod_{j=7}^{3n} \psi_{n_j}(q_j), \qquad E_{(n_7, \ldots n_{3n})} = \sum_{j=7}^{3n} E_{n_j}.$$

Запишем в волновой функции произведения экспонент в виде одной экспоненты:

$$\Psi_{(n_7, n_8, \ldots n_{3n})} \sim \exp\left(-\frac{1}{2\hbar} \sum_j \omega_j q_j^2 \right) \prod_j H_{n_j} \left(\sqrt{\frac{\omega_j}{\hbar}} q_j \right). \tag{120}$$

Нормальные координаты q_j, соответствующие одной и той же частоте ω_j, преобразуются по НП γ размерности n_γ группы симметрии молекулы G. Сумма $\sum\limits_{j=1}^{n_\gamma} q_j^2$ инвариантна при преобразованиях из группы G. Следовательно, инвариантом является и весь экспоненциальный множитель в выражении (120).

Для основного состояния молекулы все $n_j = 0$. Так как полином Эрмита $H_0 = 1$, то волновая функция основного колебательного состояния молекулы преобразуется по тождественному представлению группы G.

Рассмотрим теперь нижние возбуждённые состояния, когда возбуждена лишь одна нормальная мода $j = J$ и $n_J = 1$. Так как $H_1 \sim q_J$, то волновые функции таких состояний молекулы (их называют фундаментальными) преобразуются по тем же НП γ группы G, что и нормальные координаты q_J. Кратность вырождения соответствующего им уровня равна размерности n_γ представления γ. Аналогично можно рассмотреть обертонные состояния, когда $n_J = 2, 3 \ldots$ и комбинационные состояния, когда одновременно возбуждены несколько различных мод.

Для возбуждения фундаментальных состояний необходима энергия $\hbar\omega_j$, соответствующая для большинства молекул инфракрасной области электромагнитного излучения. Вероятность поглощения определяется матричным элементом d_{0J} оператора дипольного момента молекулы между основным и фундаментальным её состояниями. Оператор дипольного момента преобразуется по векторному представлению группы симметрии молекулы. Пользуясь правилами отбора и учитывая инвариантность волновой функции основного состояния, приходим к выводу, что при поглощении излучения возбуждаться могут лишь фундаментальные состояния, преобразующиеся по НП группы G, входящие в состав её векторного представления.

Например, для группы C_{2v} векторное представление содержит НП a_1, b_1 и b_2 (см. табл. 4). Следовательно, в молекуле воды излучение может возбудить все фундаментальные состояния (два колебательных состояния симметрии a_1 и одно симметрии b_2).

6.4 Построение симметризованных комбинаций из атомоподобных функций

В теории атома функциями s-типа называются функции, преобразующиеся по НП $\widehat{D}_g^{(0)}(g)$ (единичное представление полной ортогональной группы). Такие функции зависят только от расстояния до центра симметрии и не изменяются под действием всех операторов представления:

$$\widehat{D}_g^{(0)}(g)\psi(r) = \psi(r) \qquad (g \in O(3))$$

Три функции $x_1 \equiv x = (\mathbf{r}, \mathbf{e}_x)$, $\quad x_2 \equiv y = (\mathbf{r}, \mathbf{e}_y)$, $\quad x_3 \equiv z = (\mathbf{r}, \mathbf{e}_z)$ преобразуются по НП $D_u^{(1)}(g)$ группы O(3):

$$\begin{aligned} D_u^{(1)}(g)x_i &= D_u^{(1)}(g)(\mathbf{r}, \mathbf{e}_i) &= (g^{-1}\mathbf{r}, \mathbf{e}_i) &\qquad = (\mathbf{r}, g\mathbf{e}_i) = \\ &= (\mathbf{r}, \sum_{j=1}^{3} g_{j,i}\mathbf{e}_j) &= \sum_{j=1}^{3} g_{j,i}(\mathbf{r}, \mathbf{e}_j) &\qquad = \sum_{j=1}^{3} g_{j,i}x_j, \end{aligned}$$

