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

XIII, XIV. Группы Y, Y_h (группы икосаэдра)

Эти группы осуществляются в природе в качестве групп симметрии молекул лишь в исключительных случаях. Поэтому мы ограничимся здесь указанием, что Y есть группа 60 поворотов вокруг осей симметрии икосаэдра (правильного 20-гранника с треугольными гранями) или пентагонального додекаэдра (правильного 12-гранника с пятиугольными гранями), причем имеется 6 осей пятого порядка, 10 — третьего и 15 — второго. Группа Y_h получается добавлением центра симметрии: $Y_h = Y \times C_i$, и представляет собой полную группу преобразований симметрии указанных многогранников.

Этим исчерпываются все возможные типы точечных групп, содержащих конечное число элементов. В дополнение к ним надо рассмотреть так называемые непрерывные точечные группы, содержащие бесконечное число элементов. Это будет сделано в § 98.

§ 94. Представления групп

Рассмотрим какую-либо группу симметрии, и пусть ψ_1 есть некоторая однозначная функция координат (в конфигурационном пространстве данной физической системы). При преобразовании системы координат, соответствующем элементу G группы, эта функция перейдет в некоторую другую функцию. Производя поочередно все g преобразований группы (g — порядок группы), мы получим из ψ_1 в общем случае g различных функций. При определенных выборах ψ_1 некоторые из этих функций могут, однако, оказаться линейно-зависимыми. В результате мы получим некоторое число f ($f \leqslant g$) линейно-независимых функций $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_f$, которые при преобразованиях симметрии, входящих в рассматриваемую группу, преобразуются линейно друг через друга. Другими словами, в результате преобразования G каждая из функций ψ_i ($i = 1, 2, \ldots, f$) переходит в линейную комбинацию вида

$$\sum_{k=1}^{f} G_{ki}\psi_k,$$

где G_{ki} — постоянные, зависящие от преобразования G. О совокупности этих постоянных говорят, как о *матрице преобразования* [1]).

В этой связи удобно рассматривать элементы G группы как операторы, воздействующие на функции ψ_i, так что можно будет написать

$$\hat{G}\psi_i = \sum_k G_{ki}\psi_k. \tag{94,1}$$

Функции ψ_i всегда можно выбрать таким образом, чтобы они были взаимно ортогональны и нормированы. Тогда понятие о матрице преобразования совпадает с понятием о матрице оператора в том виде, как оно было определено в § 11:

$$G_{ik} = \int \psi_i^* \hat{G}\psi_{i1}\, dq. \tag{94,2}$$

Произведению двух элементов G и H группы соответствует матрица, определяющаяся по матрицам G и H с помощью обычного правила перемножения матриц (11, 12)

$$(GH)_{ik} = \sum_l G_{il}H_{lk}. \tag{94,3}$$

О совокупности матриц всех элементов группы говорят, как о *представлении* группы. Функции же $\psi_1, \ldots, \psi_f$, с помощью которых определены эти матрицы, называют *базисом* представления. Число f этих функций определяет *размерность* представления.

Рассмотрим интегралы $\int \psi_i^*\psi_k dq$. Поскольку интегрирование производится по всему пространству, то очевидно, что при любом повороте или отражении системы координат значения интегралов не изменятся. Другими словами, преобразования симметрии не нарушают ортонормированности функций базиса, а это значит (см. § 12), что операторы $\hat{G}$ унитарны [2]). Соответственно унитарны и матрицы, представляющие элементы группы в представлении с ортонормированным базисом.

Произведя над функциями $\psi_1, \ldots, \psi_f$ линейное унитарное преобразование

$$\psi_i' = \hat{S}\psi_i, \tag{94,4}$$

[1]) Поскольку функции ψ_i предполагаются однозначными, то каждому элементу группы соответствует одна определенная матрица.

[2]) В этом рассуждении существенно, что интегралы либо равны нулю (при $i \neq k$), либо заведомо отличны от нуля (при $i = k$) ввиду положительности интегрируемого выражения $|\psi_i|^2$.

