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

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

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_∞, $D_{\infty h}$.

Молекула обладает аксиальной симметрией только в том случае, если она состоит из атомов, расположенных по одной прямой. Если она при этом несимметрична относительно своей середины, то ее точечной группой будет группа $C_{\infty v}$, содержащая, помимо поворотов вокруг оси, также и отражения σ_v в любой плоскости, проходящей через ось. Если же молекула симметрична относительно своей середины, то ее точечной группой будет группа $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$. Что же касается групп C_∞, $C_{\infty h}$, D_∞, то они вообще не могут осуществляться в качестве групп симметрии молекулы.

Группа полной сферической симметрии содержит повороты на произвольный угол вокруг любой оси, проходящей через центр, и отражения в любой плоскости, проходящей через ту же точку; эта группа (которую обозначим посредством K_h) является группой симметрии отдельного атома. Она содержит в качестве подгруппы группу K всех пространственных поворотов (ее называют трехмерной группой вращений, или просто *группой вращений*). Группа K_h может быть получена из группы K добавлением центра симметрии ($K_h = K \times C_i$).

Элементы непрерывной точечной группы можно различать одним или несколькими параметрами, пробегающими непрерывный ряд значений. Так, в группе вращений параметрами могут быть три угла Эйлера, определяющие поворот системы координат.

Описанные в § 92 общие свойства конечных групп и относящиеся к ним понятия (как-то: понятия подгруппы, сопряженных элементов, классов и т. п.) непосредственно обобщаются на непрерывные группы. Теряют, разумеется, смысл те утверждения, которые непосредственно связаны с порядком группы (например, утверждение о том, что порядок подгруппы есть делитель порядка группы).

В группе $C_{\infty v}$ все плоскости симметрии эквивалентны, так что все отражения σ_v составляют один класс с непрерывным рядом элементов; ось симметрии двусторонняя, так что имеется непрерывный ряд классов, содержащих каждый по два элемента $C(\pm\varphi)$. Классы группы $D_{\infty h}$ получаются непосредственно из классов группы $C_{\infty v}$, так как $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$.

В группе вращений K все оси эквивалентны и двусторонни; поэтому классами этой группы являются повороты на заданный по абсолютной величине $|\varphi|$ угол вокруг любой оси. Классы группы K_h получаются непосредственно из классов группы K.

Понятие представлений — приводимых и неприводимых — тоже непосредственно обобщается на случай непрерывных групп. Каждое неприводимое представление содержит непрерывный ряд матриц, но число преобразующихся друг через друга функций базиса (размерность представления) конечно. Эти функции могут быть всегда выбраны таким образом, чтобы представление было унитарным. Число различных неприводимых представлений непрерывной группы бесконечно, но они составляют дискретный ряд, т. е. могут быть перенумерованы последовательными номерами. Для матричных элементов и характеров этих представлений имеют место соотношения ортогональности, обобщающие аналогичные соотношения для конечных групп. Вместо (94,9) имеем теперь

$$\int G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*}\, d\tau_G = \frac{1}{f_\alpha}\, \delta_{\alpha\beta}\delta_{il}\delta_{km} \int d\tau_G, \tag{98,1}$$

а вместо (94,10) —

$$\int \chi^{(\alpha)}(G)\, \chi^{(\beta)}(G)^*\, d\tau_G = \delta_{\alpha\beta} \int d\tau_G. \tag{98,2}$$

Интегрирование в этих формулах есть так называемое инвариантное интегрирование по группе; элемент интегрирования $d\tau_G$ выражается через параметры группы и их дифференциалы, причем таким образом, что при воздействии на него всех преобразований группы снова получается элемент интегрирования [1]). Так, в группе вращений можно выбрать $d\tau_G = \sin\beta\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma$, где α, β, γ — углы Эйлера, определяющие поворот системы координат (§ 58); при этом $\int d\tau_G = 8\pi^2$.

