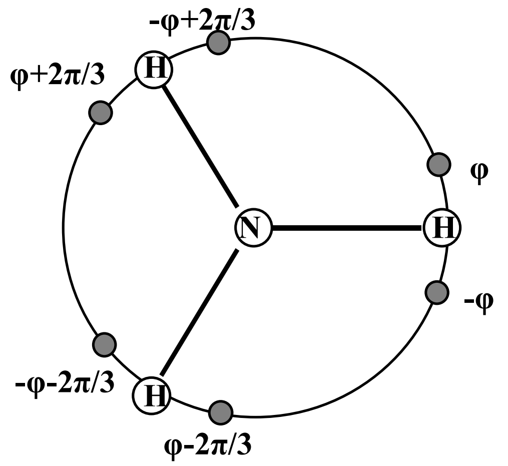
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΟΜΑΔΩΝ

1. Ορισμός σημειακής ομάδας συμμετρίας

Το σχήμα 1 δείχνει την προβολή του μορίου της αμμωνίας σ' ένα επίπεδο (xy) κάθετο στον άξονα συμμετρίας περιστροφής (z) που διέρχεται από το άτομο του αζώτου. Τα τρία άτομα υδρογόνου σχηματίζουν ισόπλευρο τρίγωνο και το άτομο του αζώτου βρίσκεται κάθετα πάνω από το κέντρο του τριγώνου.



Σχήμα 1. *Σχηματική παράσταση του μορίου της αμμωνίας*

Οι γεμάτοι κύκλοι στην περιφέρεια δείχνουν έξι ισοδύναμα σημεία, υπό την έννοια ότι, π.χ., ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σ' ένα οποιοδήποτε από αυτά τα σημεία βλέπει ακριβώς το ίδιο περιβάλλον. Αυτό σημαίνει ότι η δυναμική ενέργεια $V(r,\varphi,z)$ στην εξίσωση Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Phi(\rho,\varphi,z)+V(\rho,\varphi,z)\Phi(\rho,\varphi,z)=E\Phi(\rho,\varphi,z) \tag{1}$$

θα έχει την ίδια τιμή στις έξι γωνίες φ που δείχνουμε στο σχήμα για δεδομένα ρ, z (χρησιμοποιούμε κυλινδρικές συντεταγμένες).

Οι έξι μετασχηματισμοί συμμετρίας που από ένα οποιοδήποτε αρχικό σημείο μας φέρνουν στα έξι ισοδύναμα (συμπεριλαμβανομένου του αρχικού σημείου) μπορούν να περιγραφούν από τους τελεστές που ορίζονται ως εξής

$$\begin{aligned}&\hat{P}_1\Psi(\varphi)=\Psi(\varphi), \quad \hat{P}_2\Psi(\varphi)=\Psi(\varphi+2\pi/3), \quad \hat{P}_3\Psi(\varphi)=\Psi(\varphi-2\pi/3)\\ &\hat{P}_4\Psi(\varphi)=\Psi(-\varphi), \hat{P}_5\Psi(\varphi)=\Psi(-\varphi-2\pi/3), \hat{P}_6\Psi(\varphi)=\Psi(-\varphi+2\pi/3) \quad ,\end{aligned} \tag{2}$$

όπου Ψ είναι μια οποιαδήποτε συνάρτηση του φ. Ο $\hat{P}_1$ λέγεται ταυτοτικός τελεστής ($=\hat{E}$). Είναι εύκολο να επαληθεύσει κανείς ότι οι παραπάνω τελεστές έχουν την εξής ιδιότητα: Το αποτέλεσμα της διαδοχικής δράσης δύο οποιωνδήποτε τελεστών στην $\Psi(\varphi)$ είναι το ίδιο με το αποτέλεσμα της δράσης κάποιου από τους έξι τελεστές που περιγράψαμε. Για παράδειγμα

$$\hat{P}_2\hat{P}_3\Psi(\varphi)=\hat{P}_2\Psi(\varphi-2\pi/3)=\Psi(\varphi-2\pi/3+2\pi/3)=\Psi(\varphi)=\hat{P}_1\Psi(\varphi).$$

Λέμε τότε ότι ο $\hat{P}_1$ είναι το γινόμενο του $\hat{P}_2$ επί $\hat{P}_3$ με αυτή τη σειρά: $\hat{P}_1=\hat{P}_2\hat{P}_3$. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζουμε τα γινόμενα δυο οποιωνδήποτε από τους έξι τελεστές.

i \ j	1	2	3	4	5	6
1	1	2	3	4	5	6
2	2	3	1	5	6	4
3	3	1	2	6	4	5
4	4	6	5	1	3	2
5	5	4	6	2	1	3
6	6	5	4	3	2	1

Πίνακας 1. *Πίνακας πολλαπλασιασμού* $\hat{P}_k=\hat{P}_i\hat{P}_j$.

Από τον πίνακα πολλαπλασιασμού βλέπουμε ότι:

α) Υπάρχει ένας και μοναδικός ουδέτερος (ταυτοτικός) τελεστής $\hat{E}$, για τον οποίο

$$\hat{P}_i\hat{E} = \hat{E}\hat{P}_i = \hat{P}_i \,. \tag{3}$$

β) Για κάθε τελεστή $\hat{P}_i$ υπάρχει ένας και μοναδικός αντίστροφος $\hat{P}_i^{-1}$, τέτοιος ώστε

$$\hat{P}_i^{-1}\hat{P}_i = \hat{P}_i\hat{P}_i^{-1} = \hat{E} \,. \tag{4}$$

Αξίζει εδώ να τονισθεί ότι το αντίστροφο του γινομένου δυο τελεστών, σύμφωνα με την Εξ.(4), ορίζεται ως το γινόμενο των αντίστροφων, με την αντίστροφη σειρά

$$\left(\hat{P}_i\hat{P}_j\right)^{-1} = \hat{P}_j^{-1}\hat{P}_i^{-1} \,. \tag{5}$$

γ) Ισχύει η προσεταιριστική ιδιότητα

$$\hat{P}_i\left(\hat{P}_j\hat{P}_k\right) = \left(\hat{P}_i\hat{P}_j\right)\hat{P}_k \,. \tag{6}$$

Παρατηρούμε ότι δεν ισχύει εν γένει η αντιμεταθετική ιδιότητα. Για παράδειγμα $\hat{P}_3\hat{P}_4 = \hat{P}_5$ ενώ $\hat{P}_4\hat{P}_3 = \hat{P}_6$. Είμαστε λοιπόν τώρα έτοιμοι να ορίσουμε τι είναι ομάδα.

