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.

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
3	0	1

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

E	C_2	σ_v	σ_v'
3	-1	1	1

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.

Просуммируем это равенство по всем элементам группы. Интеграл слева просто умножается на порядок группы g, и мы получаем

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

Но для всякого неединичного неприводимого представления имеем тождественно $\sum_G G_{ki}^{(\alpha)} = 0$ (это — частный случай соотношений ортогональности (94,7), когда одно из неприводимых представлений единичное). Тем самым теорема доказана.

Если ψ — функция, относящаяся к базису некоторого приводимого представления группы, то интеграл $\int \psi\,dq$ будет отличен от нуля, лишь если это представление содержит в себе единичное. Эта теорема непосредственно следует из предыдущей.

Матричные элементы физической величины f даются интегралами

$$\langle \beta k \mid f \mid \alpha i\rangle = \int \psi_k^{(\beta)} \hat{f} \psi_i^{(\alpha)}\,dq, \tag{97,2}$$

где индексы α, β отличают различные уровни энергии системы, а индексы i, k нумеруют волновые функции, относящиеся к одному и тому же вырожденному уровню[1]). Обозначим символически неприводимые представления группы симметрии данной физической системы, осуществляемые функциями $\psi_i^{(\alpha)}$ и $\psi_k^{(\beta)}$, посредством $D^{(\alpha)}$ и $D^{(\beta)}$. Символом же D_f обозначим представление той же группы, отвечающее симметрии величины f; оно зависит от тензорного характера f. Так, если f — истинный скаляр, то ее оператор $\hat{f}$ инвариантен по отношению ко всем преобразованиям симметрии, так что D_f — единичное представление. То же самое относится к псевдоскалярной величине, если группа содержит только оси симметрии; если же группа содержит также и отражения, то D_f — одномерное, но неединичное представление. Если f — векторная величина, то D_f — представление, осуществляемое тремя преобразующимися друг через друга компонентами вектора; это представление, вообще говоря, различно для полярных и аксиальных векторов.

Произведения $\psi_k^{(\beta)} \hat{f} \psi_i^{(\alpha)}$ осуществляют представление группы, выражающееся прямым произведением $D^{(\beta)} \times D_f \times D^{(\alpha)}$. Матричные элементы отличны от нуля, если это представление содержит в себе единичное, или, что то же, если прямое произведение $D^{(\beta)} \times D^{(\alpha)}$ содержит в себе D_f. Практически удобнее разла-

[1]) Поскольку после перехода к «физически неприводимым» представлениям функции базиса могут быть выбраны вещественными, мы не делаем в (97,2) различия между волновыми функциями и их комплексно сопряженными.

гать на неприводимые части произведение $D^{(\alpha)} \times D_f$; тем самым мы сразу узнаем все типы $D^{(\beta)}$ состояний, для переходов в которые (из состояния типа $D^{(\alpha)}$) матричные элементы отличны от нуля.

В простейшем случае скалярной величины, когда D_f — единичное представление, отсюда сразу следует, что отличны от нуля матричные элементы лишь для переходов между состояниями одинакового типа (действительно, прямое произведение $D^{(\alpha)} \times D^{(\beta)}$ двух различных неприводимых представлений не содержит единичное представление, но оно всегда содержится в прямом произведении неприводимого представления самого на себя). Это есть наиболее общая формулировка теоремы, с частными случаями которой мы уже неоднократно встречались.

Особого рассмотрения требуют диагональные по энергии матричные элементы, т. е. элементы для переходов между состояниями, относящимися к одному и тому же терму (в отличие от переходов между состояниями, относящимися к двум различным термам одинакового типа). В этом случае мы имеем всего одну (а не две различные) систему функций $\psi_1^{(\alpha)}$, $\psi_2^{(\alpha)}$, ... Правила отбора находятся здесь различным образом в зависимости от поведения величины f при обращении времени.