т.е. матрицы вращения $g(\vec{\beta})$ (67) в совокупности с матрицами $-g(\vec{\beta})$ для элементов второго рода Ig группы O(3), являются и матрицами НП $D_u^{(1)}(g)$ группы O(3) $((D_u^{(1)}(g))_{j,i} = g_{j,i})$. По этому же представлению преобразуются базисные векторы $\mathbf{e}_i$ (орты по декартовым осям; см. (62) и раздел 3.5) и функции $\psi_i(\mathbf{r}) \equiv x_i R(r)$, где $R(r)$ – произвольная функция, зависящая только от расстояния r до центра симметрии, так как $D_u^{(1)}(g) \times D_g^{(0)}(g) = D_u^{(1)}(g)$ (см. раздел 2.14).

Рассмотрим задачу построения симметризованного базиса на примере множества функций s- и p-типа, центрированных на атомах комплекса $NaCl_6$ с симметрией O_h (рис. 14). Начало координатной системы поместим в центр симметрии, где расположен атом Na. Шесть атомов хлора расположены на координатных осях на одинаковых расстояниях от центра симметрии. Положение атомов определяется векторами:

$\mathbf{l}_0 = (0, 0, 0)$
$\mathbf{l}_1 = (0, 0, a)$, $\quad \mathbf{l}_2 = (a, 0, 0)$, $\quad \mathbf{l}_3 = (0, a, 0)$,
$\mathbf{l}_4 = (0, 0, -a)$, $\mathbf{l}_5 = (-a, 0, 0)$, $\mathbf{l}_6 = (0, -a, 0)$.

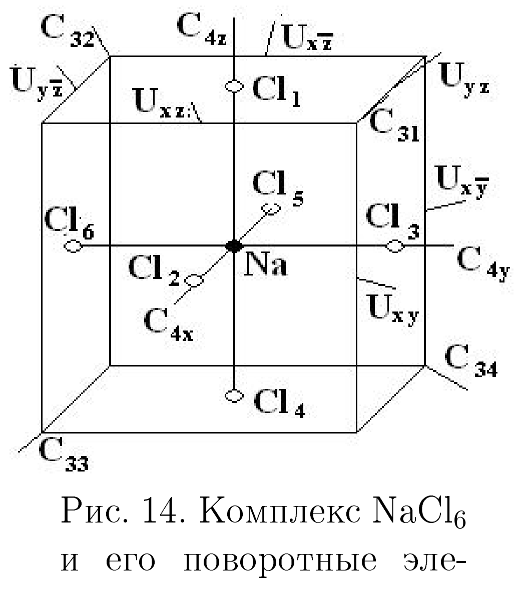


Рис. 14. Комплекс $NaCl_6$ и его поворотные элементы симметрии

Исходный базис состоит из 28 (4×7) независимых функций, которые для краткости записи будем обозначать следующим образом

$$si,\ xi,\ yi,\ zi; \qquad (i = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6).$$

Атом Na находится в позиции с симметрией O_h, а функции $s0$ и $x0, y0, z0$ образуют базисы НП a_1 и t_{1u} в пространствах $L_{1s}^{(\mathrm{Na})}$ и $L_{3p}^{(\mathrm{Na})}$. Атомы Cl занимают позиции с симметрией $\mathrm{C}_{4v} \subset \mathrm{O}_h$. Например для атома Cl в позиции $\mathbf{l}_1 = (0, 0, a)$ элементами группы локальной симметрии являются

$$E,\ C_{4z},\ C_{2z},\ C_{4z}^3,\ \sigma_x,\ \sigma_y, \sigma_{xy},\ \sigma_{x\overline{y}}.$$

В разложении группы O_h на смежные классы по подгруппе C_{4v}

$$O_h = \sum_{g=1}^{6} g_i C_{4v}$$

представители смежных классов можно выбрать так, чтобы они сами образовывали группу, а именно циклическую группу S_6 с элементами

$$S_6 : g_1 = E,\ g_2 = S_6,\ g_3 = S_6^2 = C_3,\ g_4 = S_6^3 = i,\ g_5 = S_6^4 = C_3^2,\ g_6 = S_6^5.$$

Функция $s1$ и функция $z1$ преобразуются по НП a_1 группы локальной симметрии C_{4v}. Функции же $x1$ и $y1$ преобразуютсся по НП e этой группы.