Ορισμός: Ομάδα είναι ένα σύνολο, ανάμεσα στα στοιχεία του οποίου υπάρχει μια διμελής πράξη (έστω ο πολλαπλασιασμός) έτσι ώστε να ικανοποιούνται οι ακόλουθες τέσσερις ιδιότητες

- α) Το αποτέλεσμα του πολλαπλασιασμού δυο οποιωνδήποτε στοιχείων της ομάδας είναι στοιχείο της ομάδας.
- β) Υπάρχει μεταξύ των στοιχείων ένα και μοναδικό ουδέτερο (ταυτοτικό) στοιχείο [Εξ.(3)].
- γ) Για κάθε στοιχείο υπάρχει ένα και μοναδικό αντίστροφό του [Εξ.(4)].
- δ) Ισχύει η προσεταιριστική ιδιότητα (6).

Αν ισχύει και η αντιμεταθετική ιδιότητα, η ομάδα λέγεται *αβελιανή*. Ο αριθμός των στοιχείων μιας ομάδας ονομάζεται *τάξη* της ομάδας. Αν μια ομάδα έχει πεπερασμένο αριθμό στοιχείων λέγεται *πεπερασμένη ομάδα.* Ως παράδειγμα πεπερασμένης ομάδας τάξης δύο, αναφέρουμε το δισύνολο $\{-1,1\}$ εφοδιασμένο με την πράξη του πολλαπλασιασμού. Αν μια ομάδα έχει άπειρο αριθμό στοιχείων ονομάζεται *άπειρη* *ομάδα.* Μια άπειρη ομάδα μπορεί να είναι *διακριτή* ή *συνεχής*, αν τα στοιχεία της είναι αντίστοιχα αριθμήσιμα ή μη αριθμήσιμα άπειρα. Ως παραδείγματα αναφέρουμε τα σύνολα των ακεραίων ή των πραγματικών αριθμών, αντίστοιχα, εφοδιασμένα με την πράξη της πρόσθεσης. Πολλά από τα αποτελέσματα της θεωρίας ομάδων που θα παρουσιάσουμε στη συνέχεια αφορούν σε πεπερασμένες ομάδες, τα περισσότερα όμως από αυτά, με κατάλληλη γενίκευση, ισχύουν και για άπειρες ομάδες.

Η ομάδα συμμετρίας που περιγράψαμε ονομάζεται σημειακή ομάδα C_{3v} και είναι τάξης έξι. Ο όρος *σημειακή* χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει ότι ένα σημείο (στην περίπτωσή μας το κέντρο του ισόπλευρου τριγώνου) μένει ακίνητο κατά τους μετασχηματισμούς συμμετρίας της ομάδας. Με όσα είπαμε, εύκολα μπορούμε να δείξουμε ότι οι τελεστές $\hat{P}_1, \hat{P}_2, \hat{P}_3$ αποτελούν επίσης σημειακή ομάδα. Λέμε τότε ότι έχουμε μια *υποομάδα* της C_{3v} (η συγκεκριμένη λέγεται C_3).

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η εφαρμογή ενός μετασχηματισμού συμμετρίας σε μια βαθμωτή συνάρτηση ενός διανύσματος ισοδυναμεί με την εφαρμογή του αντίστροφου μετασχηματισμού στο διάνυσμα-όρισμα της συνάρτησης

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{r}). \tag{7}$$

Πραγματικά, αν υποθέσουμε για παράδειγμα ότι η συνάρτηση $\Psi(\mathbf{r})$ παριστάνει τοποθεσίες στα σημεία ενός χάρτη, η τοποθεσία σ' ένα σημείο αν κάνουμε μια στροφή στο χάρτη είναι η ίδια αν στρέψουμε αντίστροφα το σημείο $\mathbf{r}$.

2. Αναπαραστάσεις ομάδας

Γενικά, ένα σύνολο αντιστρέψιμων τετραγωνικών ($d \times d$) πινάκων, εφοδιασμένο με την πράξη του πολλαπλασιασμού, αποτελεί μια αναπαράσταση Γ μιας ομάδας όταν για κάθε στοιχείο της ομάδας υπάρχει ένας τετραγωνικός πίνακας **D**, έτσι ώστε

$$\mathbf{D}(\hat{P}_i)\mathbf{D}(\hat{P}_j) = \mathbf{D}(\hat{P}_i\hat{P}_j). \tag{8}$$

Είναι δυνατόν να υπάρχει αντιστοιχία ένα-προς-ένα μεταξύ των στοιχείων της ομάδας και των στοιχείων της ομάδας των πινάκων (*ισομορφισμός*), οπότε έχουμε μια *πιστή αναπαράσταση* της ομάδας. Είναι επίσης δυνατόν περισσότερα του ενός στοιχεία της ομάδας να αντιστοιχούν στον ίδιο πίνακα (*ομομορφισμός*). Η διάσταση d των πινάκων ονομάζεται *διάσταση της αναπαράστασης*. Προφανώς, $\mathbf{D}(\hat{E})=\mathbf{1}$ (ο μοναδιαίος πίνακας $d \times d$) ενώ $\mathbf{D}(\hat{P}_i^{-1}) = \mathbf{D}^{-1}(\hat{P}_i)$.

Στο σημείο αυτό θα συνοψίσουμε μερικούς ορισμούς από την άλγεβρα πινάκων. Έστω ο πίνακας $\mathbf{A}$ με στοιχεία $[\mathbf{A}]_{ij}$. Ο *αντίστροφος* πίνακας, $\mathbf{A}^{-1}$, ορίζεται από τη σχέση: $\mathbf{A}\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{1}$. Ο *ανάστροφος* πίνακας, $\widetilde{\mathbf{A}}$, έχει στοιχεία $[\widetilde{\mathbf{A}}]_{ij} = [\mathbf{A}]_{ji}$. Ο *μιγαδικός συζυγής*, $\mathbf{A}^*$, έχει στοιχεία $[\mathbf{A}^*]_{ij} = [\mathbf{A}]_{ij}^*$, ενώ ο *προσαρτημένος*, $\mathbf{A}^\dagger$, ορίζεται ως $\mathbf{A}^\dagger = \widetilde{\mathbf{A}}^*$. Πίνακες που ικανοποιούν ορισμένες σχέσεις αναφέρονται με συγκεκριμένη ονομασία

$\widetilde{\mathbf{A}} = \mathbf{A}$	Συμμετρικός
$\widetilde{\mathbf{A}} = -\mathbf{A}$	Αντισυμμετρικός
$\mathbf{A}^* = \mathbf{A}$	Πραγματικός (ή αυτοσυζυγής)
$\widetilde{\mathbf{A}} = \mathbf{A}^{-1}$	Ορθογώνιος
$\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}$	Ερμιτιανός (ή αυτοπροσαρτημένος)
$\mathbf{A}^\dagger = -\mathbf{A}$	Αντιερμιτιανός
$\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}^{-1}$	Μοναδιακός
$\mathbf{A}^\dagger = -\mathbf{A}^{-1}$	Αντιμοναδιακός