мы получим новую систему функций $\psi'_1, \ldots, \psi'_f$, которые тоже будут ортонормированы (см. § 12) [1]. Взяв в качестве базиса представления функции ψ'_i, мы будем иметь новое представление той же размерности. Такие представления, которые получаются друг из друга путем линейного преобразования функций из базиса, называются *эквивалентными*; они, очевидно, не являются существенно различными.

Матрицы эквивалентных представлений связаны друг с другом простым соотношением: согласно (12,7) матрица оператора $\hat{G}$ в новом представлении равна матрице оператора

$$\hat{G}' = \hat{S}^{-1}\hat{G}\hat{S} \tag{94,5}$$

в старом представлении.

Сумма диагональных элементов (т. е. след) матрицы, представляющей элемент G группы, называется ее *характером*; мы будем обозначать характеры посредством $\chi(G)$. Очень существенно, что характеры матриц эквивалентных представлений совпадают (см. (12,11)). Это обстоятельство придает особую важность описанию представления группы с помощью задания его характеров; оно позволяет сразу отличать существенно различные представления от представлений эквивалентных. Ниже мы будем говорить как о различных лишь о неэквивалентных представлениях.

Если понимать под S в (94,5) элемент группы, связывающий сопряженные элементы G и G', то мы придем к результату, что в каждом данном представлении группы характеры матриц, представляющих элементы одного класса, одинаковы.

Единичному элементу группы E соответствует тождественное преобразование. Поэтому представляющая его матрица во всяком представлении диагональна, причем диагональные элементы равны единице. Характер $\chi(E)$ равен, следовательно, просто размерности представления

$$\chi(E) = f. \tag{94,6}$$

Рассмотрим некоторое представление размерности f. Может оказаться, что в результате соответствующего линейного преобразования (94,4) функции базиса разбиваются на наборы по f_1, f_2, ... функций ($f_1 + f_2 + \ldots = f$) таким образом, что при воздействии всех элементов группы функции каждого набора преобразуются только друг через друга, не затрагивая функций из дру-

[1]) Напомним (см. (12,12)), что, ввиду унитарности преобразований, сумма квадратов модулей функций базиса инвариантна.

гих наборов. В таком случае говорят, что данное представление *приводимо*.

Если же число преобразующихся друг через друга функций базиса не может быть уменьшено никаким их линейным преобразованием, то осуществляемое ими представление называется *неприводимым*. Всякое приводимое представление может быть, как говорят, разложено на неприводимые представления. Это значит, что соответствующим линейным преобразованием функции базиса разбиваются на ряд наборов, из которых каждый преобразуется при воздействии элементов группы по какому-либо неприводимому представлению. При этом может оказаться, что несколько различных наборов преобразуется по одному и тому же неприводимому представлению; в таком случае говорят, что это неприводимое представление содержится в приводимом соответствующее число раз.

Неприводимые представления являются существенной характеристикой группы и играют основную роль во всех квантовомеханических применениях теории групп. Укажем главные свойства неприводимых представлений [1]).

Можно показать, что число различных неприводимых представлений группы равно числу r классов в группе. Мы будем отличать характеры различных неприводимых представлений верхними индексами; характеры матриц элемента G в различных представлениях будут $\chi^{(1)}(G)$, $\chi^{(2)}(G)$, ..., $\chi^{(r)}(G)$.

Матричные элементы неприводимых представлений удовлетворяют ряду соотношений ортогональности. Прежде всего для двух различных неприводимых представлений имеют место соотношения

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} = 0, \tag{94,7}$$

где $\alpha \neq \beta$ отличают два неприводимых представления, а суммирование производится по всем элементам группы. Для каждого же неприводимого представления имеют место соотношения

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\alpha)*} = \frac{g}{f_\alpha}\delta_{il}\delta_{km}, \tag{94,8}$$

т. е. отличны от нуля лишь суммы квадратов модулей матричных элементов

$$\sum_G |G_{ik}^{(\alpha)}|^2 = \frac{g}{f_\alpha}.$$

[1]) Доказательство этих свойств можно найти в любом специальном курсе теории групп.

