электропроводности кубического кристалла существенным моментом было использование предположения о пропорциональности тока электрическому полю.

В менее симметричных кристаллах электропроводность неизотропна, но аналогичные рассуждения позволяют уменьшить число независимых параметров, необходимых для задания тензора электропроводности.

Пьезоэлектрический эффект в кристаллах описывается некоторым тензором третьего ранга. Этот тензор определяет электрическую поляризацию кристалла, появляющуюся при его деформации. Напомним, что состояние деформации кристалла можно охарактеризовать заданием вектора смещения $u(\mathbf{r})$ во всех его точках $\mathbf{r}$. Производные компонент этого вектора определяют тензор деформации

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\partial u_j}{\partial x_i}.$$

Вектор поляризации связан с тензором деформации через пьезоэлектрический тензор

$$P_k = \sum_{i,j} c_{kij}\varepsilon_{ij}.$$

Рассмотрим кристалл, в котором есть центр симметрии, т. е. такая точка, что при инверсии относительно нее кристалл остается инвариантным. Однако при инверсии все компоненты пьезоэлектрического тензора меняют знак:

$$c'_{kij} = -c_{kij},$$

откуда вытекает, что они должны равняться нулю. Таким образом, в кристалле с центром симметрии пьезоэлектрического эффекта не может быть. Заметим, что центр симметрии может находиться *между* атомами. В этом случае инверсия смещает все атомы и не принадлежит точечной группе. Тем не менее она оставляет кристалл инвариантным и принадлежит пространственной группе симметрии кристалла. В том случае, если в кристалле нет центра симметрии, он может быть пьезоэлектриком, но это не обязательно.

Тензор упругости кристалла есть тензор четвертого ранга. Он связывает тензоры деформации и напряжения. Применяя соображения симметрии к тензору упругости, можно уменьшить число его независимых компонент, равное в общем случае 81. Так, например, в кубических кристаллах лишь три компоненты этого тензора независимы.

§ 4. СООБРАЖЕНИЯ СИММЕТРИИ И ТЕОРИЯ ГРУПП

В этом параграфе мы выясним, каким образом теория групп позволяет реализовать всю силу соображений симметрии и получить нетривиальные результаты, исходя из симметрии структуры. Мы ограничимся лишь кратким обзором теории групп и ее приложений к исследованию свойств симметрии. Гораздо более полное изложение можно найти в книге Тинкхэма [3] [1]). В этой книге также содержатся доказательства теорем, которые здесь лишь сформулированы или доказаны на эвристическом уровне строгости.

Сначала покажем, как используются соображения симметрии для получения некоторой информации о собственных состояниях электрона. Изложение этого вопроса будет максимально приближено к более общему изложению, в котором используется теория групп. Рассмотрим структуру, для которой существует некая операция симметрии, обозначаемая символом R. Такой операцией может быть вращение или отражение, преобразующее кристалл в себя. Очевидно, что гамильтониан также не должен изменяться под действием этого преобразования, или, что то же самое, операция R должна коммутировать с гамильтонианом H. Это утверждение можно записать в виде

$$RH = HR,$$

или

$$RHR^{-1} = H.$$

Таким образом, вращение или отражение переводит гамильтониан H в RHR^{-1}.

Очень важно здесь и в дальнейшем при обсуждении теории групп четко различать преобразования симметрии и квантовомеханические операторы. Символ H может означать или квантовомеханический оператор, или классический гамильтониан. Преобразования симметрии подобны преобразованиям координат, и их можно прилагать как к гамильтонианам, так и к волновым функциям. Мы сейчас займемся построением алгебры преобразований симметрии, которая не имеет ничего общего с действием гамильтониана на волновую функцию.

Рассмотрим сначала одномерную задачу и возьмем в качестве операции симметрии преобразование инверсии относительно точки $x = 0$, в результате которого x переходит в $-x$. Это преобразование симметрии обычно обозначают символом J. Допустим теперь, что нам известно решение ψ_1 не зависящего от времени уравнения Шредингера с этим гамильтонианом, т. е.

$$H\psi_1 = E_1\psi_1.$$

Применим к этому уравнению преобразование инверсии. Согласно нашему определению операций симметрии, мы должны «перевернуть» гамильтониан и волновую функцию (это эквивалентно инверсии системы координат) и тогда уравнение Шредингера примет вид

$$JHJ^{-1}(J\psi_1) = E_1(J\psi_1),$$

[1]) См. также [6, 7].— *Прим. ред.*

или

$$H(J\psi_1) = E_1(J\psi_1),$$

поскольку

$$JHJ^{-1} = H.$$

Отсюда видно, что волновая функция $J\psi_1$ является решением того же самого уравнения Шредингера с тем же самым значением энергии E_1, что и волновая функция ψ_1. Если собственное значение энергии E_1 не вырождено, т. е. существует лишь одна волновая функция, отвечающая этой энергии, то функция $J\psi_1$ должна описывать то же состояние, что и ψ_1. Это значит, что $J\psi_1$ может отличаться от ψ_1 лишь постоянным множителем, т. е.

$$J\psi_1 = D_1\psi_1.$$

Так как преобразование J^2, соответствующее дважды повторенной инверсии, есть просто тождественное преобразование (которое мы обычно обозначаем E), то

$$J^2\psi_1 = D_1^2\psi_1 = \psi_1.$$

Отсюда следует, что $D_1 = \pm 1$, т. е. волновая функция ψ_1 должна быть либо четной, либо нечетной относительно точки $x = 0$.