Κάθε ομάδα έχει άπειρο αριθμό αναπαραστάσεων, αλλά όλες μπορούν να προκύψουν από έναν ελάχιστο αριθμό θεμελιωδών αναπαραστάσεων. Είναι εύκολο να δούμε, για παράδειγμα, ότι αν έχουμε μια d-διάστατη αναπαράσταση, μπορούμε να κατασκευάσουμε άπειρες άλλες της ίδιας διάστασης ως εξής

$$\mathbf{D}'(\hat{P}_i) = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{D}(\hat{P}_i)\mathbf{S}\,, \tag{9}$$

όπου **S** είναι ένας οποιοσδήποτε αντιστρέψιμος τετραγωνικός πίνακας $d \times d$. Πράγματι, για δυο οποιαδήποτε στοιχεία της ομάδας έχουμε

$$\mathbf{D}'(\hat{P}_i)\mathbf{D}'(\hat{P}_j) = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{D}(\hat{P}_i)\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{D}(\hat{P}_j)\mathbf{S} = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{D}(\hat{P}_i\hat{P}_j)\mathbf{S} = \mathbf{D}'(\hat{P}_i\hat{P}_j)\,. \tag{10}$$

Οι αναπαραστάσεις λέγονται στην περίπτωση αυτή *ισοδύναμες* και ο μετασχηματισμός (9) *μετασχηματισμός ομοιότητας.*

Αποδεικνύεται ότι κάθε αναπαράσταση μιας πεπερασμένης ομάδας είναι ισοδύναμη με μια *μοναδιακή αναπαράσταση* όπου οι πίνακες είναι μοναδιακοί. Μπορεί δηλαδή κάθε αναπαράσταση να αναχθεί σε μοναδιακή, μ' έναν κατάλληλο μετασχηματισμό ομοιότητας. Παρά τη δυνατότητα περιορισμού σε μοναδιακούς πίνακες, οι πίνακες μιας αναπαράστασης δεν ορίζονται μ' έναν και μοναδικό τρόπο. Ένας μετασχηματισμός ομοιότητας μ' ένα μοναδιακό πίνακα **S**, μιας μοναδιακής αναπαράστασης**,** για παράδειγμα, παράγει μια ισοδύναμη αναπαράσταση, επίσης μοναδιακή.

Θεωρούμε δυο αναπαραστάσεις πινάκων $\mathbf{D}^1, \mathbf{D}^2$ μιας ομάδας, διαστάσεων d_1, d_2, αντίστοιχα. Κατασκευάζουμε, για κάθε στοιχείο της ομάδας, έναν πίνακα διαγώνιο κατά τμήματα, ως εξής

$$\mathbf{D}(\hat{P}_i) = \begin{pmatrix} \mathbf{D}^1(\hat{P}_i) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{D}^2(\hat{P}_i) \end{pmatrix} \tag{11}$$

διαστάσεων $(d_1 + d_2)\times(d_1 + d_2)$. Εύκολα επαληθεύεται ότι

$$\mathbf{D}(\hat{P}_i)\mathbf{D}(\hat{P}_j) = \begin{pmatrix} \mathbf{D}^1(\hat{P}_i)\mathbf{D}^1(\hat{P}_j) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{D}^2(\hat{P}_i)\mathbf{D}^2(\hat{P}_j) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}^1(\hat{P}_i\hat{P}_j) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{D}^2(\hat{P}_i\hat{P}_j) \end{pmatrix} = \mathbf{D}(\hat{P}_i\hat{P}_j)\,. \tag{12}$$

Δηλαδή η ομάδα πινάκων **D** αποτελεί επίσης αναπαράσταση της ομάδας. Επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία που περιγράψαμε παίρνουμε έναν άπειρο αριθμό αναπαραστάσεων. Οι αναπαραστάσεις που κατασκευάζονται μ' αυτόν τον τρόπο είναι όπως λέμε *αναγωγίσιμες*. Η αναπαράσταση πινάκων $\mathbf{D}$ ορίζεται ως το *ευθύ άθροισμα* των αναπαραστάσεων πινάκων $\mathbf{D}^1$, $\mathbf{D}^2$.

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^1 \oplus \mathbf{D}^2 . \tag{13}$$

Εφαρμόζοντας έναν μετασχηματισμό ομοιότητας στην Εξ.(11), είναι δυνατόν να τροποποιηθεί η μορφή του πίνακα, έτσι ώστε να μη φαίνεται διαγώνιος κατά τμήματα. Η αναπαράσταση όμως εξακολουθεί να παραμένει αναγωγίσιμη, εφόσον με κατάλληλο μετασχηματισμό ομοιότητας μπορεί να πάρει μορφή πίνακα διαγώνιου κατά τμήματα. Εάν μια αναπαράσταση δεν είναι αναγωγίσιμη, λέγεται *μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση*. Πρόκειται για τις θεμελιώδεις αναπαραστάσεις, από τις οποίες κατασκευάζονται όλες οι άλλες. Θα δείξουμε τώρα τι εννοούμε λέγοντας μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση σημειακής ομάδας, χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα την ομάδα C_{3v}.

Θεωρούμε τη δράση των έξι τελεστών αυτής της ομάδας στη συνάρτηση $\sin(3\varphi)$. Η συνάρτηση αυτή όπως θα δούμε παρακάτω έχει μια στενή σχέση με την ομάδα. Έχουμε

$$\begin{aligned} &\hat{P}_1 \sin(3\varphi) = \sin(3\varphi), \quad \hat{P}_2 \sin(3\varphi) = \sin(3\varphi), \quad \hat{P}_3 \sin(3\varphi) = \sin(3\varphi) \\ &\hat{P}_4 \sin(3\varphi) = -\sin(3\varphi), \hat{P}_5 \sin(3\varphi) = -\sin(3\varphi), \hat{P}_6 \sin(3\varphi) = -\sin(3\varphi) . \end{aligned} \tag{14}$$

Παρατηρούμε ότι δρώντας στη συνάρτηση $\sin(3\varphi)$ με τους τελεστές της ομάδας παίρνουμε ως αποτέλεσμα την ίδια συνάρτηση, πολλαπλασιασμένη με μια σταθερά (1 ή -1). Είναι σημαντικό να καταλάβουμε ότι δεν έχει η οποιαδήποτε συνάρτηση αυτή την ιδιότητα (σημειώνουμε ότι δεν θεωρούμε την $A\sin(3\varphi)$ ως διαφορετική της $\sin(3\varphi)$, εφόσον είναι γραμμικά εξαρτημένες). Μπορεί κανείς να το διαπιστώσει δοκιμάζοντας τη φ ή τη φ^2 για παράδειγμα. Μπορούμε όμως να δώσουμε τουλάχιστον μια ακόμη συνάρτηση που έχει αυτήν την ιδιότητα. Τη σταθερή συνάρτηση, έστω μονάδα: $\Psi(\varphi)=1, \quad 0<\varphi<2\pi$. Έχουμε

$$\hat{P}_i 1 = 1, \quad i = 1,2,...,6 . \tag{15}$$

Αν σκεφτούμε λίγο βλέπουμε ότι κάθε συνάρτηση $\sin(3n\varphi)$, όπου n ακέραιος συμπεριφέρεται ακριβώς όπως η $\sin(3\varphi)$. Υπό αυτή την έννοια τέτοιες συναρτήσεις λέγονται *ισοδύναμες*, όσον αφορά στις ιδιότητες μετασχηματισμού τους. Κατά τον ίδιο τρόπο μπορούμε να πούμε ότι οι συναρτήσεις της μορφής $\cos(3n\varphi)$ είναι ισοδύναμες με την $\Psi(\varphi)=1$.

