произведениями рассмотренных уже групп на группу C_i (или C_s). Именно,

$$C_{3h} = C_3 \times C_s \quad D_{2h} = D_2 \times C_i \quad D_{3d} = D_3 \times C_i \quad O_h = O \times C_i$$
$$C_{4h} = C_4 \times C_i \quad D_{4h} = D_4 \times C_i \quad D_{6h} = D_6 \times C_i$$
$$C_{6h} = C_6 \times C_i \quad S_6 = C_3 \times C_i \quad T_h = T \times C_i$$

Каждое из этих прямых произведений имеет вдвое больше неприводимых представлений, чем исходная группа, причем половина из них симметрична (обозначаются индексом g), а другая половина антисимметрична (индекс u) по отношению к инверсии. Характеры этих представлений получаются из характеров представлений исходной группы умножением на ± 1 (в соответствии с правилом (94,24)). Так, для группы D_{3d} получим представления:

D_{3d}	E	$2C_3$	$3U_2$	I	$2S_6$	$3\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1
E_g	2	−1	0	2	−1	0
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1
E_u	2	−1	0	−2	1	0

§ 96. Неприводимые представления и классификация термов

Квантовомеханические применения теории групп основаны на том, что уравнение Шредингера для физической системы (атома, молекулы) инвариантно по отношению к преобразованиям симметрии этой системы [1]). Из этого обстоятельства непосредственно следует, что после применения элементов группы к функции, удовлетворяющей уравнению Шредингера при некотором значении энергии (собственное значение), должны снова получаться решения того же уравнения с тем же значением энергии. Другими словами, при преобразовании симметрии волновые функции стационарных состояний системы, относящихся к одному и тому же уровню энергии, преобразуются друг через друга, т. е. осуществляют некоторое представление группы. Существенно, что это представление неприводимо. Действительно, функции,

[1]) Методы теории групп были впервые введены в квантовую механику *Вигнером* (*E. P. Wigner*, 1926).

непременно преобразующиеся друг через друга при преобразованиях симметрии, во всяком случае должны относиться к одному и тому же уровню энергии; совпадение же собственных значений энергий, относящихся к нескольким группам функций (на которые можно разбить базис приводимого представления), не преобразующихся друг через друга, было бы невероятной случайностью [1]).

Таким образом, каждому уровню энергии системы соответствует некоторое неприводимое представление ее группы симметрии. Размерность этого представления определяет кратность вырождения данного уровня, т. е. число различных состояний с данной энергией. Заданием неприводимого представления определяются все свойства симметрии данного состояния — его поведение по отношению к различным преобразованиям симметрии.

Неприводимые представления с размерностью, большей чем единица, имеются только в тех группах, которые содержат некоммутативные элементы (абелевы группы имеют лишь одномерные неприводимые представления). Уместно по этому поводу напомнить, что связь вырождения с наличием некоммутативных друг с другом (но коммутативных с гамильтонианом) операторов была выяснена уже раньше из соображений, не связанных с теорией групп (§ 10).

Ко всем этим утверждениям необходимо сделать существенную оговорку. Как уже в свое время указывалось (§ 18), симметрия по отношению к изменению знака времени (имеющая место в отсутствие магнитного поля) приводит в квантовой механике к тому, что комплексно сопряженные волновые функции должны относиться к одному и тому же собственному значению энергии. Отсюда следует, что если некоторый набор функций и набор комплексно сопряженных с ними функций осуществляют различные (не эквивалентные) неприводимые представления группы, то эти два комплексно сопряженных представления должны рассматриваться вместе как одно «физически неприводимое» представление с удвоенной размерностью (что и будет подразумеваться везде ниже). В предыдущем параграфе мы имели примеры таких представлений. Так, группа C_3 имеет только одномерные представления; однако два из них комплексно сопряжены и физически соответствуют двукратно вырожденным уровням энергии. (При наличии магнитного поля симметрия по отношению к изменению

---

[1]) Если только на это нет особых причин. Напомним в этой связи о «случайном» вырождении, возникающем в результате того, что гамильтониан системы может иметь симметрию более высокую, чем чисто геометрическая симметрия, о которой идет речь в этой главе (ср. конец § 36).

знака времени не имеет места, и потому комплексно сопряженным представлениям соответствуют различные уровни энергии [1])).