Если собственное значение энергии E_1 двукратно вырождено, обозначим соответствующие вырожденные состояния через ψ_1 и ψ_2. Тогда, поскольку мы можем снова показать, что функция $J\psi_1$ удовлетворяет уравнению Шредингера с тем же самым значением энергии E_1, состояние $J\psi_1$ должно быть некоторой линейной комбинацией состояний ψ_1 и ψ_2. Аналогично состояние ψ_2 должно переходить под действием преобразования J в некую линейную комбинацию состояний ψ_1 и ψ_2. Оба эти утверждения можно записать в виде

$$J\psi_1 = D_{11}\psi_1 + D_{21}\psi_2,$$
$$J\psi_2 = D_{12}\psi_1 + D_{22}\psi_2,$$

где D_{ij} — коэффициенты, зависящие от выбора состояний. Если все коэффициенты D_{ij} отличны от нуля, то инверсия, как говорят, смешивает состояния. От этого можно избавиться, выбрав вместо ψ_1 и ψ_2 такие их линейные комбинации ψ_1' и ψ_2', которые уже не смешиваются. Запишем соотношения, связывающие ψ_1, ψ_2 с ψ_1', ψ_2', в виде

$$\begin{aligned} \psi_1 &= U_{11}\psi_1' + U_{21}\psi_2', \\ \psi_2 &= U_{12}\psi_1' + U_{22}\psi_2', \end{aligned} \tag{1.2}$$

где коэффициенты U_{ij} выбираются так, что

$$\begin{aligned} J\psi_1' &= D_1'\psi_1', \\ J\psi_2' &= D_2'\psi_2'. \end{aligned} \tag{1.3}$$

На матричном языке это означает, что матрица D приводится с помощью преобразования U к диагональному виду. Как и прежде, можно показать, что D'_1 и D'_2 могут принимать лишь значения $+1$ или -1. Мы приходим к заключению, что в случае гамильтониана, обладающего симметрией инверсии, всегда можно взять в качестве решений уравнения Шредингера четные или нечетные функции. При этом предполагалось, что эти два состояния вырождены, хотя симметрия этого и не требует. Такое вырождение называют случайным. Ниже мы увидим, что в трехмерных проблемах иногда встречается вырождение, обусловленное симметрией. Подобное вырождение вследствие симметрии иллюстрируется на примере трех p-состояний свободного атома. Из изотропности пространства следует, что эти состояния должны быть вырожденными.

Теория групп позволяет получать следствия симметрии и в случае гораздо более сложных систем. Разумеется, чтобы показать, что одномерное уравнение Шредингера с четным потенциалом имеет лишь четные и нечетные решения, не обязательно пользоваться теорией групп. Однако если проведенные выше рассуждения перевести на язык теории групп, то их можно будет применять и в более сложных случаях. На языке теории групп преобразования J и E, где E — тождественное преобразование (например, вращение на угол 0°), образуют *группу*.

Чтобы смысл терминологии, используемой в теории групп, был ясен, условимся представлять состояния векторами. Произвольному состоянию

$$\psi = a\psi_1 + b\psi_2$$

мы сопоставим вектор $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$. Выше мы показали, что инверсия переводит это состояние в состояние

$$(aD_{11} + bD_{12})\,\psi_1 + (aD_{21} + bD_{22})\,\psi_2,$$

или в матричных обозначениях

$$J\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = D(J)\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix},$$

где $D(J)$ обозначает матрицу

$$D(J) = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix}.$$

Аналогично определяется матрица, соответствующая тождественному преобразованию E:

$$D(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Матрицы $D(E)$ и $D(J)$ образуют *представление группы в базисе* ψ_1 *и* ψ_2.

Выбрав в качестве нового базиса состояния ψ_1' и ψ_2', связанные с ψ_1 и ψ_2 соотношением (1.2), мы получим *эквивалентное представление*. В новом базисе произвольное состояние $a'\psi_1' + b'\psi_2'$ представляется вектором $\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}$, который связан с $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ соотношением

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

В новом базисе инверсия преобразует произвольный вектор $\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}$ в вектор

$$J \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = D'(J) \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix},$$

где

$$D'(J) = UD(J)U^{-1}.$$

Правая часть этого равенства представляет собой произведение трех матриц. Аналогично получаем, что

$$D'(E) = UD(E)U^{-1} = D(E).$$

Матрицы $D'(E)$ и $D'(J)$ образуют *представление, эквивалентное представлению* $D(E)$ и $D(J)$, а ψ_1' и ψ_2' образуют базис нового (штрихованного) представления.

Из соотношений (1.3) вытекает, что в рассматриваемой нами задаче матрицы $D'(E)$ и $D'(J)$ имеют вид

$$D'(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad D'(J) = \begin{bmatrix} D_1' & 0 \\ 0 & D_2' \end{bmatrix}.$$

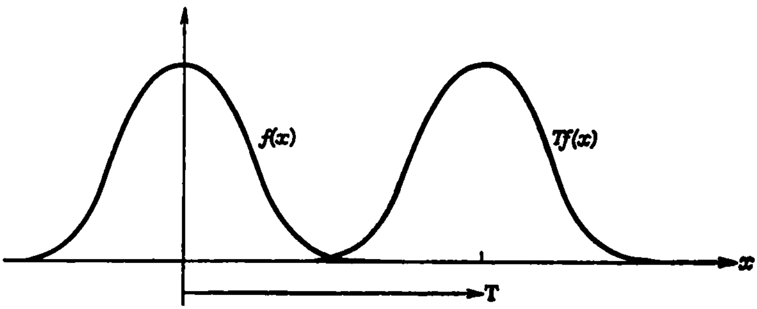
Такое представление, которое не смешивает состояния ψ_1' и ψ_2', называется *приводимым представлением*. Любое представление, эквивалентное приводимому, также называется приводимым.