Θεωρούμε τώρα τις συναρτήσεις $u_1=\exp(i\varphi)$ και $u_2=\exp(-i\varphi)$. Έχουμε

$$\begin{gathered}
\hat{P}_1\exp(i\varphi)=\exp(i\varphi),\ \ \hat{P}_2\exp(i\varphi)=w\exp(i\varphi),\quad \hat{P}_3\exp(i\varphi)=w^2\exp(i\varphi)\\
\hat{P}_4\exp(i\varphi)=\exp(-i\varphi),\hat{P}_5\exp(i\varphi)=w^2\exp(-i\varphi),\hat{P}_6\exp(i\varphi)=w\exp(-i\varphi)\\
\\
\hat{P}_1\exp(-i\varphi)=\exp(-i\varphi),\hat{P}_2\exp(-i\varphi)=w^2\exp(-i\varphi),\hat{P}_3\exp(-i\varphi)=w\exp(-i\varphi)\\
\hat{P}_4\exp(-i\varphi)=\exp(i\varphi),\ \ \hat{P}_5\exp(-i\varphi)=w\exp(i\varphi),\quad \hat{P}_6\exp(-i\varphi)=w^2\exp(i\varphi)
\end{gathered} \tag{16}$$

όπου $w=\exp(2\pi i/3)$. Παρατηρούμε ότι οι τελεστές της ομάδας μετασχηματίζουν τη u_1 στη u_1 ή στη u_2 πολλαπλασιασμένη επί μια σταθερά. Το ίδιο συμβαίνει και για τη u_2. Όσο κι αν προσπαθήσουμε, δεν θα μπορέσουμε να βρούμε κάποιο γραμμικό συνδυασμό των u_1 και u_2 που να μετασχηματίζεται στον εαυτό του. Λέμε τότε ότι οι συναρτήσεις $\exp(i\varphi)$ και $\exp(-i\varphi)$ αποτελούν *βάση* μιας δισδιάστατης μη αναγωγίσιμης αναπαράστασης της ομάδας C_{3v}. Αντίστοιχα, η συνάρτηση $\sin(3\varphi)$ είναι βάση μιας μονοδιάστατης μη αναγωγίσιμης αναπαράστασης της ομάδας. Το ίδιο ισχύει και για τη μοναδιαία συνάρτηση.

Μπορούμε τώρα να συνοψίσουμε τα αποτελέσματά μας λέγοντας ότι, αν οι u_1 και u_2 είναι δυο συναρτήσεις βάσης μιας δισδιάστατης αναπαράστασης, έστω Γ_3, μπορούμε να γράψουμε

$$\hat{P}_i u_n = \sum_{m=1}^{2} D_{mn}^{\Gamma_3}(\hat{P}_i) u_m, \quad n = 1,2 \quad , \tag{17}$$

όπου $D_{mn}^{\Gamma_3}(\hat{P}_i)$ είναι τα στοιχεία του πίνακα της αναπαράστασης Γ_3 για το μετασχηματισμό συμμετρίας $\hat{P}_i$. Εύκολα αποδεικνύεται ότι ένα σύνολο τετραγωνικών πινάκων, όπως ορίζεται από την Εξ.(17), αποτελεί πράγματι αναπαράσταση της ομάδας. Αν είχαμε τρισδιάστατη μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση, θα υπήρχαν τρεις συναρτήσεις βάσης και οι δείκτες m, n στην Εξ.(17) θα έτρεχαν από 1 έως 3. Οι μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις της ομάδας C_{3v}, χρησιμοποιώντας τις συναρτήσεις βάσης: 1, $\sin(3\varphi)$, $\exp(i\varphi)$, $\exp(-i\varphi)$ συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα

	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6
$D_{11}^{\Gamma_1}$	1	1	1	1	1	1
$D_{11}^{\Gamma_2}$	1	1	1	-1	-1	-1
$D_{11}^{\Gamma_3}$	1	w	w^2	0	0	0
$D_{21}^{\Gamma_3}$	0	0	0	1	w^2	w
$D_{12}^{\Gamma_3}$	0	0	0	1	w	w^2
$D_{22}^{\Gamma_3}$	1	w^2	w	0	0	0

Πίνακας 2. *Πίνακας μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων της ομάδας* C_{3v}

Παρατηρούμε ότι οι πίνακες μετασχηματισμού **D** είναι μοναδιακοί: $\mathbf{D}^{-1}=\mathbf{D}^{\dagger}$. Σημειώνουμε επίσης ότι η μονοδιάστατη αναπαράσταση Γ_1, που αναπαρίσταται με τη μονάδα για κάθε στοιχείο της ομάδας, είναι μια μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση για κάθε ομάδα. Μολονότι αυτή, η λεγόμενη και *ταυτοτική αναπαράσταση*, είναι από μαθηματικής απόψεως τετριμμένη, η ύπαρξή της αποδεικνύεται χρήσιμη σε πολλά φυσικά προβλήματα.

Μπορεί όμως κανείς εύλογα να θέσει το ερώτημα: υπάρχουν και άλλες μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις της ομάδας C_{3v} εκτός από αυτές που βρήκαμε; Η απάντηση είναι ότι κάθε άλλη μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση που μπορεί κανείς να σκεφτεί θα είναι ισοδύναμη με μια από τις τρεις που περιγράψαμε ήδη. Θα μπορούσε για παράδειγμα κάποιος να έπαιρνε την $\cos(3n\varphi)$ ως συνάρτηση βάσης για την αναπαράσταση Γ_1. Η επιλογή αυτή θα μας οδηγούσε στα ίδια ακριβώς στοιχεία πίνακα με αυτά που έχουμε ήδη βρει. Το ίδιο αποτέλεσμα θα παίρναμε επίσης αν χρησιμοποιούσαμε την $\sin(3n\varphi)$ αντί της $\sin(3\varphi)$ ως συνάρτηση βάσης της Γ_2. Όσον αφορά τώρα στη δισδιάστατη αναπαράσταση, πρέπει να είναι κανείς προσεκτικός στο πώς θα ορίσει την ισοδυναμία αναπαραστάσεων. Πράγματι, επειδή αναπαραστάσεις που συνδέονται αμοιβαία με μετασχηματισμούς ομοιότητας είναι ισοδύναμες, υπάρχει σε σημαντικό βαθμό μια αυθαιρεσία ως προς την επιλογή της μορφής των πινάκων. Παρόλα αυτά, υπάρχει κάποιο μέγεθος που παραμένει αναλλοίωτο σε μετασχηματισμούς ομοιότητας και επομένως προσφέρεται ως ιδανιικός τρόπος να χαρακτηρίσουμε μια αναπαράσταση. Το μέγεθος αυτό λέγεται *χαρακτήρας* της αναπαράστασης και για κάθε d_λ-διάστατη αναπαράσταση Γ_λ μιας ομάδας ορίζεται ως το ίχνος του πίνακα $\mathbf{D}^{\Gamma_\lambda}(\hat{P}_i)$