Рассмотрим состояние, описывающееся волновой функцией вида $\psi = \sum_i c_i \psi_i^{(\alpha)}$. Среднее значение величины f в этом состоянии дается суммой

$$\bar{f} = \sum_{i,\,k} c_k^* c_i \langle \alpha k \,|\, f \,|\, \alpha i \rangle.$$

В состоянии же с комплексно сопряженной волновой функцией $\psi^* = \sum c_i^* \psi_i^{(\alpha)}$ имеем

$$\bar{f} = \sum_{i,\,k} c_k c_i^* \langle \alpha k \,|\, f \,|\, \alpha i \rangle = \sum_{i,\,k} c_i c_k^* \langle \alpha i \,|\, f \,|\, \alpha k \rangle.$$

Если величина f инвариантна по отношению к обращению времени, то оба состояния не только относятся к одному и тому же уровню энергии, но должны иметь также и одинаковое значение $\bar{f}$. Ввиду произвольности коэффициентов c_i это значит, что

$$\langle \alpha k \,|\, f \,|\, \alpha i \rangle = \langle \alpha i \,|\, f \,|\, \alpha k \rangle.$$

Легко показать, что тогда для нахождения правил отбора надо рассматривать не прямое произведение $D^{(\alpha)} \times D^{(\alpha)}$, а лишь его симметричную часть $[D^{(\alpha)2}]$; отличные от нуля матричные элементы существуют, если $[D^{(\alpha)2}]$ содержит в себе D_f [1]).

---

[1]) Произведение $[D^{(\alpha)\,2}]$ всегда содержит в себе единичное представление, так что диагональные элементы (как и не диагональные между состояниями одинакового типа) для скалярной величины отличны от нуля.

Если же величина f меняет знак при обращении времени, то замена $\psi \to \psi^*$ должна сопровождаться изменением знака $\bar{f}$. Отсюда тем же способом находим, что

$$\langle \alpha k \mid f \mid \alpha i \rangle = -\langle \alpha i \mid f \mid \alpha k \rangle.$$

В этом случае правила отбора определяются разложением антисимметричной части прямого произведения: $\{D^{(\alpha)\,2}\}$.

Задачи

1. Найти правила отбора для матричных элементов электрического $\mathbf{d}$ и магнитного $\boldsymbol{\mu}$ дипольных моментов при наличии симметрии O.

Решение. Группа O не содержит отражений; поэтому полярные ($\mathbf{d}$) и аксиальные ($\boldsymbol{\mu}$) векторы преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению —F_1. Разложения прямых произведений F_1 с другими представлениями группы O:

$$\begin{gathered} F_1\times A_1 = F_2, \quad F_1\times A_2 = F_1, \quad F_1\times E = F_1 + F_2, \\ F_1\times F_1 = A_1 + E + F_1 + F_2, \quad F_1\times F_2 = A_2 + E + F_1 + F_2. \end{gathered} \tag{1}$$

Поэтому отличны от нуля недиагональные (по энергии) матричные элементы для переходов

$$F_1\leftrightarrow A_1,\ E,\ F_1,\ F_2; \qquad F_2\leftrightarrow A_2,\ E,\ F_1,\ F_2.$$

Симметричные и антисимметричные произведения неприводимых представлений группы O равны

$$\begin{gathered} [A_1^2] = [A_2^2] = A_1, \quad [E^2] = A_1 + E, \quad [F_1^2] = [F_2^2] = A_1 + E + F_2, \\ \{E^2\} = A_2, \quad \{F_1^2\} = \{F_2^2\} = F_1. \end{gathered} \tag{2}$$

Симметричные произведения не содержат F_1; поэтому диагональные (по энергии) матричные элементы вектора $\mathbf{d}$ (инвариантного по отношению к обращению времени) отсутствуют. Магнитный же момент (меняющий знак при обращении времени) имеет диагональные матричные элементы для состояний F_1 и F_2.

2. То же при симметрии D_{3d}.

Решение. Законы преобразований векторов $\mathbf{d}$ и $\boldsymbol{\mu}$ в группе D_{3d} различны:

$$\begin{gathered} d_x,\ d_y \sim E_u, \quad d_z \sim A_{2u}, \\ \mu_x,\ \mu_y \sim E_g, \quad \mu_z \sim A_{2g} \end{gathered}$$

(здесь и ниже в задачах знак $\sim$ означает слова «преобразуется по представлению»). Имеем

$$\begin{gathered} E_u \times A_{1g} = E_u \times A_{2g} = E_u, \quad E_u \times A_{1u} = E_u \times A_{2u} = E_g, \\ E_u \times E_u = A_{1g} + A_{2g} + E_g, \quad E_u \times E_g = A_{1u} + A_{2u} + E_u. \end{gathered} \tag{3}$$

Поэтому отличны от нуля недиагональные матричные элементы от d_x, d_y для переходов $E_u\leftrightarrow A_{1g}$, A_{2g}, E_g; $E_g\leftrightarrow A_{1u}$, A_{2u}, E_u. Таким же образом найдем правила отбора