Если бы в нашей группе симметрии было еще одно преобразование симметрии R, мы могли бы аналогичным образом определить $D(R)$. Можно было бы показать, что в этом случае представление D *неприводимо*, т. е. преобразует различные векторы ψ друг через друга, и поэтому состояния *должны* быть вырожденными. Именно так обстоит дело, например, с тремя p-состояниями свободного атома. Введенные выше понятия будут использованы при изложении теории групп и ее приложений к проблемам симметрии.

1. Группы

Теория групп занимается изучением весьма общих математических понятий. Здесь же мы излагаем ее исключительно для приложений к группам симметрии и поэтому будем избегать чрезмерной абстрактности, иллюстрируя каждый шаг на группах симметрии. Приведем сначала основные определения и элементарные теоремы.

Группа есть совокупность элементов произвольной природы, например совокупность операций симметрии, преобразующих гамильтониан в себя. Для определенности мы будем, как и выше, считать, что преобразование симметрии действует на функцию, т. е. осуществляет вращение, отражение или трансляцию функции.



Ф и г. 11. Операция симметрии T, переносящая функцию $f(x)$ на расстояние $\mathbf{T}$. Это активная точка зрения на операцию симметрии.

Система же координат остается фиксированной. Например, на фиг. 11 изображена трансляция функции одной переменной x (функции $e^{-\alpha x^2}$): вектор $\mathbf{T}$ смещает функцию, оставляя систему координат неподвижной (таким образом, $Te^{-\alpha x^2} = e^{-\alpha(x-T)^2}$). Это соглашение принято называть «активной точкой зрения» на преобразования в противоположность «пассивной точке зрения», когда считают, что преобразованию (вращению, трансляции и т. п.) подвергается система координат, а функция не изменяется. Важно быть последовательным, и поэтому мы примем активную точку зрения, которой и будем придерживаться в дальнейшем изложении.

Множество некоторых элементов образует группу, если оно удовлетворяет следующим условиям:

1. Для элементов множества должно быть определено «умножение». Применительно к операциям симметрии произведение $R_1 \cdot R_2$ двух преобразований R_1 и R_2 по определению совпадает с результатом их последовательного выполнения. Сначала выполняется преобразование R_2, а затем R_1. Групповое умножение мы будем обозначать точкой.

2. Произведение любых двух элементов группы также должно принадлежать группе. Для операций симметрии это означает, что произведение двух преобразований симметрии также должно быть преобразованием симметрии, что, очевидно, верно.

3. Группа должна содержать единичный элемент. В случае операций симметрии тождественное преобразование (не изменяющее систему), очевидно, принадлежит группе. Единичный элемент обычно обозначается символом E и его можно определить как элемент, для которого выполняется условие

$$E \cdot R = R \cdot E = R.$$

4. Умножение ассоциативно, т. е.

$$R_1 \cdot (R_2 \cdot R_3) = (R_1 \cdot R_2) \cdot R_3,$$

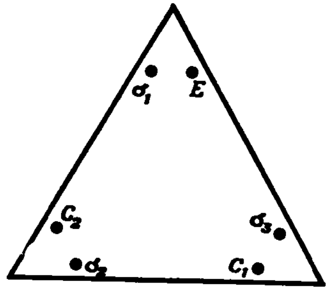
где $(R_2 \cdot R_3)$ есть элемент, являющийся произведением элементов R_2 и R_3, а $(R_1 \cdot R_2)$ — элемент, равный произведению элементов R_1 и R_2. Для операций симметрии это верно, хотя, быть может, и не вполне очевидно.

5. Вместе с любым элементом группа должна содержать и обратный ему. Совокупность операций симметрии, очевидно, обладает этим свойством. Действительно, если под действием некоторого преобразования гамильтониан не изменяется, то преобразование, уничтожающее это действие, также не изменяет гамильтониан. Элемент, обратный R, обозначается символом R^{-1} и, очевидно, обладает свойством

$$R \cdot R^{-1} = R^{-1} \cdot R = E.$$

Поясним понятие группы на примере операций симметрии для равностороннего треугольника. Нетрудно проверить, что существует 6 *операций симметрии, переводящих треугольник в себя*. Это легко увидеть, сделав треугольник из кусочка бумаги. Поворачивая бумажный треугольник на 120°, мы, очевидно, переводим его в эквивалентное положение. (Если бы мы имели дело с молекулой в форме треугольника, то при таком повороте ее гамильтониан не изменился бы.) Чтобы сохранить след произведенного преобразования, можно поставить на бумаге какую-нибудь метку, например точку E, как указано на фиг. 12. Поворот переводит метку E в положение, отмеченное буквой C_1. (Повороты обычно обозначаются буквой C.) Другие операции симметрии переведут нашу метку в другие положения, отмеченные на фиг. 12. Заметим, что положения, отмеченные буквой σ, получаются лишь при переворачивании или отражении треугольника. (Отражения обычно обозначаются буквой σ.) На диаграмме фиг. 12 каждая операция симметрии представлена одной из эквивалентных позиций, в которую попадает наша метка при действии соответствующего преобразования.

Проведенное рассуждение без труда обобщается на трехмерный случай. Так, поставив опять метку на одной из граней куба вблизи его вершины, можно найти группу симметрии куба. Эта метка может занимать 6 эквивалентных позиций вблизи данной вершины,



Фиг. 12. Операции симметрии группы равностороннего треугольника.