$$\chi(\hat{P}_i) \equiv \sum_{m=1}^{d_\lambda} D_{mm}^{\Gamma_\lambda}(\hat{P}_i)\,, \tag{18}$$

για κάθε στοιχείο $\hat{P}_i$ της ομάδας. Το αναλλοίωτο των χαρακτήρων οφείλεται στο απλό αποτέλεσμα της άλγεβρας πινάκων ότι το ίχνος ενός πίνακα παραμένει το ίδιο αν κάνουμε ένα μετασχηματισμό ομοιότητας. Προκύπτει επομένως άμεσα ότι ισοδύναμες αναπαραστάσεις έχουν τους ίδιους χαρακτήρες. Ισχύει επίσης και το αντίστροφο, οπότε έχουμε ένα απλό κριτήριο ισοδυναμίας αναπαραστάσεων.

Ένα άλλο απλό αποτέλεσμα συνάγεται απευθείας από τον ορισμό: Η διάσταση μιας αναπαράστασης ισούται με το χαρακτήρα για το ουδέτερο στοιχείο της ομάδας, μια και το ουδέτερο στοιχείο αναπαρίσταται από ένα μοναδιαίο πίνακα.

3. Συζυγή στοιχεία και κλάσεις

Είναι σημαντικό να γνωρίζει κανείς πόσες διαφορετικές (μη ισοδύναμες) μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις έχει μια ομάδα. Πώς μπορεί δηλαδή για παράδειγμα να είναι σίγουρος ότι η ομάδα C_{3v} έχει μόνον τις τρεις μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις που περιγράψαμε; Η απάντηση σ' αυτό το ερώτημα δίνεται από ένα βασικό θεώρημα της θεωρίας ομάδων.

Θεώρημα Α: Ο αριθμός των διαφορετικών (μη ισοδύναμων) μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων μιας πεπερασμένης ομάδας ισούται με των αριθμό των κλάσεων.

Για να εξηγήσουμε τι είναι οι *κλάσεις* μιας ομάδας, πρέπει να εισαγάγουμε την έννοια της *συζυγίας* δυο στοιχείων. Δύο στοιχεία $\hat{P}_i, \hat{P}_j$ μιας ομάδας λέγονται συζυγή, αν υπάρχει στοιχείο $\hat{P}_k$ της ομάδας, τέτοιο ώστε

$$\hat{P}_k \hat{P}_i \hat{P}_k^{-1} = \hat{P}_j \ . \tag{19}$$

Αν το $\hat{P}_i$ είναι συζυγές του $\hat{P}_j$, τότε προφανώς και το $\hat{P}_j$ είναι συζυγές του $\hat{P}_i$, διότι $\hat{P}_i = \hat{P}_k^{-1} \hat{P}_j \hat{P}_k$. Είναι επίσης εύκολο να δείξει κανείς ότι τα προς τρίτο συζυγή είναι και μεταξύ τους συζυγή.

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι μπορούμε να κατατάξουμε τα στοιχεία μιας ομάδας σε σύνολα, έτσι ώστε τα στοιχεία κάθε τέτοιου συνόλου να είναι συζυγή μεταξύ τους και να μην υπάρχουν συζυγή στοιχεία που να ανήκουν σε διαφορετικά σύνολα. Τέτοια σύνολα ονομάζονται *κλάσεις συζυγίας* ή απλά *κλάσεις* μιας ομάδας. Μια κλάση μπορεί να κατασκευαστεί από κάθε στοιχείο $\hat{P}_i$ φτιάχνοντας όλα τα στοιχεία της μορφής $\hat{P}_k \hat{P}_i \hat{P}_k^{-1}$ για κάθε στοιχείο $\hat{P}_k$ της ομάδας. Εφόσον $\hat{E} \hat{P}_i \hat{E}^{-1} = \hat{P}_i$, το $\hat{P}_i$ από μόνο του είναι στοιχείο της κλάσης. Το ταυτοτικό στοιχείο αποτελεί μια κλάση από μόνο του, εφόσον για κάθε στοιχείο $\hat{P}_k$ της ομάδας $\hat{P}_k \hat{E} \hat{P}_k^{-1} = \hat{E}$. Εφαρμόζουμε λοιπόν την παραπάνω διαδικασία για να διακρίνουμε τις κλάσεις της σημειακής ομάδας C_{3v}. Με τη βοήθεια του πίνακα πολλαπλασιασμού (1) έχουμε

$$\hat{P}_1^{-1}\hat{P}_2\hat{P}_1 = \hat{P}_2,\ \hat{P}_2^{-1}\hat{P}_2\hat{P}_2 = \hat{P}_2,\ \hat{P}_3^{-1}\hat{P}_2\hat{P}_3 = \hat{P}_2,\ \hat{P}_4^{-1}\hat{P}_2\hat{P}_4 = \hat{P}_3,\ \hat{P}_5^{-1}\hat{P}_2\hat{P}_5 = \hat{P}_3,\ \hat{P}_6^{-1}\hat{P}_2\hat{P}_6 = \hat{P}_3$$
$$\hat{P}_1^{-1}\hat{P}_4\hat{P}_1 = \hat{P}_4,\ \hat{P}_2^{-1}\hat{P}_4\hat{P}_2 = \hat{P}_6,\ \hat{P}_3^{-1}\hat{P}_4\hat{P}_3 = \hat{P}_5,\ \hat{P}_4^{-1}\hat{P}_4\hat{P}_4 = \hat{P}_4,\ \hat{P}_5^{-1}\hat{P}_4\hat{P}_5 = \hat{P}_6,\ \hat{P}_6^{-1}\hat{P}_4\hat{P}_6 = \hat{P}_5\ . \tag{20}$$

Επομένως, βρίσκουμε συνολικά τρεις κλάσεις: $\{\hat{P}_1\},\{\hat{P}_2,\hat{P}_3\},\{\hat{P}_4,\hat{P}_5,\hat{P}_6\}$, γεγονός που επαληθεύει ότι πράγματι ο αριθμός των μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων της ομάδας ισούται με τον αριθμό των κλάσεων.