Соотношения (94,7)—(94,8) можно записать вместе в виде

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} = \frac{g}{f_\alpha} \delta_{\alpha\beta}\delta_{il}\delta_{km}. \tag{94,9}$$

В частности, отсюда можно получить важное соотношение ортогональности для характеров представлений; суммируя обе стороны равенства (94,9) по парам индексов i, k и l, m, получим

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G)\,\chi^{(\beta)}(G)^* = g\delta_{\alpha\beta}. \tag{94,10}$$

При $\alpha = \beta$ имеем

$$\sum_G |\chi^{(\alpha)}(G)|^2 = g$$

— сумма квадратов модулей характеров неприводимого представления равна порядку группы. Заметим, что этим соотношением можно пользоваться как критерием неприводимости представления — для приводимого представления эта сумма во всяком случае больше g (так она равна ng, если представление содержит в себе n неприводимых частей, которые все различны между собой).

Из (94,10) следует также, что равенство характеров двух неприводимых представлений является не только необходимым, но и достаточным условием их эквивалентности.

Поскольку характеры, относящиеся к элементам одного класса, одинаковы, то в сумме (94,10) в действительности имеется всего r независимых членов, и ее можно переписать в виде

$$\sum_C g_C \chi^{(\alpha)}(C)\,\chi^{(\beta)}(C)^* = g\delta_{\alpha\beta}, \tag{94,11}$$

где суммирование производится по r классам группы (обозначаемым условно буквами C), а g_C — число элементов в классе C.

Поскольку число неприводимых представлений совпадает с числом классов, то величины $f_{\alpha C} = \sqrt{g_C/g}\,\chi^{(\alpha)}(C)$ образуют квадратную матрицу r^2 величин.

Из имеющих место соотношений ортогональности по первому индексу $\left(\sum_C f_{\alpha C} f_{\beta C}^* = \delta_{\alpha\beta}\right)$ автоматически следуют тогда соотношения ортогональности по второму индексу: $\sum_\alpha f_{\alpha C} f_{\alpha C'}^* = \delta_{CC'}$. Поэтому наряду с (94,11) имеют место формулы

$$\sum_\alpha \chi^{(\alpha)}(C)\,\chi^{(\alpha)}(C')^* = \frac{g}{g_C}\delta_{CC'}. \tag{94,12}$$

Среди неприводимых представлений всякой группы всегда имеется одно тривиальное, осуществляющееся одной функцией базиса, инвариантной по отношению ко всем преобразованиям группы. Это одномерное представление называется *единичным*; все характеры в нем равны единице. Если в соотношении ортогональности (94,10) или (94,11) одно из представлений — единичное, то для другого получим

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G) = \sum_C g_C \chi^{(\alpha)}(C) = 0, \tag{94,13}$$

т. е. сумма характеров всех элементов группы для всякого неединичного представления равна нулю.

Соотношение (94,10) позволяет очень просто произвести разложение всякого приводимого представления на неприводимые, если известны характеры тех и других.

Пусть $\chi(G)$ — характеры некоторого приводимого представления размерности f, и пусть числа $a^{(1)}, a^{(2)}, \ldots, a^{(r)}$ показывают, сколько раз содержатся в нем соответствующие неприводимые представления, так что

$$\sum_{\beta=1}^{r} a^{(\beta)} f_\beta = f \tag{94,14}$$

(f_β — размерности неприводимых представлений). Тогда характеры $\chi(G)$ можно написать в виде

$$\chi(G) = \sum_{\beta=1}^{r} a^{(\beta)} \chi^{(\beta)}(G). \tag{94,15}$$

Умножая это равенство на $\chi^{(\alpha)}(G)^*$ и суммируя по всем G, получим в силу (94,10)

$$a^{(\alpha)} = \frac{1}{g} \sum_G \chi(G)\, \chi^{(\alpha)}(G)^*. \tag{94,16}$$