Каждая операция симметрии группы равностороннего треугольника представлена черным кружком, который первоначально занимает положение E. Например, поворот на 120° по часовой стрелке обозначается буквой C_1; он преобразует треугольник в себя и переводит кружок из точки E в точку C_1.

причем 3 из них получаются лишь при использовании инверсии. Так как у куба 8 вершин, то всего получаем 48 операций симметрии, переводящих куб в себя.

Вернемся теперь к группе треугольника и составим для нее таблицу умножения. Проще всего это сделать, посмотрев на фиг. 12. Найдем, например, произведение двух преобразований C_1. Преобразование C_1 переводит метку из E в C_1; применяя его еще раз, переведем ее из C_1 в C_2, откуда получаем

$$C_1 \cdot C_1 = C_2.$$

Аналогично находим $C_1 \cdot \sigma_1$: преобразование σ_1 переводит метку из E в σ_1, а преобразование C_1 переводит ее из σ_1 в σ_3, так что

$$C_1 \cdot \sigma_1 = \sigma_3.$$

Действуя подобным образом, можно получить полную таблицу умножения:

E	σ_1	σ_2	σ_3	C_1	C_2
σ_1	E	C_1	C_2	σ_2	σ_3
σ_2	C_2	E	C_1	σ_3	σ_1
σ_3	C_1	C_2	E	σ_1	σ_2
C_1	σ_3	σ_1	σ_2	C_2	E
C_2	σ_2	σ_3	σ_1	E	C_1

Здесь произведение $R_1 \cdot R_2$ находится в строке правее R_1 в столбце под R_2.

Заметим, что элементы рассмотренной группы не коммутируют. Например, $\sigma_1 \cdot \sigma_2$ не равно $\sigma_2 \cdot \sigma_1$. В общем случае элементы произвольно взятой группы не коммутируют. Группы, все элементы которых коммутируют, составляют специальный класс групп, называемых *абелевыми группами*.

Два элемента A и B входят в один и тот же *класс*, если в группе существует такой элемент R, что

$$R \cdot A \cdot R^{-1} = B.$$

Заметим, что в абелевой группе каждый элемент принадлежит лишь своему классу, т. е. не существует двух различных элементов, входящих в один и тот же класс. Заметим также, что элемент E сам по себе всегда образует класс. Группа треугольника распадается на три класса

$$E$$

$$\sigma_1, \ \sigma_2, \ \sigma_3$$

$$C_1, \ C_2$$

Термин *класс* весьма удачен. Элементы одного и того же класса являются совершенно однотипными преобразованиями; это ясно видно на примере группы треугольника. Определяя класс соотношением

$$R \cdot A \cdot R^{-1} = B,$$

мы тем самым, грубо говоря, показываем, что преобразование B получается из A «поворотом», индуцированным каким-либо преобразованием симметрии R. Обычно можно разбить группу на классы, непосредственно проверяя принадлежность элементов одинаковым классам; для этого также полезно воспользоваться таблицей умножения.

2. Представления

Представлением группы называется совокупность матриц, таблица умножения которых совпадает с таблицей группы. Представление группы обозначается как $D(R)$, где D есть матрица, соответствующая операции симметрии R. Величины $D_{ij}(R)$ при различных значениях индексов i и j представляют собой матричные элементы матриц представления. Каждой операции симметрии соответствует некоторая матрица. Совокупность всех этих матриц и образует представление. Выше было указано, что таблица умножения для представления должна быть такой же, как для группы. Произведение матриц представления определяется обычным правилом перемножения матриц. Это означает, что для любых двух элементов группы R_1 и R_2, произведение которых равно R_3, т. е.

$$R_1 \cdot R_2 = R_3,$$

должно выполняться соотношение

$$D_{ij}(R_3) = \sum_l D_{il}(R_1) D_{lj}(R_2). \tag{1.4}$$

Это соотношение имеет смысл только в том случае, если все матрицы данного представления имеют одинаковую размерность. В дальнейшем мы будем рассматривать только группы с помощью унитарных матриц. Смысл этого ограничения разъясняется чуть ниже.

Заметим, что матрицы, представляющие различные элементы группы, не обязаны отличаться друг от друга. Часто они могут совпадать; в частности, отметим специальный случай, когда каждому элементу ставится в соответствие 1, т. е. одномерная матрица, единственный элемент которой равен 1. Это представление, очевидно, удовлетворяет условию (1.4) и называется единичным (или тривиальным) представлением. Такое представление можно построить для любой группы симметрии.

Можно найти общий вид матрицы представления единичного элемента группы симметрии $D_{ij}(E)$. Она должна удовлетворять условию

$$\sum_l D_{il}(E) D_{lj}(R) = D_{ij}(R).$$

Это условие может быть выполнено для любых элементов R лишь в том случае, если матрица $D_{ij}(E)$ совпадает с единичной матрицей δ_{ij}. Таким образом, элементу E всегда соответствует единичная матрица представления.

Унитарная матрица, обозначаемая символом U, определяется условием

$$U^+ = U^{-1}, \tag{1.5}$$

где верхний индекс $+$ (часто употребляется также $\dagger$) обозначает эрмитово сопряженную матрицу (комплексное сопряжение каждого элемента, сопровождаемое перестановкой строк и столбцов), т. е.

$$(U^+)_{ij} = U^*_{ji}.$$

Действие унитарного преобразования на вектор-столбец сводится просто к повороту вектора. В отличие от унитарной матрицы эрмитова матрица удовлетворяет условию

$$H^+ = H.$$

Пользуясь правилом перемножения матриц, можно показать, что

$$(U^+U)_{ij} = \sum_l (U^+)_{il} U_{lj} = \sum_l U^*_{li} U_{lj} = E_{ij} = \delta_{ij},$$

где предпоследнее равенство следует из определения (1.5). Мы видим, что

$$\sum_l U^*_{li} U_{lj} = \delta_{ij}.$$

Таким образом, столбцы всякой унитарной матрицы являются компонентами ортогональных векторов. Аналогично из равенства $UU^+ = E$ следует, что строки унитарной матрицы также образуют систему ортогональных векторов.