Σε μια αβελιανή ομάδα κάθε στοιχείο αποτελεί και μια κλάση. Το πόρισμα αυτό έπεται απευθείας αν εκμεταλλευθούμε την αντιμεταθετικότητα των στοιχείων μιας αβελιανής ομάδας.

Οι χαρακτήρες μιας αναπαράστασης για τα στοιχεία της ομάδας που ανήκουν στην ίδια κλάση είναι όλοι ίσοι. Αυτό προκύπτει απλά από τον ορισμό της κλάσης. Πράγματι όπως είπαμε, δυο στοιχεία $\hat{P}_i$, $\hat{P}_j$ μιας ομάδας ανήκουν στη ίδια κλάση αν υπάρχει στοιχείο $\hat{P}_k$ της ομάδας, τέτοιο ώστε $\hat{P}_k\hat{P}_i\hat{P}_k^{-1} = \hat{P}_j$. Επομένως $\mathbf{D}(\hat{P}_j) = \mathbf{D}(\hat{P}_k)\mathbf{D}(\hat{P}_i)\mathbf{D}^{-1}(\hat{P}_k)$ και $\chi(\hat{P}_j) = \chi(\hat{P}_i)$. Είναι συχνά αρκετό να γνωρίζουμε μόνο τους χαρακτήρες και όχι την πλήρη μορφή των πινάκων των αναπαραστάσεων. Έτσι λοιπόν, στον παρακάτω πίνακα παραθέτουμε τον πίνακα των χαρακτήρων της σημειακής ομάδας C_{3v}.

	P_1	P_2,P_3	P_4,P_5,P_6
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

Πίνακας 3. *Πίνακας χαρακτήρων της σημειακής ομάδας* C_{3v}.

Ένα άλλο πολύ χρήσιμο θεώρημα της θεωρίας ομάδων είναι το εξής

Θεώρημα Β: Το άθροισμα των τετραγώνων των διαστάσεων των μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων μιας πεπερασμένης ομάδας ισούται με την τάξη της ομάδας.

Σύμφωνα με το θεώρημα αυτό, συμπεραίνουμε ότι η ομάδα C_{3v} πρέπει να έχει μια δισδιάστατη και δυο μονοδιάστατες μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις, όπως πράγματι συμβαίνει. Επίσης, ως πόρισμα του θεωρήματος, προκύπτει ότι όλες οι μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις μιας αβελιανής ομάδας είναι μονοδιάστατες.

4. Ορθογωνιότητα μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων

Στο σημείο αυτό θα παραθέσουμε χωρίς απόδειξη ένα από τα βασικότερα θεωρήματα της θεωρίας ομάδων, γνωστό ως *θεώρημα μεγάλης ορθογωνιότητας*.

Θεώρημα Μεγάλης Ορθογωνιότητας: Έστω οι πίνακες $\mathbf{D}^{\Gamma_\lambda}, \mathbf{D}^{\Gamma_{\lambda'}}$ που αναπαριστούν δυο μοναδιακές μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις μιας ομάδας G τάξης g, μη ισοδύναμες όταν $\lambda \neq \lambda'$ και ίδιες όταν $\lambda = \lambda'$, διαστάσεων $d_\lambda, d_{\lambda'}$, αντίστοιχα. Τότε ισχύει

$$\sum_{\hat{P}\in G} D_{mn}^{\Gamma_\lambda *}(\hat{P}) D_{m'n'}^{\Gamma_{\lambda'}}(\hat{P}) = \frac{g}{d_\lambda}\delta_{\lambda\lambda'}\delta_{mm'}\delta_{nn'} \; . \tag{21}$$

Θεωρώντας $m = n$, $m' = n'$ και αθροίζοντας ως προς n και n', καταλήγουμε στη σχέση ορθογωνιότητας για χαρακτήρες

$$\sum_{\hat{P}\in G} \chi^{\Gamma_\lambda *}(\hat{P}) \chi^{\Gamma_{\lambda'}}(\hat{P}) = g\delta_{\lambda\lambda'} \; . \tag{22}$$

Η σχέση αυτή θα μας φανεί χρήσιμη για να υπολογίσουμε πόσες φορές p_λ υπεισέρχεται μια μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_λ στην αναγωγή μιας αναγωγίσιμης αναπαράστασης Γ. Συμβολικά

$$\Gamma = p_1\Gamma_1 \oplus p_2\Gamma_2 \oplus \ldots \tag{23}$$

Από τη μορφή (10) των πινάκων της αναπαράστασης Γ, συμπεραίνουμε ότι

$$\chi^{\Gamma}(\hat{P}) = \sum_{\lambda'} p_{\lambda'} \chi^{\Gamma_{\lambda'}}(\hat{P}), \quad \forall \hat{P} \in G\,. \tag{24}$$

Πολλαπλασιάζοντας και τα δυο μέλη με $\chi^{\Gamma_\lambda}{}^*(\hat{P})$ και αθροίζοντας σ' όλα τα στοιχεία της ομάδας, εκμεταλλευόμενοι την Εξ.(22) παίρνουμε

$$p_\lambda = \frac{1}{g} \sum_{\hat{P} \in G} \chi^{\Gamma}(\hat{P}) \chi^{\Gamma_\lambda *}(\hat{P})\,. \tag{25}$$

Εξ' άλλου, χρησιμοποιώντας την Εξ.(24) έχουμε

$$\frac{1}{g} \sum_{\hat{P} \in G} \left| \chi^{\Gamma}(\hat{P}) \right|^2 = \frac{1}{g} \sum_{\hat{P} \in G} \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} p_\lambda p_{\lambda'} \chi^{\Gamma_\lambda *}(\hat{P}) \chi^{\Gamma_{\lambda'}}(\hat{P}) = \sum_{\lambda} p_\lambda^2 \tag{26}$$

βάσει της Εξ.(22). Είναι όμως προφανές ότι μια αναπαράσταση Γ είναι μη αναγωγίσιμη τότε και μόνον τότε αν $\sum_\lambda p_\lambda^2 = 1$. Επομένως, αναγκαία και ικανή συνθήκη για να είναι μια αναπαράσταση Γ μη αναγωγίσιμη είναι

$$\frac{1}{g} \sum_{\hat{P} \in G} \left| \chi^{\Gamma}(\hat{P}) \right|^2 = 1\,. \tag{27}$$

5. Προβολικοί τελεστές

Αποδεικνύεται ότι κάθε συνάρτηση $\Psi(\mathbf{r})$ του χώρου Hilbert μπορεί να γραφεί ως γραμμικός συνδυασμός συναρτήσεων βάσης των μοναδιακών μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων μιας σημειακής ομάδας