Неприводимые представления трехмерной группы вращений мы по существу уже нашли (не пользуясь при этом терминологией теории групп), когда определяли собственные значения и собственные функции полного момента. Операторы компонент момента совпадают (с точностью до постоянного множителя) с операторами бесконечно малых поворотов [2]), и собственные значения момента характеризуют поведение волновых функций по отношению к пространственным вращениям. Значению момента j соответствует $2j+1$ различных собственных функций ψ_{jm}, отличающихся значениями проекции m момента и относящихся к одному $(2j+1)$-кратно вырожденному уровню энергии. При поворотах системы координат эти функции преобразуются друг через друга, осуществляя, таким образом, неприводимые представления группы вращения. Следовательно, с точки зрения теории групп числа j нумеруют неприводимые представления группы вращений, причем каждому j соответствует одно $(2j+1)$-мерное представление. Число j пробегает целые и полуцелые значения, так что размерность $2j+1$ представлений пробегает все целые значения $1, 2, 3, \ldots$

---

[1]) Высказанные утверждения о свойствах неприводимых представлений непрерывных групп справедливы лишь при условии сходимости интегралов (98,1)—(98,2); в частности, должен быть конечен «объем группы» $\int d\tau_G$. Для непрерывных точечных групп это условие выполняется (оно не выполняется, например, для так называемой лоренцевой группы, с которой мы встретимся в релятивистской теории).

[2]) По математической терминологии эти операторы называют *генераторами* группы вращений.

Функции базиса этих представлений были уже по существу исследованы в § 56, 57 (а матрицы представлений были найдены в § 58). Базисом представления с данным j являются $2j+1$ независимых компонент симметричного спинора ранга $2j$ (которым эквивалентна совокупность $2j+1$ функций ψ_{jm}).

Неприводимые представления группы вращений, соответствующие полуцелым значениям j, отличаются существенной особенностью. Дело в том, что при повороте на угол 2π функции их базиса (компоненты спинора нечетного ранга) меняют знак. Но поскольку поворот на 2π совпадает с единичным элементом группы, то мы приходим к выводу, что представления с полуцелыми j являются, как говорят, *двузначными*: каждому элементу группы (повороту вокруг некоторой оси на угол φ, $0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$) соответствует в таком представлении не одна, а две матрицы с противоположными по знаку характерами [1]).

Изолированный атом обладает, как уже отмечалось, симметрией $\boldsymbol{K}_h = \boldsymbol{K} \times \boldsymbol{C}_i$. Поэтому, с точки зрения теории групп, каждому терму атома соответствует некоторое неприводимое представление группы вращений $\boldsymbol{K}$ (им определяется значение полного момента J атома) и неприводимое представление группы $\boldsymbol{C}_i$ (чем определяется четность состояния) [2]).

При помещении атома во внешнее электрическое поле его уровни энергии расщепляются. Число возникающих при этом различных уровней и симметрия соответствующих состояний могут быть определены способом, описанным в § 96. Для этого надо разложить приводимое $(2J+1)$-мерное представление группы симметрии внешнего поля (осуществляемое функциями ψ_{JM}) по неприводимым представлениям этой группы. В связи с этим возникает необходимость в знании характеров представления, осуществляемого функциями ψ_{JM}.

Поскольку характеры неприводимых представлений элементов одного класса одинаковы, достаточно рассмотреть повороты вокруг одной оси — оси z. При повороте на угол φ вокруг оси z

---

[1]) Необходимо сказать, что двузначные представления группы не являются представлениями в истинном смысле слова, так как осуществляются неоднозначными функциями базиса; см. также § 99.

[2]) Кроме того, гамильтониан атома инвариантен по отношению к перестановкам электронов. В нерелятивистском приближении координатные и спиновые волновые функции разделяются, и можно говорить о представлениях группы перестановок, осуществляемых координатными функциями. Заданием неприводимого представления группы перестановок определяется полный спин атома S (§ 63). При учете же релятивистских взаимодействий разделение волновых функций на координатную и спиновую части невозможно. Симметрия по отношению к перестановкам одновременно координат и спинов частиц не приводит к какой-либо характеристике терма, так как принципом Паули допускаются лишь антисимметричные по всем электронам полные волновые функции. Это соответствует тому, что при учете релятивистских взаимодействий спин, строго говоря, не сохраняется (сохраняется лишь полный момент J).