Определим теперь унитарное преобразование матрицы и покажем, что оно не изменяет ее след. В теории групп след всякой матрицы представления называется ее *характером*. Характер матрицы D есть

$$\chi(R) = \sum_i D_{ii}(R).$$

Унитарное преобразование матрицы D определяется соотношением

$$D' = UDU^+$$

или в более подробной записи

$$D'_{ij} = \sum_{l,\,m} U_{il} D_{lm} U^*_{jm}.$$

Таким образом, характер матрицы D' равен

$$\chi'(R) = \sum_{i,\,l,\,m} U_{il} D_{lm}(R) U^*_{im} = \sum_{l,\,m} \delta_{lm} D_{lm}(R) = \sum_l D_{ll}(R) = \chi(R),$$

что и доказывает сделанное выше утверждение. Легко также показать, что унитарное преобразование унитарной матрицы оставляет ее унитарной.

3. Эквивалентное представление

Рассмотрим представление $D(R)$ группы симметрии с элементами R. Матрицы D должны быть унитарными. Возьмем некоторую унитарную матрицу U, имеющую ту же размерность, что и матрицы D, и применим ко всем матрицам $D(R)$ унитарное преобразование $UD(R)U^+$. Мы получим новую систему матриц, каждая из которых связана с одним из элементов R. Нетрудно показать, что эта новая система матриц также образует представление группы, т. е. что ее таблица умножения совпадает с таблицей умножения группы. Два представления, связанные таким образом, называются *эквивалентными*.

Из сохранения следа матрицы при любых унитарных преобразованиях следует: следы $\chi(R)$ одинаковы для всех эквивалентных представлений. Это также означает, что для заданного представления следы (т. е. характеры) элементов, принадлежащих одному и тому же классу, одинаковы. Оказывается, большую часть информации, извлекаемой из симметрии, можно получить, зная лишь характеры представлений. Это означает, что в большинстве случаев нет никакой необходимости отличать преобразования симметрии, принадлежащие одному и тому же классу группы, и что можно не обращать внимания на различие эквивалентных представлений этой группы.

Если мы имеем два представления $D^1(R)$ и $D^2(R)$ некоторой группы (они могут быть эквивалентными или неэквивалентными), то система матриц

$$D^3(R) = \begin{bmatrix} D^1(R) & 0 \\ 0 & D^2(R) \end{bmatrix}$$

также, очевидно, образует представление этой группы. Размерность матрицы D^3 равна сумме размерностей матриц D^1 и D^2, причем матрица D^1 занимает верхний левый угол, матрица D^2 — нижний правый угол, а остальные элементы матрицы D^3 равны нулю. Представление, все матрицы которого представимы в таком виде, называется ***приводимым*** представлением. Представление называется ***неприводимым***, если не существует ни одного унитарного преобразования, которое приводит каждую матрицу этого представления к такой «блочно-диагональной» форме. Неприводимые представления играют центральную роль в приложениях теории групп.

Несколько позже мы вернемся к обсуждению математических следствий теории групп, а сейчас полезно проиллюстрировать понятие представления на примере все той же группы треугольника.

Как мы покажем ниже, группы с конечным числом элементов имеют лишь ограниченное число неэквивалентных неприводимых представлений. Для группы треугольника существуют лишь три неприводимых представления, которые можно записать в виде

	E	σ_1	σ_2	σ_3	C_1	C_2
Λ_1	1	1	1	1	1	1
Λ_2	1	-1	-1	-1	1	1
Λ_3	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$

где буквами Λ_i обозначены представления. Конечно, существует большое число представлений, эквивалентных представлению Λ_3; однако любое представление группы треугольника либо эквивалентно одному из выписанных выше, либо является приводимым представлением, сводящимся к комбинациям представлений Λ_1, Λ_2 и Λ_3.

4. Вырождение, обусловленное симметрией

Для построения представления группы симметрии можно пользоваться любой полной системой ортонормированных функций. Эти функции будем обозначать символом f_i, где индекс i означает номер функции в выбранной системе. Выбранные ортонормированные функции могут быть собственными состояниями некоторого гамильтониана, но для проводимых ниже рассуждений это несущественно. Представление группы можно построить, выбрав одну из этих функций и подвергнув ее какой-нибудь операции симметрии для получения новой функции. В силу полноты нашей системы полученная таким образом новая функция должна быть линейной комбинацией старых функций системы, т. е.

$$Rf_i = \sum_j D_{ji}(R) f_j.$$

Подвергая функцию f_i другим операциям симметрии, можно получить коэффициенты $D_{ji}(R)$ для любого элемента R. Аналогично можно построить такие коэффициенты для каждой функции f_i.

Может случиться, что некоторые функции f_i образуют такую систему, что все ее члены преобразуются только друг через друга. В этом случае такая подсистема функций образует базис некоторого представления группы. Фактически мы требуем только выполнения условия полноты системы по отношению к операциям симметрии (они должны входить в данную группу). Полученное представление группы содержит матрицы $D(R)$ для любой операции симметрии R. Матричными элементами матрицы, представляющей R, являются коэффициенты D_{ji}, полученные выше, причем первый индекс обозначает строку, а второй — столбец матрицы.