для d_z: $A_{1g}\leftrightarrow A_{2u}$; $A_{2g}\leftrightarrow A_{1u}$; $E_g\leftrightarrow E_u$;

для μ_x, μ_y: $E_g \leftrightarrow A_{1g}$, A_{2g}, E_g; $E_u\leftrightarrow A_{1u}$, A_{2u}, E_u,

для μ_z: $A_{1g}\leftrightarrow A_{2g}$; $A_{1u}\leftrightarrow A_{2u}$; $E_g\leftrightarrow E_g$; $E_u\leftrightarrow E_u$.

Симметричные и антисимметричные произведения неприводимых представлений группы D_{3d} равны

$$[A_{1g}^2]=[A_{1u}^2]=[A_{2g}^2]=[A_{2u}^2]=A_{1g},\quad [E_g^2]=[E_u^2]=E_g+A_{1g},$$
$$\{E_g^2\}=\{E_u^2\}=A_{2g}. \tag{4}$$

Отсюда видно, что диагональные (по энергии) матричные элементы отсутствуют у всех компонент $\mathbf{d}$; для вектора $\boldsymbol{\mu}$ диагональные матричные элементы имеются у μ_z для переходов между состояниями, относящимися к вырожденному уровню типа E_g или E_u.

3. Найти правила отбора для матричных элементов тензора электрического квадрупольного момента Q_{ik} при симметрии O.

Решение. Компоненты тензора Q_{ik} (симметричный тензор с равной нулю суммой Q_{ii}) по отношению к группе O преобразуются по законам:

$$Q_{xy},\ Q_{xz},\ Q_{yz}\sim F_2,$$
$$Q_{xx}+\varepsilon Q_{yy}+\varepsilon^2 Q_{zz},\ Q_{xx}+\varepsilon^2 Q_{yy}+\varepsilon Q_{zz}\sim E \qquad (\varepsilon=e^{2\pi i/3}).$$

Разлагая прямые произведения F_2 и E со всеми представлениями группы, найдем правила отбора для недиагональных матричных элементов:

для $Q_{xy},\ Q_{xz},\ Q_{yz}$: $F_1\leftrightarrow A_2,\ E,\ F_1,\ F_2$; $F_2\leftrightarrow A_1,\ E,\ F_1,\ F_2$;

для $Q_{xx},\ Q_{yy},\ Q_{zz}$: $E\leftrightarrow A_1,\ A_2,\ E$; $F_1\leftrightarrow F_1,\ F_2$; $F_2\leftrightarrow F_2$.

Диагональные матричные элементы имеются (как видно из (2)) в следующих состояниях:

для $Q_{xy},\ Q_{xz},\ Q_{yz}$: $F_1,\ F_2$,

для $Q_{xx},\ Q_{yy},\ Q_{zz}$: $E,\ F_1,\ F_2$.

4. То же при симметрии D_{3d}.

Решение. Законы преобразования компонент Q_{ik} по отношению к группе D_{3d}:

$$Q_{zz}\sim A_{1g};\ Q_{xx}-Q_{yy},\ Q_{xy}\sim E_g;\ Q_{xz},\ Q_{yz}\sim E_g.$$

Q_{zz} ведет себя как скаляр. Разлагая прямые произведения E_g со всеми представлениями группы, найдем правила отбора для недиагональных матричных элементов остальных компонент Q_{ik}:

$$E_g\leftrightarrow A_{1g},\ A_{2g},\ E_g;\ E_u\leftrightarrow A_{1u},\ A_{2u},\ E_u.$$

Диагональные элементы отличны от нуля (как видно из (4)) только для состояний E_g и E_u.

§ 98. Непрерывные группы

Помимо конечных точечных групп, перечисленных в § 93, существуют *непрерывные точечные группы* с бесконечным числом элементов. Это — группы *аксиальной* и *сферической* симметрий.

Простейшей из групп аксиальной симметрии является группа C_∞, содержащая повороты $C(\varphi)$ на произвольный угол φ вокруг оси симметрии (ее называют *двумерной группой вращений*). Эту группу можно рассматривать как предельный случай групп C_n при $n\to\infty$. Аналогично, в качестве предельных случаев групп C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh} получаются непрерывные группы $C_{\infty h}$, $C_{\infty v}$, D_∞, $D_{\infty h}$.