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda'} \sum_{n'=1}^{d_{\lambda'}} \sum_{p} A_{\lambda' n' p} \varphi_{\lambda' n' p}(\mathbf{r})\,. \tag{28}$$

Οι συναρτήσεις $\varphi_{\lambda' n' p}(\mathbf{r})$ είναι κανονικοποιημένες συναρτήσεις βάσης, που μετασχηματίζονται όπως η n'-οστή γραμμή (στήλη) της $d_{\lambda'}$-διάστατης μη αναγωγίσιμης αναπαράστασης $\Gamma_{\lambda'}$ της ομάδας. Τόσο οι συναρτήσεις βάσης όσο και οι συντελεστές του αναπτύγματος (28) εξαρτώνται από την $\Psi(\mathbf{r})$, και ορισμένοι από τους συντελεστές μπορεί να είναι μηδέν. Οι $\varphi_{\lambda' n' p}(\mathbf{r})$ προφανώς δεν είναι κάποιες συγκεκριμένες συναρτήσεις βάσης, διότι αυτό θα σήμαινε ότι μπορούμε να εκφράσουμε την κάθε συνάρτηση του απειροδιάστατου χώρου Hilbert σε μια πεπερασμένη βάση συναρτήσεων. Μπορούμε να έχουμε πολλές συναρτήσεις βάσης που υπεισέρχονται για μια συγκεκριμένη μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση, γιαυτό άλλωστε και υπάρχει ο δείκτης p που τις απαριθμεί.

Είναι επομένως χρήσιμο να ξέρουμε πώς να προβάλουμε μια οποιαδήποτε συνάρτηση σε μια μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση μιας ομάδας. Αυτό γίνεται με μεθοδικό τρόπο χρησιμοποιώντας τον προβολικό τελεστή

$$\hat{\mathcal{P}}_{mn}^{\Gamma_\lambda} = \frac{d_\lambda}{g} \sum_{\hat{P} \in G} D_{mn}^{\Gamma_\lambda *}(\hat{P}) \hat{P} . \tag{29}$$

Πράγματι, αν ο προβολικός τελεστής δράσει σε μια οποιαδήποτε συνάρτηση, που εν γένει δίνεται από την έκφραση (28), παίρνουμε συναρτήσεις που μετασχηματίζονται σύμφωνα με τη μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_λ της ομάδας

$$\hat{\mathcal{P}}_{mn}^{\Gamma_\lambda} \Psi(\mathbf{r}) = \sum_{p} A_{\lambda n p} \varphi_{\lambda m p}(\mathbf{r}) .$$

Σε πολλές περιπτώσεις είναι αρκετό να χρησιμοποιούμε τον προβολικό τελεστή χαρακτήρων

$$\hat{\mathcal{P}}^{\Gamma_\lambda} = \frac{d_\lambda}{g} \sum_{\hat{P} \in G} \chi^{\Gamma_\lambda *}(\hat{P}) \hat{P} . \tag{30}$$

6. Επίλυση της εξίσωσης Schrödinger

Ας εξετάσουμε τώρα τις συνέπειες της θεωρίας ομάδων στις ενεργειακές καταστάσεις των ηλεκτρονίων του μορίου της αμμωνίας. Θα υποθέσουμε ότι το καθένα από τα δέκα ηλεκτρόνια του μορίου βλέπει ένα μέσο δυναμικό πεδίο, το οποίο έχει τη συμμετρία του μορίου, και θα ξεχάσουμε προς το παρόν αλληλεπιδράσεις που εξαρτώνται από το σπιν του ηλεκτρονίου. Έτσι, η Χαμιλτονιανή του συστήματος

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial}{\partial\rho}\right)+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right\}+V(\rho,\varphi,z) \tag{31}$$

είναι προφανώς αναλλοίωτη υπό τους μετασχηματισμούς συμμετρίας της σημειακής ομάδας C_{3v}. Συνεπώς αντιμετατίθεται με όλους τους τελεστές συμμετρίας της ομάδας

$$\hat{P}_i\hat{H} = \hat{H}\hat{P}_i \Rightarrow \hat{P}_i\hat{H}\hat{P}_i^{-1} = \hat{H} \; . \tag{32}$$

Αναλύοντας τις ιδιοσυναρτήσεις $|\xi\rangle$ της εξίσωσης Schrödinger

$$\left(\hat{H}-E\right)|\xi\rangle = 0 \tag{33}$$

σε βάση συναρτήσεων $|\lambda np\rangle$ που μετασχηματίζονται όπως η n-οστή γραμμή (στήλη) της μη αναγωγίσιμης αναπαράστασης Γ_λ της ομάδας C_{3v} έχουμε

$$|\xi\rangle = \sum_{\lambda,n,p} A^{\xi}_{\lambda np}|\lambda np\rangle \; . \tag{34}$$

Ο δείκτης p χαρακτηρίζει διαφορετικά σύνολα συναρτήσεων βάσης της ίδιας μη αναγωγίσιμης αναπαράστασης που, ενδεχομένως, υπεισέρχονται στην αναγωγή (34). Από τις Εξ.(33) και (34) παίρνουμε

$$\sum_{\lambda,n,p} A^{\xi}_{\lambda np}\left(\hat{H}-E\right)|\lambda np\rangle = 0 \Rightarrow \sum_{\lambda,n,p} A^{\xi}_{\lambda np}\langle\lambda' n' p'|\left(\hat{H}-E\right)|\lambda np\rangle = 0, \quad \forall \lambda', n', p' \tag{35}$$

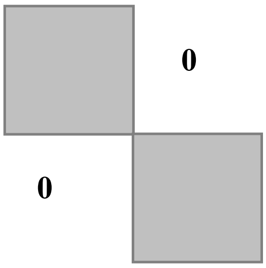
Καταλήγουμε δηλαδή σ' ένα σύστημα ομογενών γραμμικών εξισώσεων με χαρακτηριστικό πίνακα

$$\hat{h}_{\lambda' n' p';\lambda np} = \langle\lambda' n' p'|\hat{H}-E|\lambda np\rangle \; . \tag{36}$$

Ο πίνακας όμως αυτός είναι διαγώνιος κατά τμήματα, γεγονός που διευκολύνει σημαντικά την υπολογιστική προσπάθεια. Πράγματι, η Εξ.(36) γράφεται $\hat{h}_{\lambda' n' p';\lambda n p} = \langle \lambda' n' p' | \hat{P}_i^{-1} \hat{P}_i \left(\hat{H} - E \right) \hat{P}_i^{-1} \hat{P}_i | \lambda n p \rangle$ και, λόγω της Εξ.(32), έχουμε

$$\begin{aligned} \hat{h}_{\lambda' n' p';\lambda n p} &= \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{6} \langle \lambda' n' p' | \hat{P}_i^{-1} \left(\hat{H} - E \right) \hat{P}_i | \lambda n p \rangle = \frac{1}{6} \sum_{m,m'} \sum_{i=1}^{6} D_{m'n'}^{\Gamma_{\lambda'}*}(\hat{P}_i) D_{mn}^{\Gamma_\lambda}(\hat{P}_i) \hat{h}_{\lambda' m' p';\lambda m p} \\ &= \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{nn'} \left(\frac{1}{d_\lambda} \sum_m \hat{h}_{\lambda m p';\lambda m p} \right). \end{aligned} \tag{37}$$