Чтобы показать, что эти матрицы действительно образуют представление группы, нужно проверить, совпадает ли их таблица умножения с таблицей группы. Рассмотрим, например, три операции симметрии, связанные соотношением $R_1 \cdot R_2 = R_3$. Выразим действие двух последовательных преобразований $R_1 \cdot R_2$ на функцию f_i с помощью матриц. Замечая, что результат должен быть равен $R_3 f_i$, приравняем матрицы, соответствующие $R_1 \cdot R_2$ и R_3, и покажем, что матрица, представляющая R_3, равна произведению матриц, представляющих R_1 и R_2. Запишем $R_2 f_i$ в виде

$$R_2 f_i = \sum_j D_{ji}(R_2) f_j.$$

Применим к этому равенству преобразование R_1; действуя преобразованием R_1 на каждую функцию f_j в правой части, получаем

$$R_1 \cdot R_2 f_i = \sum_j \sum_l D_{ji}(R_2) D_{lj}(R_1) f_l = \sum_{j,l} D_{lj}(R_1) D_{ji}(R_2) f_l.$$

Левая часть этого равенства равна функции $R_3 f_i$, которую представим в виде

$$R_3 f_i = \sum_l D_{li}(R_3) f_l.$$

Приравнивая коэффициенты при каждой функции f_l, получаем

$$D_{li}(R_3)=\sum_j D_{lj}(R_1)\,D_{ji}(R_2).$$

Это соотношение совпадает с обычным правилом умножения матриц и показывает, что таблица умножения этих матриц действительно эквивалентна таблице умножения группы.

В теории групп принято говорить, что функции f_i образуют *базис* данного представления группы. Иногда эти функции преобразуются по данному представлению; тогда говорят, что они *принадлежат* данному представлению.

Использование базиса для представления оператора, в особенности гамильтониана, хорошо известно в квантовой механике. В качестве иллюстрации уместно построить представление гамильтониана в том же самом базисе f_i. Это позволит также пояснить происхождение вырождения, связанного с симметрией. При действии гамильтониана на некоторую функцию f_i получается новая функция, которую можно опять разложить по функциям нашей полной системы. Матрицу гамильтониана, таким образом, можно определить с помощью соотношения

$$\mathscr{H}f_i=\sum_j \mathscr{H}_{ji}f_j.$$

Если мы предусмотрительно не выбрали специальную систему функций f_j, то индекс j будет пробегать здесь все возможные значения.

Допустим теперь, что гамильтониан инвариантен относительно группы симметрии, для которой мы уже получили некоторое представление с помощью функций f_i. Тогда при вычислении действия гамильтониана на функцию f, определяемую соотношением

$$f=Rf_i,$$

несущественно, в каком порядке действуют операторы R и $\mathscr{H}$, т. е. гамильтониан коммутирует с преобразованиями симметрии. Действительно, так как преобразование симметрии переводит гамильтониан в себя, то

$$R(\mathscr{H}f_i)=\mathscr{H}(Rf_i).$$

На языке теории представлений это означает, что

$$\sum_{j,l} D_{lj}(R)\,\mathscr{H}_{ji}f_l=\sum_{l,j}\mathscr{H}_{lj}D_{ji}(R)\,f_l.$$

Сравнивая коэффициенты при одинаковых функциях f_l, находим, что представление элемента R из группы симметрии коммутирует с матрицей гамильтониана. Для получения этого утверждения мы использовали тот факт, что операции симметрии переводят гамильтониан в себя.

Полученный результат справедлив при любом выборе ортонормированной системы функций f_l. Если система f_l выбрана произвольно, то для построения матрицы гамильтониана потребуется большое число функций f_l, и соответствующее представление группы симметрии будет иметь очень высокую размерность. Если, с другой стороны, взять в качестве функций f_l собственные состояния гамильтониана, то действие на них гамильтониана сведется к умножению их на некоторое число (собственное значение энергии), и матрица гамильтониана окажется диагональной. Любое преобразование симметрии должно поэтому переводить f_l либо в себя, либо в вырожденное состояние. Размерность представления, порожденного данной функцией f_l, не может превышать степень вырождения состояния. Таким образом, между размерностью представлеиия группы и степенью вырождения состояния, породившего это представление, существует тесная связь. В частности, если под действием неприводимого представления все состояния некоторой совокупности преобразуются друг через друга, то это означает, что и под действием операции симметрии эти состояния будут преобразовываться друг через друга, т. е. мы не можем найти никакой линейной комбинации (никакого унитарного преобразования), представляющей исключение. Из симметрии гамильтониана поэтому следует, что эти состояния должны быть вырожденными. Мы пришли тем самым, правда с помощью интуитивных соображений, к одному из важных результатов теории групп. Если группа симметрии гамильтониана имеет многомерные неприводимые представления, это означает, что собственные состояния гамильтониана должны быть вырожденными.

Этот вывод можио сформулировать более точно с помощью леммы Шура, которая гласит:

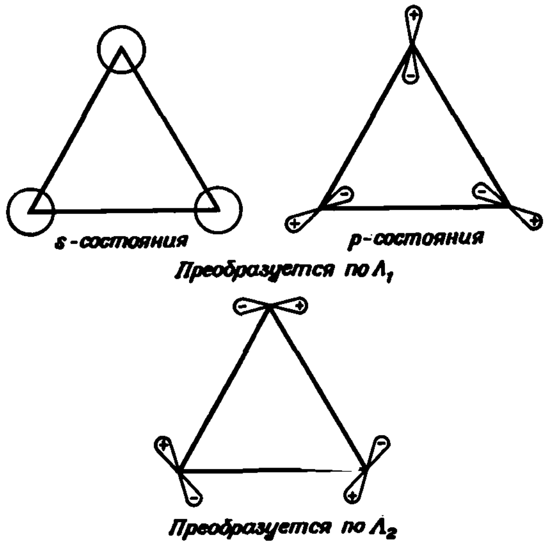
Любая матрица, коммутирующая со всеми матрицами некоторого неприводимого представления, должна быть кратной единичной матрице.