Рассмотрим представление размерности $f = g$, осуществляемое g функциями $\hat{G}\psi$, где ψ есть некоторая функция координат общего вида (так что все получающиеся из нее g функций $\hat{G}\psi$ линейно независимы); такое представление называется *регулярным*. Ясно, что все матрицы этого представления не будут содержать вовсе диагональных элементов, за исключением только матрицы, соответствующей единичному элементу; поэтому будет $\chi(G) = 0$ при $G \neq E$ и $\chi(E) = g$. Разлагая это представление на неприводимые, получим, согласно (94,16), для чисел $a^{(\alpha)}$ значения $a^{(\alpha)} = (1/g)\, g f^{(\alpha)} = f^{(\alpha)}$, т. е. каждое неприводимое представление содержится в рассматриваемом приводимом число раз, равное его размерности. Подставив это в (94,14), найдем соотношение

$$f_1^2 + f_2^2 + \ldots + f_r^2 = g; \tag{94,17}$$

сумма квадратов размерностей неприводимых представлений группы равна ее порядку [1]). Отсюда следует, в частности, что у абелевых групп (где $r = g$) все неприводимые представления одномерны ($f_1 = f_2 = \ldots = f_r = 1$).

Укажем также, без доказательства, что размерности неприводимых представлений группы являются делителями ее порядка.

Фактическое разложение регулярного представления на неприводимые части осуществляется формулой

$$\psi_i^{(\alpha)} = \frac{f_\alpha}{g} \sum_G G_{ik}^{(\alpha)*} \hat{G}\psi. \tag{94,18}$$

Легко проверить, что функции $\psi_i^{(\alpha)}$ ($i = 1, 2, \ldots, f_\alpha$), определяемые этой формулой при заданном значении k, преобразуются друг через друга согласно

$$\hat{G}\psi_i^{(\alpha)} = \sum_l G_{li}^{(\alpha)} \psi_l^{(\alpha)},$$

т. е. являются базисом α-го неприводимого представления. Давая k различные значения, получим, таким образом, f_α различных наборов базисных функций $\psi_i^{(\alpha)}$ для одного и того же неприводимого представления, в соответствии с тем, что каждое неприводимое представление входит в регулярное представление f_α раз.

Произвольную функцию ψ можно представить в виде суммы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям группы. Эта задача решается формулами

$$\psi = \sum_\alpha \sum_i \psi_i^{(\alpha)}, \quad \psi_i^{(\alpha)} = \frac{f_\alpha}{g} \sum_G G_{ii}^{(\alpha)*} \hat{G}\psi. \tag{94,19}$$

Для доказательства подставим вторую формулу в первую и, произведя суммирование по i, получим

$$\psi = \frac{1}{g} \sum_\alpha f_\alpha \chi^{(\alpha)*}(G)\, \hat{G}\psi. \tag{94,20}$$

Заметив, что размерности f_α совпадают с характерами $\chi^{(\alpha)}(E)$ единичного элемента группы, и воспользовавшись соотношением ортогональности (94,12), найдем, что сумма $\sum_\alpha f_\alpha \chi^{(\alpha)*}(G)$ отлична от нуля (и равна g), лишь если G — единичный элемент группы. Поэтому правая сторона (94,20) тождественно совпадает с ψ.

Рассмотрим две различные системы функций $\psi_1^{(\alpha)}, \ldots, \psi_{f_\alpha}^{(\alpha)}$ и $\psi_1^{(\beta)}, \ldots, \psi_{f_\beta}^{(\beta)}$, осуществляющие два неприводимых представления

[1]) Отметим, что для точечных групп уравнение (94,17) при данных r и g фактически может быть удовлетворено набором целых чисел $f_1, \ldots, f_r$ лишь одним-единственным образом.