Рассмотрим действие операторов $\hat{D}(g)$ представления группы G на функции атомоподобного базиса

$$\hat{D}(g)\psi(\mathbf{r} - \mathbf{l}_i) = \psi(g^{-1}\mathbf{r} - \mathbf{l}_i) = \psi(g^{-1}(\mathbf{r} - g\mathbf{l}_i))$$

Операторы $\hat{D}(g)$ в общем случае меняют точку центрирования функции и образуют линейные комбинации функций на новом центре. При индуцировании (см. раздел 2.10) базисные функции НП подгруппы H=$\mathrm{C}_{4v} \subset$ G=O_h порождают инвариантные относительно операторов представления группы G=O_h подпространства — базисные функции индуцированного представления, причем независимые базисы НП локальной группы порожддают независимые базисы индуцированных представлений. В нашем случае функция $s1$-типа $\psi(|\mathbf{r} - \mathbf{l}_1|) \equiv s1$ и функция p-типа $\psi_3(\mathbf{r} - \mathbf{l}_1) = (\mathbf{r} - \mathbf{l}_1, \mathbf{e}_z) \cdot R(|\mathbf{r} - \mathbf{l}_1|) \equiv z1$ индуцируют независимые подпространства $L_{6s}^{(Cl)}$ и $L_{6z}^{(Cl)}$ (размерности 6), а функции p-типа $x1$ и $y1$ — подпространство $L_{12xy}^{(Cl)}$ размерности 12.

Базис, состоящий из 28 (4×7) линейно независимых функций, образует инвариантное относительно операторов представления группы O_h пространство L_{28}, которое очевидным образом разбито на 5 независимых и инвариантных подпространств

$$L_{28} = L_{1s}^{(\mathrm{Na})} + L_{3p}^{(\mathrm{Na})} + L_{6s}^{(\mathrm{Cl})} + L_{6z}^{(\mathrm{Cl})} + L_{12xy}^{(\mathrm{Cl})},$$

где $L_{1s}^{(\mathrm{Na})}$ и $L_{3p}^{(\mathrm{Na})}$ — рассмотренные ранее инвариантные подпространства функций, центрированных на атомах Na, а

$$L_{6s}^{(\mathrm{Cl})}: \quad s1,\ s2,\ s3,\ s4,\ s5,\ s6;$$

$$L_{6z}^{(\mathrm{Cl})}: \quad z1,\ x2,\ y3,\ z4,\ x5,\ y6;$$

$$L_{12xy}^{(\mathrm{Cl})}: \quad x1,\ y1,\ y2,\ z2,\ z3,\ x3,\ x4,\ y4,\ y5,\ z5,\ z6,\ x6.$$

Таблица 8: Индуцирование представлений $\alpha(\mathrm{C}_{4v}) \uparrow \mathrm{O}_h$ группы O_h с НП α локальной подгрупы C_{4v}

$\alpha(\mathrm{C}_{4v})$	E	$2C_{4z}$	C_{2z}	$2\sigma_x$	$2\sigma_{xy}$	$\alpha(\mathrm{C}_{4v}) \uparrow \mathrm{O}_h$
$\underline{a_1}$	1	1	1	1	1	$\underline{a_{1g} + e_g + t_{1u}}$
a_2	1	1	1	−1	−1	$a_{1u} + e_u + t_{1g}$
b_1	1	−1	1	1	−1	$a_{2g} + e_g + t_{2u}$
b_2	1	−1	1	−1	1	$a_{2u} + e_u + t_{2g}$
$\underline{e}$	2	0	−2	0	0	$\underline{\underline{t_{1g} + t_{2g} + t_{1u} + t_{2u}}}$
$\beta(\mathrm{O}_h)$						$\beta(\mathrm{O}_h) \downarrow \mathrm{C}_{4v}$
a_{1g}	1	1	1	1	1	a_1
a_{2g}	1	−1	1	1	−1	b_1
e_g	2	0	2	2	0	$a_1 + b_1$
t_{1g}	3	1	−1	−1	−1	$a_2 + e$
t_{2g}	3	−1	−1	−1	1	$b_2 + e$
a_{1u}	1	1	1	−1	−1	a_2
a_{2u}	1	−1	1	−1	1	b_2
e_u	2	0	2	−2	0	$a_2 + b_2$
t_{1u}	3	1	−1	1	1	$a_1 + e$
t_{2u}	3	−1	−1	1	−1	$b_1 + e$