Отсюда непосредственно следует, что если все функции некоторой совокупности преобразуются друг через друга под действием гамильтониана, а под действием операций симметрии преобразуются по некоторому неприводимому представлению группы симметрии, то эти функции должны быть вырожденными собственными состояниями гамильтониана.

Принято говорить, что неприводимое представление, по которому преобразуются собственные состояния гамильтониана, описывает *симметрию этих состояний.* Так, например, если состояние преобразуется по одномерному представлению, то соответствующая волновая функция при инверсии либо не меняется вовсе, либо меняет знак. Аналогично три вырожденных состояния при вращении на 90° переходят друг в друга в точности так же, как три вектора.

Возможно, конечно, что у гамильтониана есть вырожденные собственные состояния, обладающие *различной* симметрией. Такое вырождение определяется конкретным видом гамильтониана, а не просто его симметрией, и называется *случайным* вырождением. Следует ожидать, что случайное вырождение снимается любой модификацией гамильтониана, даже если она сохраняет первоначальную симметрию.

Понятия случайного вырождения и вырождения, обусловленного симметрией, хорошо иллюстрируются на примере собственных



Фиг. 13. Схематическое изображение молекулярных волновых функций, преобразующихся по одномерным неприводимым представлениям группы равностороннего треугольника.

Первая из них соответствует линейной комбинации s-состояний всех трех атомов. Две другие соответствуют линейным комбинациям p-состояний. Знаки «плюс» и «минус» определяют знак волновой функции в соответствующей «лопасти» p-состояния.

состояний свободного атома водорода. В простейшей теории атома водорода $2s$- и $2p$-состояния вырождены, и эти четыре состояния можно взять в качестве базиса представления группы симметрии атома водорода. (Эта группа содержит все вращения и все отражения.) Такое представление, однако, оказывается приводимым. Действительно, в данном случае система функций ψ_j состоит из трех p-состояний и одного s-состояния, причем при вращениях и отражениях p-состояния линейно преобразуются друг через друга, а s-состояние не изменяется. Если немного изменить кулоновский потенциал, сохраняя его сферическую симметрию, то это приведет к разделению энергии s-состояния и энергии p-состояний (такое отклонение потенциала от кулоновского закона $1/r$ имеется, например, внутри ядра). Если мы ничего не знаем о потенциале, кроме того, что он сферически симметричен, то мы можем утверждать, что p-состояния вырожденны, но не можем ничего сказать об энергии s-состояния.

Выше мы показали, что, зная представление, которому принадлежат собственные состояния, можно судить о степени их вырождения. Кроме того, если известны представления, то можно кое-что сказать и о свойствах симметрии волновых функций. Например, для гамильтониана, имеющего симметрию треугольника, мы знаем, что любое собственное состояние, принадлежащее представлению Λ_1, под действием любых операций симметрии группы треугольника не изменяется. Отсюда следует, что волновая функция этого состояния обладает симметрией треугольника. Если состояние принадлежит представлению Λ_2, то оно не изменяется при вращениях, но меняет знак при отражении. Мы можем заключить, что волновая функция обращается в нуль вдоль высот треугольника. Упомянутые волновые функции схематически представлены на фиг. 13. Наконец, известно, что собственные состояния, принадлежащие представлению Λ_3, преобразуются так же, как *p*-состояния, т. е. как координаты. В двумерном случае такие состояния образуют пары, их конкретный вид будет найден после обсуждения колебаний молекул. В случае группы треугольника мы не ожидаем появления трехкратного вырождения, поскольку нет трехмерных неприводимых представлений группы. Ниже будет показано, каким образом можно убедиться, что мы нашли все неприводимые представления этой группы.

5. Соотношение ортогональности

Соотношение ортогональности является, пожалуй, самой важной теоремой, лежащей в основе теории представлений групп. Его можно записать в виде

$$\sum_R D^{(i)*}_{\alpha\beta}(R)\, D^{(j)}_{\alpha'\beta'}(R) = \frac{h}{l_i}\,\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'}\delta_{ij},$$

где h — число элементов группы, l_i — размерность i-го неприводимого представления; индексами i и j нумеруются неэквивалентные представления; суммирование по R распространяется на все элементы группы.

Чтобы сделать это соотношение более наглядным, можно поступить следующим образом. Построим систему векторов-столбцов. Каждый элемент вектора-столбца соответствует некоторому матричному элементу неприводимого представления, например элементу, расположенному в левом верхнем углу матрицы представления Λ_3. Вектор-столбец содержит этот матричный элемент, принадлежащий представлениям E, σ_1, σ_2, σ_3, C_1 и C_2. Число компонент каждого вектора равно числу элементов группы (в данном случае 6). Число векторов, которые можно построить таким способом, очевидно, равно сумме квадратов размерностей неприводимых представлений.

Теорема ортогональности выражает просто факт взаимной ортогональности построенных векторов.