группы. Составляя произведения $\psi_i^{(\alpha)}\psi_k^{(\beta)}$, мы получим систему $f_\alpha f_\beta$ новых функций, которые могут служить базисом нового представления размерности $f_\alpha f_\beta$. Это представление называется *прямым* (или *кронекеровским*) *произведением* первых двух; оно неприводимо, лишь если по крайней мере одно из f_α или f_β равно единице. Легко видеть, что характеры прямого произведения равны произведениям характеров обоих составляющих представлений. Действительно, если

$$\hat{G}\psi_i^{(\alpha)} = \sum_l G_{li}^{(\alpha)}\psi_l^{(\alpha)}, \quad \hat{G}\psi_k^{(\beta)} = \sum_m G_{mk}^{(\beta)}\psi_m^{(\beta)},$$

то

$$\hat{G}\psi_i^{(\alpha)}\psi_k^{(\beta)} = \sum_{l,m} G_{li}^{(\alpha)}G_{mk}^{(\beta)}\psi_l^{(\alpha)}\psi_m^{(\beta)};$$

отсюда для характеров, которые обозначим как $(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G)$, получим

$$(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G) = \sum_{i,k} G_{ii}^{(\alpha)}G_{kk}^{(\beta)} = \sum_i G_{ii}^{(\alpha)} \sum_k G_{kk}^{(\beta)},$$

т. е.

$$(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G) = \chi^{(\alpha)}(G)\,\chi^{(\beta)}(G). \tag{94,21}$$

Оба перемножаемые неприводимые представления могут, в частности, совпадать; в этом случае мы имеем два различных набора функций $\psi_1, \ldots, \psi_f$ и $\varphi_1, \ldots, \varphi_f$, осуществляющих одно и то же представление, а прямое произведение представления само на себя осуществляется f^2 функциями $\psi_i\varphi_k$, и имеет характеры

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

Это приводимое представление можно сразу разбить на два представления меньшей размерности (но, вообще говоря, все еще приводимые). Одно из них осуществляется $f(f+1)/2$ функциями $\psi_i\varphi_k + \psi_k\varphi_i$; а другое $f(f-1)/2$ функциями $\psi_i\varphi_k - \psi_k\varphi_i$ ($i \neq k$) (очевидно, что функции каждого из этих наборов преобразуются только друг через друга). Первое называется *симметричным произведением* представления само на себя (его характеры обозначаются символом $[\chi^2](G)$), а второе — *антисимметричным произведением* (его характеры обозначаются символом $\{\chi^2\}(G)$).

Для определения характеров симметричного произведения пишем

$$\hat{G}(\psi_i\varphi_k + \psi_k\varphi_i) = \sum_{l,m} G_{li}G_{mk}(\psi_l\varphi_m + \psi_m\varphi_l) =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{l,m}(G_{li}G_{mk} + G_{mi}G_{lk})(\psi_l\varphi_m + \psi_m\varphi_l).$$

Отсюда имеем для характера

$$[\chi^2](G)=\frac{1}{2}\sum_{i,k}(G_{ii}G_{kk}+G_{ik}G_{ki}).$$

Но

$$\sum_i G_{ii}=\chi(G),\quad \sum_{i,k}G_{ik}G_{ki}=\chi(G^2);$$

таким образом, окончательно получим формулу

$$[\chi^2](G)=\frac{1}{2}\{[\chi(G)]^2+\chi(G^2)\},\tag{94,22}$$

позволяющую определить характеры симметричного произведения представления самого на себя по характерам исходного представления. Совершенно аналогичным образом найдем для характеров антисимметричного произведения формулу [1])

$$\{\chi^2\}(G)=\frac{1}{2}\{[\chi(G)]^2-\chi(G^2)\}.\tag{94,23}$$

Если функции ψ_i и φ_i совпадают, то с их помощью можно, очевидно, определить лишь симметричное произведение, осуществляемое квадратами ψ_i^2 и произведениями $\psi_i\psi_k$ ($i\neq k$). В применениях приходится встречаться и с симметричными произведениями более высоких степеней; их характеры можно получить аналогичным образом.