В таблице 8 приведены характеры $\chi^{(\alpha)}(\mathrm{C}_{4v})$ НП группы C_{4v} и характеры $\chi^{(\beta)}(\mathrm{O}_h) \downarrow \mathrm{C}_{4v}$ ограничений НП группы O_h на подгруппу C_{4v} . В правой нижней части таблицы даны разложения на НП ограничений НП группы O_h на подгруппу C_{4v} ($\beta(\mathrm{O}_h) \downarrow \mathrm{C}_{4v}$), а в правой верхней части даны представления группы O_h, индуцированные с НП α группы C_{4v} ($\alpha(\mathrm{C}_{4v}) \uparrow \mathrm{O}_h$). Они связаны друг с другом теоремой взаимности Фробениуса (см. раздел 2.10), согласно которой каждое НП α подгруппы $H \subset G$ индуцирует представление $\alpha(H) \uparrow G$ группы G, в котором каждое НП β группы G содержится столько раз, сколько ограничение НП $\beta(G) \downarrow H$ содержит НП α подгруппы $H \subset G$. Так, например, НП a_1 группы C_{4v} содержится в ограничениях НП $a_{1g},\ e_g,\ t_{1u}$ группы O_h по одному разу. По теореме Фробениуса НП a_1 группы C_{4v} индуцирует в группе O_h представление, которое содержит только НП $a_{1g},\ e_g,\ t_{1u}$ группы O_h и только по одному разу. Подчеркнуты в таблице сведения, необходимые для симметризации заданного базиса.

Проведенный анализ, построенный на идее индуцированных представлений, значительно упрощает построение симметризованного базиса.

Таблица 9: Действие операторов представления на базисные функции $s1, z1, x1, y1$

	E	C_{4z}	C_2	C_{4z}^3	σ_x	σ_y	σ_{xy}	$\sigma_{x\bar{y}}$
$s1$	$s1$	$s1$	$s1$	$s1$	$s1$	$s1$	$s1$	$s1$
$z1$	$z1$	$z1$	$z1$	$z1$	$z1$	$z1$	$z1$	$z1$
$x1$	$x1$	$y1$	$-x1$	$-y1$	$-x1$	$x1$	$-y1$	$y1$
$y1$	$y1$	$-x1$	$-y1$	$x1$	$y1$	$-y1$	$-x1$	$x1$

	E	C_{31}	C_{31}^2	S_{61}	S_{61}^3	S_{61}^5
$s1$	$s1$	$s2$	$s3$	$s4$	$s5$	$s6$
$z1$	$z1$	$x2$	$y3$	$-y6$	$-z4$	$-x5$
$x1$	$x1$	$y2$	$z3$	$-z6$	$-x4$	$y5$
$y1$	$y1$	$z2$	$x3$	$-x6$	$-y4$	$-z5$

В таблице 9 представлены результаты действия операторов представления на базисные функции $s1, z1, x1, y1$ атома хлора в позиции $\mathbf{l}_1$. Применим операторы $\widehat{P}_{ij}^{\beta}$ (50) к функциям исходного базиса в подпространствах $L_{6s}^{(\mathrm{Cl})}$, $L_{6z}^{(\mathrm{Cl})}$ и $L_{1xy}^{(\mathrm{Cl})}$. Построенные симметризованные комбинации функций исходного базиса приведены в таблице 10. При построении использовались матрицы НП группы O, приведенные в Приложении.