Из этой теоремы можно немедленно получить одно важное следствие. Построенные векторы принадлежат h-мерному пространству в котором, очевидно, можно построить лишь h взаимно ортогональных векторов. Поэтому сумма квадратов размерностей неприводимых представлений не может превышать числа элементов группы. Оказывается, что в действительности эти числа должны быть равны, т. е.

$$\sum_i l_i^2 = h. \qquad (1.6)$$

Здесь суммирование производится по всем неэквивалентным неприводимым представлениям. Это следует из того факта, что мы построили все неприводимые представления группы треугольника. Действительно, добавление еще одного нарушило бы соотношение (1.6), которое при $l_1 = l_2 = 1$, $l_3 = 2$, $h = 6$, очевидно, выполняется.

6. Характеры

Для многих приложений строить сами представления не нужно. Всю необходимую информацию можно получить, пользуясь лишь характерами. Напомним, что характер каждой матрицы представления равен просто сумме ее диагональных элементов

$$\chi^{(i)}(R) = \sum_\alpha D^{(i)}_{\alpha\alpha}(R).$$

Для каждого элемента группы треугольника легко написать все характеры, пользуясь таблицей неприводимых представлений, однако не обязательно для этого вычислять следы матриц каждого элемента группы. Мы показали выше, что след любой матрицы не изменяется при унитарном преобразовании. Из определения классов поэтому следует, что все элементы одного и того же класса имеют одинаковые характеры, и нам нужно только найти для каждого представления по одному характеру для каждого класса. В случае группы треугольника таблицу характеров можно, таким образом, записать в виде

	E	3σ	$2C$
A_1	1	1	1
A_2	1	-1	1
A_3	2	0	-1

Здесь обозначение 3σ указывает на то, что в соответствующем классе имеется три отражения.

Заметим далее, что из инвариантности следов при унитарном преобразовании следует, что следы (т. е. характеры) одинаковы для всех эквивалентных представлений. Таким образом, таблица характеров определяется однозначно и не зависит от того, какие неприводимые представления использовались для ее составления.

Полезно использовать общее соотношение ортогональности, чтобы получить соотношение ортогональности для характеров. Это легко сделать в два этапа. Действительно,

$$\chi^{(i)*}(R)\,\chi^{(j)}(R)=\sum_{l,\,m} D_{ll}^{(i)*}(R)\,D_{mm}^{(j)}(R),$$

откуда получаем

$$\sum_{R}\chi^{(i)*}(R)\,\chi^{(j)}(R)=\sum_{l,m}\frac{h}{l_i}\,\delta_{lm}\delta_{lm}\delta_{ij}=h\delta_{ij}.$$

Перенумеруем все классы с помощью индекса ρ, и пусть в ρ-м классе содержится g_ρ элементов. Тогда полученное выше соотношение можно переписать в виде

$$\sum_{\rho} g_\rho\chi^{(i)*}(\rho)\,\chi^{(j)}(\rho)=h\delta_{ij}. \qquad (1.7)$$

Это новое соотношение ортогональности также можно сделать более наглядным с помощью ортогональных векторов. При заданном i числа $\sqrt{g_\rho/h}\,\chi^{(i)}(\rho)$ можно считать элементами вектора-столбца. Тогда каждому неприводимому представлению соответствует свой вектор-столбец. Соотношение (1.7) утверждает, что эти векторы ортогональны. Число компонент каждого вектора равно числу классов в группе. Поэтому число взаимно ортогональных векторов (т. е. число неприводимых представлений) не может превышать число классов. На самом деле эти числа строго равны, и, таким образом, число неприводимых представлений группы равно числу ее классов (в случае группы треугольника это число равно трем).

Соотношения (1.6) и (1.7) обычно позволяют сразу найти размерности неприводимых представлений группы. Например, для группы треугольника число неприводимых представлений равно 3, а сумма квадратов размерностей этих представлений равна 6. Этим условиям удовлетворяет единственный набор целых чисел: 1, 1, 2. Легко показать, что абелева группа, каждый класс которой содержит один элемент, имеет только одномерные неприводимые представления.

Существуют методы получения таблицы характеров, если известна таблица умножения группы. Однако мы не будем останавливаться на этих методах, так как для большинства случаев можно найти опубликованные таблицы.

7. Разложение представлений на неприводимые (приведение представлений)

В приложениях теории групп часто оказывается известным какое-то приводимое представление группы (например, полученное путем применения операций симметрии к некоторой пробной функции) и нужно разложить это представление на неприводимые. Оказывается, что для решения этой задачи достаточно знать характеры неприводимых представлений. Пусть некоторое представление распадается на неприводимые представления $D^{(i)}(R)$, причем каждое из них встречается в разложении a_i раз. Записывая соответствующие матрицы в приведенной форме, т. е. в виде

$$\begin{bmatrix} D_{11}^{(1)} & D_{12}^{(1)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ D_{21}^{(1)} & D_{22}^{(1)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D^{(2)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{11}^{(3)} & D_{12}^{(3)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{21}^{(3)} & D_{22}^{(3)} \end{bmatrix},$$

нетрудно показать, что характер рассматриваемого приводимого представления равен

$$\chi(R) = \sum_i a_i \chi^{(i)}(R).$$

Умножим обе части этого равенства на $\chi^{(j)*}(R)$ и просуммируем по R. Применяя теорему ортогональности для характеров [см. (1.7)], получаем

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(j)*}(R)\, \chi(R) = \frac{1}{h} \sum_\rho g_\rho \chi^{(j)*}(\rho)\, \chi(\rho),$$

что и решает задачу о разложении представления на неприводимые представления. Это разложение часто записывают в виде

$$D(R) = \sum_j a_j D^{(j)}(R).$$

§ 5. ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ГРУПП

Чтобы пояснить абстрактные понятия теории групп, мы приведем в этом параграфе некоторые приложения. Идеи и методы теории групп используются в дальнейшем во многих местах этой книги.