Предположим, что физическая система подвергается воздействию некоторого возмущения (система помещается во внешнем поле). Возникает вопрос о том, в какой мере может возмущение привести к расщеплению вырожденных уровней. Внешнее поле имеет, само по себе, некоторую собственную симметрию [2]). Если эта симметрия — та же или более высокая [3]), чем симметрия невозмущенной системы, то симметрия возмущенного гамильтониана $\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V}$ совпадает с симметрией невозмущенного оператора $\widehat{H}_0$. Ясно, что в этом случае никакого расщепления вырожденных уровней не произойдет. Если же симметрия возмущения ниже симметрии невозмущенной системы, то симметрия гамильтониана $\widehat{H}$ будет совпадать с симметрией возмущения $\widehat{V}$. Волновые функции, которые осуществляли неприводимое представление группы симметрии оператора $\widehat{H}_0$, будут осуществлять также и представление группы симметрии возмущенного оператора $\widehat{H}$, но это представление может оказаться приводимым, что означает расщепление вырожденного уровня. Покажем на примере, каким образом математический аппарат теории групп позволяет решить конкретно вопрос о расщеплении того или иного уровня.

Пусть невозмущенная система обладает симметрией $\boldsymbol{T}_d$. Рассмотрим трехкратно вырожденный уровень, соответствующий неприводимому представлению F_2 этой группы; характеры этого представления равны

E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
3	0	—1	1	—1

Предположим, что система подвергается воздействию возмущения с симметрией $\boldsymbol{C}_{3v}$ (с осью третьего порядка, совпадающей с одной из таких осей группы $\boldsymbol{T}_d$). Три волновые функции вырожденного

---

[1]) Строго говоря, вещественность характеров (т. е. эквивалентность комплексно сопряженных представлений) не является достаточным условием для обеспечения возможности выбора вещественных функций базиса представления группы. Для неприводимых представлений точечных групп это, однако, так (но это уже не так для «двойных» точечных групп — см. § 99).

[2]) Речь может идти, например, об уровнях энергии d- и f-оболочек ионов в кристаллической решетке, слабо взаимодействующих с окружающими атомами. Возмущением (внешним полем) является в этом случае поле, действующее на ион со стороны остальных атомов.

[3]) Если группа симметрии $\boldsymbol{H}$ является подгруппой группы $\boldsymbol{G}$, то говорят, что $\boldsymbol{H}$ соответствует симметрии более низкой, чем более высокая симметрия группы $\boldsymbol{G}$. Очевидно, что симметрия суммы двух выражений, из которых одно обладает симметрией $\boldsymbol{G}$, а другое — $\boldsymbol{H}$, совпадает с более низкой симметрией $\boldsymbol{H}$.

уровня осуществляют представление группы C_{3v} (являющейся подгруппой группы T_d), причем характеры этого представления просто равны характерам тех же элементов в исходном представлении группы T_d, т. е.

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ \hline 3 & 0 & 1 \end{array}.$$

Однако это представление приводимо. Зная характеры неприводимых представлений группы C_{3v}, легко произвести его разложение на неприводимые части (по общему правилу (94,16)). Таким образом, найдем, что оно распадается на представления A_1 и E группы C_{3v}. Трехкратно вырожденный уровень F_2 расщепляется, следовательно, на один невырожденный уровень A_1 и один двукратно вырожденный уровень E. Если та же система подвергается воздействию возмущения с симметрией C_{2v} (тоже являющейся подгруппой группы T_d), то волновые функции того же уровня F_2 дадут представление с характерами

$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_v & \sigma_v' \\ \hline 3 & -1 & 1 & 1 \end{array}.$$

Разлагая его на неприводимые части, найдем, что оно содержит представления A_1, B_1, B_2. Таким образом, в этом случае произойдет полное расщепление уровня на три невырожденных.

§ 97. Правила отбора для матричных элементов

Теория групп позволяет не только произвести классификацию термов любой симметричной физической системы, но и дает простой метод нахождения правил отбора для матричных элементов различных величин, характеризующих систему.

Этот метод основан на следующей общей теореме. Пусть $\psi_i^{(\alpha)}$ — одна из функций базиса неприводимого (неединичного) представления группы симметрии. Тогда ее интеграл по всему пространству [1]) тождественно обращается в нуль:

$$\int \psi_i^{(\alpha)}\, dq = 0. \tag{97,1}$$

Доказательство основано на очевидном обстоятельстве, что взятый по всему пространству интеграл инвариантен по отношению к любому преобразованию системы координат, в том числе по отношению к любому преобразованию симметрии. Поэтому

$$\int \psi_i^{(\alpha)}\, dq = \int \hat{G}\psi_i^{(\alpha)}\, dq = \int \sum_k G_{ki}^{(\alpha)} \psi_k^{(\alpha)}\, dq.$$

[1]) Подразумевается конфигурационное пространство данной физической системы.