Таблица 10: Симметризованный базис для комплекса NaCl_6

L	НП	Симметризованный базис
$L_{1s}^{(\mathrm{Na})}$	a_{1g}	$s0;$
$L_{3p}^{(\mathrm{Na})}$	t_{1u}	$x0, \quad y0, \quad z0;$
$L_{6s}^{(\mathrm{Cl})}$	a_{1g}	$s1 + s2 + s3 + s4 + s5 + s6;$
	e_g	$s2 - s3 + s5 - s6, \quad 2 \cdot s1 - s2 - s3 + 2 \cdot s4 - s5 - s6;$
	t_{1u}	$s2 - s5, \quad s3 - s6, \quad s1 - s4;$
$L_{6z}^{(\mathrm{Cl})}$	a_{1g}	$z1 + x2 + y3 - z4 - x5 - y6;$
	e_g	$x2 - y3 - z5 + y6, \quad 2 \cdot z1 - x2 - y3 - 2 \cdot z4 + x5 + y6;$
	t_{1u}	$x2 + x5, \quad y3 + y6, \quad z1 + z4;$
$L_{12xy}^{(\mathrm{Cl})}$	t_{1g}	$y1 - z3 - y4 + z6, \quad x1 - z2 - x4 + z5, \quad y2 - x3 - y5 + x6;$
	t_{1u}	$x1 + x3 + x4 + x6, \quad y1 + y2 + y4 + y5, \quad z2 + z3 + z5 + z6;$
	t_{2g}	$y1 + z3 - y4 - z6, \quad x1 + z2 - x4 - z5, \quad y2 + x3 - y5 - x6;$
	t_{2u}	$x1 - x3 + x4 - x6, \quad y1 - y2 + y4 - y5, \quad z2 - z3 + z5 - z6;$

6.5 Вопросы и упражнения

1. Что такое правила отбора по симметрии?

2. Найдите правила отбора для матричных элементов электродипольного взаимодействия в задаче с симметрией $O^+(3)$ без учёта спина.

3. Как определить, на сколько подуровней расщепляется уровень энергии E_0, если группа симметрии $H_0 - O(3)$, а группа симметрии $\widehat{V} - C_{\infty v}$ (задача

о расщеплении уровня E_0 в однородном электрическом поле — эффект Штарка)?

4. На сколько подуровней расщепляется в магнитном поле уровень $j = 3/2$?

5. Вид функции Лагранжа в задаче о малых колебаниях атомов в молекуле.

6. Какие переменные называются нормальными координатами?

7. Что такое нормальная мода?

8. Вид функции Лагранжа в нормальных координатах в задаче о малых колебаниях атомов в молекуле.

9. Вид уравнений Лагранжа для нормальных координат.

10. Как действуют на смещения атомов операторы механического представления?

11. Какое представление группы называется механическим?

12. Какой вид имеют матрицы механического представления?

13. Чему равны характеры механического представления?

14. Как вычисляются характеры поступательного, вращательного, колебательного представлений?

15. Вычислить характеры механического, поступательного, вращательного и колебательного представлений для молекулы $\mathrm{H_2O}$ (группа симметрии C_{2v}).

16. Построить симметризованные смещения атомов молекулы $\mathrm{H_2O}$.

17. Построить симметризованные смещения атомов молекулы $\mathrm{H_2O}$, соответствующие колебательным степеням свободы.

18. Написать оператор энергии для колебательных движений молекулы в нормальных координатах.

19. Собственные функции и собственные значения колебательного гамильтониана молекулы.

20. По какому НП преобразуется функция основного состояния колебательного гамильтониана молекулы?

21. Какие колебательные состояния молекулы называются фундаментальными?

22. По каким НП преобразуются волновые функции фундаментальных состояний молекулы? Какова кратность их вырождения?

23. Какие фундаментальные состояния молекулы могут быть возбуждены электромагнитным излучением (в дипольном приближении)?

24. Какова симметрия колебательных фундаментальных состояний молекулы воды?

25. Какие из фундаментальных состояний молекулы воды могут быть возбуждены электромагнитным излучением (в дипольном приближении)?