волновые функции ψ_{JM} умножаются, как мы знаем, на $e^{iM\varphi}$, где M — проекция момента на данную ось. Поэтому матрица преобразования функций ψ_{JM} будет диагональна с характером

$$\chi^{(J)}(\varphi) = \sum_{M=-J}^{J} e^{iM\varphi} = \frac{e^{i(J+1)\varphi} - e^{-iJ\varphi}}{e^{i\varphi} - 1},$$

или [1])

$$\chi^{(J)}(\varphi) = \frac{\sin(J + 1/2)\varphi}{\sin(\varphi/2)}. \tag{98,3}$$

По отношению же к инверсии I все функции ψ_{JM} с различными M ведут себя одинаковым образом — умножаются на $+1$ или на -1, смотря по тому, четно или нечетно состояние атома. Поэтому характер

$$\chi^{(J)}(I) = \pm(2J + 1). \tag{98,4}$$

Наконец, характеры, соответствующие отражению в плоскости σ и зеркальному повороту на угол φ, вычисляются путем представления этих преобразований симметрии в виде

$$\sigma = IC_2, \quad S(\varphi) = IC(\pi + \varphi).$$

Остановимся еще на неприводимых представлениях группы аксиальной симметрии $C_{\infty v}$. Этот вопрос был по существу уже решен, когда мы выясняли классификацию электронных термов двухатомной молекулы, обладающей как раз симметрией $C_{\infty v}$ (если оба атома различны). Термам 0^+ и 0^- (термы с $\Omega = 0$) соответствуют два одномерных представления: единичное представление A_1 и представление A_2, в котором функция базиса инвариантна по отношению ко всем поворотам и меняет знак при отражениях в плоскостях σ_v. Двукратно вырожденным же термам с $\Omega = 1, 2, \ldots$ соответствуют двумерные представления, которые обозначают как $E_1, E_2, \ldots$ Функции их базиса умножаются на $e^{\pm i\Omega\varphi}$ при повороте вокруг оси на угол φ, а при отражении в плоскостях σ_v — переходят друг в друга. Характеры всех этих представлений:

$C_{\infty v}$	E	$2C(\varphi)$	$\infty\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E_k	2	$2\cos k\varphi$	0

(98,5)

[1]) Во избежание недоразумений подчеркнем, что эта формула отвечает параметризации элементов группы, отличной от параметризации углами Эйлера: преобразование задается направлением оси вращения и углом φ поворота вокруг нее. Можно показать, что при такой параметризации интегрирование, например, в формуле (98,2) должно производиться по $2(1 - \cos\varphi)\,d\varphi\,do$, где do — элемент телесного угла для направления оси вращения.

Неприводимые представления группы $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$ получаются непосредственно из представлений группы $C_{\infty v}$ (и соответствуют классификации термов двухатомной молекулы с одинаковыми ядрами).

Если взять для Ω полуцелые значения, то функции $e^{\pm i\Omega\varphi}$ осуществят двузначные неприводимые представления группы $C_{\infty v}$, соответствующие термам молекулы с полуцелым спином [1]).

§ 99. Двузначные представления конечных точечных групп

Состояниям системы с полуцелым спином (а потому и полуцелым полным моментом) соответствуют двузначные представления точечной группы симметрии этой системы. Это является общим свойством спиноров и потому справедливо как для непрерывных, так и для конечных точечных групп. В связи с этим возникает необходимость в отыскании *двузначных* неприводимых представлений конечных точечных групп.

Как уже отмечалось, двузначные представления по существу вообще не являются истинными представлениями группы. К ним не относятся, в частности, соотношения, о которых шла речь в § 94, и когда в этих соотношениях (например, в соотношении (94,17) для суммы квадратов размерностей неприводимых представлений) шла речь о всех неприводимых представлениях, то в их числе подразумевались только истинные, однозначные представления.

Для отыскания двузначных представлений удобно применять следующий искусственный прием (*H. A. Bethe*, 1929). Введем чисто формальным образом понятие о новом элементе группы (обозначим его посредством Q) — повороте на угол 2π вокруг произвольной оси — как об элементе, отличном от единичного, но совпадающем с E при своем двукратном применении: $Q^2 = E$. В соответствии с этим повороты C_n вокруг осей симметрии n-го порядка будут давать тождественные преобразования лишь после $2n$-кратного (а не n-кратного) своего применения:

$$C_n^n = Q, \quad C_n^{2n} = E. \tag{99,1}$$

Инверсия I как элемент, коммутативный со всяким поворотом, должна при двукратном применении по-прежнему давать E. Но

[1]) В отличие от трехмерной группы вращений, здесь можно было бы соответствующим выбором дробных значений Ω получить не только одно- и двузначные представления, но и представления трехзначные и выше. Однако физически возможные собственные значения момента импульса, как оператора трехмерного бесконечно малого поворота, определяются представлениями именно трехмерной группы вращений. Поэтому трехзначные (и выше) представления двумерной группы вращений (а также любой конечной группы симметрии), хотя и могут быть математически определены, но не имеют физического смысла.