Отметим важное для дальнейшего свойство прямых произведений. Разложение прямого произведения двух различных неприводимых представлений на неприводимые части содержит единичное представление (причем один только раз), лишь если перемножаемые представления являются комплексно сопряженными. В случае вещественных представлений единичное представление содержится лишь в прямом произведении неприводимого представления самого на себя (причем, очевидно, в его симметричной части). Действительно, чтобы узнать, содержится ли в представлении (94,21) единичное представление, надо (согласно (94,16)) просто просуммировать его характеры по G (и разделить результат на порядок группы g). Сделанное утверждение следует тогда прямо из соотношений ортогональности (94,10).

Наконец, сделаем несколько замечаний о неприводимых представлениях группы, являющейся прямым произведением двух других групп (не смешивать с прямым произведением двух представлений одной и той же группы!). Если функции $\psi_i^{(\alpha)}$ осуществляют неприводимое представление группы $\boldsymbol{A}$, а функции $\psi_k^{(\beta)}$ —

[1]) Полезно заметить, что для представлений с размерностью 2 характеры $\{\chi^2\}(G)$ совпадают с определителями линейных преобразований G, в чем легко убедиться прямым вычислением.

то же для группы $\boldsymbol{B}$, то произведения $\psi_k^{(\beta)}\psi_i^{(\alpha)}$ будут базисом $f_\alpha f_\beta$-мерного представления группы $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$, причем представления неприводимого. Характеры этого представления получаются перемножением соответствующих характеров исходных представлений (ср. вывод формулы (94,21)); элементу $C = AB$ группы $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$ соответствует характер

$$\chi(C) = \chi^{(\alpha)}(A)\,\chi^{(\beta)}(B). \tag{94,24}$$

Перемножив, таким образом, друг с другом все неприводимые представления групп $\boldsymbol{A}$ и $\boldsymbol{B}$, мы получим все неприводимые представления группы $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$.

§ 95. Неприводимые представления точечных групп

Перейдем теперь к конкретному определению неприводимых представлений точечных групп. Огромное большинство молекул обладает лишь осями симметрии второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Поэтому мы не будем рассматривать группы икосаэдра $\boldsymbol{Y}$, $\boldsymbol{Y}_h$; группы $\boldsymbol{C}_n$, $\boldsymbol{C}_{nh}$, $\boldsymbol{C}_{nv}$, $\boldsymbol{D}_n$, $\boldsymbol{D}_{nh}$ будем рассматривать лишь со значениями $n = 1, 2, 3, 4, 6$, а группы $\boldsymbol{S}_{2n}$, $\boldsymbol{D}_{nd}$ — с $n = 1, 2, 3$.

Характеры представлений этих групп даны в табл. 7. Изоморфные группы имеют одинаковые представления и приводятся вместе в одной таблице. Числа перед символами элементов группы в первых строках указывают числа элементов в соответствующих классах (см. § 93). В первых столбцах указаны принятые условные обозначения представлений. Одномерные представления обозначаются буквами A, B, двумерные — буквой E, а трехмерные — F (обозначение E для двумерного неприводимого представления не смешивать с обозначением E для единичного элемента группы!) [1]). Функции базисов представлений A симметричны, а функции B — антисимметричны по отношению к поворотам вокруг главной оси n-го порядка. Функции различной симметрии по отношению к отражению σ_h отличаются количеством штрихов (один или два), а индексы g и u указывают на симметрию по отношению к инверсии. Вместе с обозначениями представлений указано буквами x, y, z, по какому представлению преобразуются сами координаты; ось z везде выбрана вдоль главной оси симметрии. Буквы ε и ω обозначают:

$$\varepsilon = e^{2\pi i/3}, \qquad \omega = e^{2\pi i/6} = -\omega^4,$$
$$\varepsilon + \varepsilon^2 = -1, \qquad \omega^2 - \omega = -1.$$

[1]) Причина, по которой два комплексно сопряженных одномерных представления обозначаются как одно двумерное, выяснится в § 96.