26. Построить симметризованный s-, p-базис для тетраэдрического углеродного комплекса $\mathrm{C_4}$ (атомы углерода в вершинах правильного тетраэдра).

Приложение

Матрицы НП группы O ($a = \frac{1}{2},\ b = \frac{\sqrt{3}}{2}$)

	E	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}	C_{4x}	C_{4y}
a_1	1	1	1	1	1	1
a_2	1	1	1	1	-1	-1
e	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}a&-b\\-b&-a\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}a&b\\b&-a\end{pmatrix}$
t_1	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&-1\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\-1&0&0\end{pmatrix}$
t_2	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&1\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\0&-1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$

	C_{4z}	C_{4x}^3	C_{4y}^3	C_{4z}^3	$U_{x\overline{y}}$	u_{xy}
a_1	1	1	1	1	1	1
a_2	-1	-1	-1	-1	-1	-1
e	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}a&-b\\-b&-a\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}a&b\\b&-a\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$
t_1	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$
t_2	$\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&-1\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&-1&0\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$

	$U_{x\overline{z}}$	U_{xz}	$U_{y\overline{z}}$	U_{yz}	C_{31}	C_{32}
a_1	1	1	1	1	1	1
a_2	-1	-1	-1	-1	1	1
e	$\begin{pmatrix}a&b\\b&-a\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}a&b\\b&-a\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}a&-b\\-b&-a\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}a&-b\\-b&-a\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-a&-b\\b&-a\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-a&-b\\b&-a\end{pmatrix}$
t_1	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\0&-1&0\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&-1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&-1\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$
t_2	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\0&1&0\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&-1\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$

	C_{33}	C_{34}	C_{31}^2	C_{32}^2	C_{33}^2	C_{34}^2
a_1	1	1	1	1	1	1
a_2	1	1	1	1	1	1
e	$\begin{pmatrix}-a&-b\\b&-a\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-a&-b\\b&-a\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-a&b\\-b&-a\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-a&b\\-b&-a\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-a&b\\-b&-a\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-a&b\\-b&-a\end{pmatrix}$
t_1	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&-1\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&1\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\1&0&0\end{pmatrix}$
t_2	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&-1\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&1\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\1&0&0\end{pmatrix}$

Список литературы

[1] Вейль Г. Теория групп и квантовая механика.-М.: 1986.

[2] Вигнер Е. Теория групп и её применения к квантово-механической теории атомных спектров.-М.: 1961.

[3] Каплан И. Г. Симметрия многоэлектронных систем.-М.:1969.

[4] Киреев П. С. Введение в теорию групп и её применение в физике твёрдого тела.-М.: 1979.

[5] Ковалёв О. Р. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп.-М.: 1986.

[6] Любарский Г. Я. Теория групп и её применения в физике.-М.: 1958.

[7] Любарский Г. Я. Теория групп и физика.-М.: 1986.

[8] Петрашень М. И, Трифонов Е. Д. Применение теории групп в квантовой механике.-М.: 1967.

[9] Флари Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения.-М.: 1983.

[10] Хейне В. Теория групп в квантовой механике.-М.: 1963.

[11] Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии.-М.: 1968.

[12] Штрайтвольф Г. Теория групп в физике твёрдого тела.-М.: 1971.

[13] Шубников А. В., Копцик В. А. Симметрии в науке и искусстве.-М.: 1972.

[14] Эварестов Р. А., Смирнов В. П. Методы теории групп в квантовой химии твёрдого тела.-Л.: 1987.

[15] Эллиот Дж., Добер П. Симметрия в физике.-М.: 1983.

[16] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov. Site Symmetry in Crystals. Theory and Applications. — Berlin, Springer-Verlag, 1993. — 275 p.

[17] Р.А. Эварестов, В.П. Смирнов. Локальная симметрия в молекулах и кристаллах. — Санкт-Петербург, Издательство С-Петербургского университета, 1997. — 372 с.

[18] Bilbao Crystallographic Server: http://www.cryst.ehu.es/cryst/

В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория "Национальный исследовательский уни-верситет". Министерством образования и науки Российской Федера-ции была утверждена программа его развития на 2009-2018 годы. В 2011 году Университет получил наименование "Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики".

КАФЕДРА ВЫСШЕЙ МАТЕМАТИКИ

Кафедра высшей математики (ВМ) была организована в 1930 году. Первым заведующим кафедрой ВМ был профессор Г.Д. Гродский. С конца 1936 года кафедрой ВМ заведовал профессор И.П. Натансон, известный специалист по теории функций действительной переменной.

В декабре 1944 года заведующим кафедрой ВМ становится профессор Владимир Абрамович Тартаковский (1901-1973), замечательный математик и педагог. Профессор Тартаковский являлся одним из крупнейших советских алгебраистов. Им получены пользующиеся мировой известностью результаты по проблеме тождества в теории бесконечных групп. Известность получили также его работы по использованию теоретико-числовых методов в теории изгибания поверхностей, теории диофантовых уравнений. Методы, разработанные В.А. Тартаковским, оказали значительное влияние на дальнейшие изыскания во многих областях современной математики не только в нашей стране, но и за рубежом.

Обладая исключительной энергией и темпераментом, В.А. Тартаковский уделял много внимания научно-общественной работе. Еще в тридцатые годы он в составе комиссии Наркомпроса участвовал в разработке программы по математике для средней школы. В течение долгого времени был членом президиума учебно-методического совета при МВ ССО СССР, входил в комиссию по реформе математического образования в стране, был одним из инициаторов проведения среди школьников Ленинграда первой математической олимпиады. В.А. Тартаковский участвовал в организации Ленинградского отделения математического института АН СССР им. В.А. Стеклова и был первым его директором. Он воспитал многих талантливых математиков, среди них академик Ю.В. Линник — крупнейший специалист по теории чисел, теории вероятностей и математической статистики.

В разное время на кафедре высшей математики преподавали академик В.И. Смирнов, член-корр. АН СССР Д.К. Фаддеев, профессора Ф.И. Харшиладзе, И.С. Соминский, А.Ф. Андреев, И.А. Молотков, Ю.В. Аленицын.

С 1979 по 1997 год кафедру возглавлял доктор технических наук, профессор В.Г. Дегтярев, специалист по теории устойчивости и теории движения космических аппаратов.

С 1997 года кафедрой руководит доктор физико-математических наук, профессор И.Ю. Попов, в область научных интересов которого входят теория рассеяния, теория операторов, моделирование сложных физических систем.

Наша кафедра осуществляет обучение студентов всех специальностей университета по дисциплине "Высшая математика", самой большой по объему часов. Кроме того, для студентов факультетов естественнонаучного, гуманитарного и компьютерных технологий и упраления читается ряд специальных дисциплин математического цикла.

Кафедра является самой многочисленной в университете по числу преподавателей. В настоящее время на кафедре работают такие замечательные ученые как профессора В.В. Жук, А.П. Качалов, Г.П. Мирошниченко, А.Г. Петрашень, В.П. Смирнов, В.М. Уздин, В.Ю. Тертычный. За последние пять лет преподаватели кафедры защитили 4 докторских и 2 кандидатских диссертации.

Преподаватели кафедры активно участвуют в научной работе как в области фундаментальных исследований по математике и теоретической физике, так и в прикладных исследованиях. На кафедре сложилась научная школа по математическому моделированию сложных физических систем, активно развиваются направления, связанные с нанофизикой и нанотехнологиями, квантовыми компьютерами и квантовыми технологиями. Преподаватели принимают активное участие в работе российских и международных научных конференций, выступают с докладами и преподают за рубежом.

Смирнов Вячеслав Павлович

Групповые методы в теории атомов, молекул и кристаллов

Учебное пособие

В авторской редакции
Редакционно-издательский отдел НИУ ИТМО
Зав. РИО Н.Ф. Гусарова
Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99
Подписано к печати
Заказ №
Тираж
Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Санкт-Петербургского национального
исследовательского университета
информационных технологий,
механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49