Δηλαδή μη μηδενικά στοιχεία πίνακα έχουμε μόνο για την ίδια γραμμή $n-n$ της ίδιας αναπαράστασης $\lambda-\lambda$ και επί πλέον αυτά είναι ανεξάρτητα του n. Έστω π.χ. ότι η μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_λ υπεισέρχεται p_λ φορές και είναι δισδιάστατη. Το τμήμα του πίνακα που αντιστοιχεί σ' αυτήν την αναπαράσταση θα έχει τη μορφή



όπου οι δυο σκιασμένοι υποπίνακες είναι πανομοιότυποι, διαστάσεων $p_\lambda \times p_\lambda$. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι οι ιδιοτιμές της Χαμιλτονιανής θα είναι μη εκφυλισμένες, ή διπλά εκφυλισμένες αν ανήκουν στη μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_3. Το σπιν βεβαίως, αν ληφθεί υπόψη, θα διπλασιάσει τον εκφυλισμό των καταστάσεων. Εκτός από αυτούς τους εκφυλισμούς που υπάρχουν λόγω συμμετρίας, είναι δυνατόν να υπάρχουν επί πλέον και *συμπτωματικοί εκφυλισμοί*. Μπορούμε τελικά να ταξινομήσουμε τις ενεργειακές στάθμες τύπου $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ κατά αύξουσα τάξη

$1\Gamma_1, 2\Gamma_1, 3\Gamma_1,...$
$1\Gamma_2, 2\Gamma_2, 3\Gamma_2,...$
$1\Gamma_3, 2\Gamma_3, 3\Gamma_3,...$

Η γνώση της συμμετρίας των κυματοσυναρτήσεων διευκολύνει σημαντικά την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger και η κατανόηση των ιδιοτήτων πολυατομικών μορίων βασίζεται κατά μεγάλο βαθμό στην εκμετάλλευση της συμμετρίας.

7. Ευθύ γινόμενο αναπαραστάσεων

Έστω $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_{d_\lambda}$ και $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_{d_{\lambda'}}$ συναρτήσεις βάσης των μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων Γ_λ και $\Gamma_{\lambda'}$ μιας σημειακής ομάδας, διαστάσεων d_λ και $d_{\lambda'}$, αντίστοιχα. Τα γινόμενα $\varphi_n \psi_{n'}$, συνολικά $d_\lambda d_{\lambda'}$ το πλήθος, μετασχηματίζονται υπό τους μετασχηματισμούς συμμετρίας της ομάδας ως εξής

$$\begin{aligned} \hat{P}[\varphi_n(\mathbf{r})\psi_{n'}(\mathbf{r})] &= \varphi_n(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{r})\psi_{n'}(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{r}) = \left[\hat{P}\varphi_n(\mathbf{r})\right]\left[\hat{P}\psi_{n'}(\mathbf{r})\right] \\ &= \sum_{m,m'} D_{mn}^{\Gamma_\lambda}(\hat{P}) D_{m'n'}^{\Gamma_{\lambda'}}(\hat{P}) \varphi_m(\mathbf{r})\psi_{m'}(\mathbf{r}) \quad . \end{aligned} \tag{38}$$

Ορίζοντας νέες συναρτήσεις βάσεις $u_{nn'}(\mathbf{r}) = \varphi_n(\mathbf{r})\psi_{n'}(\mathbf{r})$, τις οποίες απαριθμούμε με το σύνθετο δείκτη $nn' \equiv (n-1)d_{\lambda'} + n'$, η Εξ.(38) γράφεται

$$\hat{P}u_{nn'}(\mathbf{r}) = \sum_{mm'} D_{mm';nn'}^{\Gamma_\lambda \otimes \Gamma_{\lambda'}}(\hat{P}) u_{mm'}(\mathbf{r}) \quad . \tag{39}$$

$\mathbf{D}^{\Gamma_\lambda \otimes \Gamma_{\lambda'}}(\hat{P}) \equiv \mathbf{D}^{\Gamma_\lambda}(\hat{P}) \otimes \mathbf{D}^{\Gamma_{\lambda'}}(\hat{P})$ είναι το ευθύ γινόμενο των πινάκων των μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων Γ_λ και $\Gamma_{\lambda'}$, τα στοιχεία του οποίου ορίζονται, με τη βοήθεια των σύνθετων δεικτών mm', nn' που εισαγάγαμε πιο πάνω, ως εξής: $D_{mm';nn'}^{\Gamma_\lambda \otimes \Gamma_{\lambda'}}(\hat{P}) = D_{mn}^{\Gamma_\lambda}(\hat{P}) D_{m'n'}^{\Gamma_{\lambda'}}(\hat{P})$. Για παράδειγμα, αν έχουμε τους πίνακες

$$\mathbf{D}^{\Gamma_\lambda} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}^{\Gamma_{\lambda'}} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix}$$

το ευθύ τους γινόμενο είναι

$$\mathbf{D}^{\Gamma_\lambda \otimes \Gamma_{\lambda'}} = \mathbf{D}^{\Gamma_\lambda} \otimes \mathbf{D}^{\Gamma_{\lambda'}} = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{11}b_{13} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} & a_{12}b_{13} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{11}b_{23} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} & a_{12}b_{23} \\ a_{11}b_{31} & a_{11}b_{32} & a_{11}b_{33} & a_{12}b_{31} & a_{12}b_{32} & a_{12}b_{33} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{21}b_{13} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} & a_{22}b_{13} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{21}b_{23} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} & a_{22}b_{23} \\ a_{21}b_{31} & a_{21}b_{32} & a_{21}b_{33} & a_{22}b_{31} & a_{22}b_{32} & a_{22}b_{33} \end{pmatrix}.$$

Πράγματι, το στοιχείο π.χ. της τέταρτης γραμμής και πέμπτης στήλης του πίνακα αυτού ($a_{22}b_{12} : m = 2, n = 2, m' = 1, n' = 2$) προκύπτει από το σύνθετο δείκτη που ορίσαμε: $mm' = (2-1)\times 3 + 1 = 4, nn' = (2-1)\times 3 + 2 = 5$.

Με βάση τα παραπάνω, μπορεί κανείς να δείξει εύκολα ότι οι πίνακες $\mathbf{D}^{\Gamma_\lambda \otimes \Gamma_{\lambda'}}(\hat{P})$ συνιστούν μια αναπαράσταση της ομάδας, εν γένει αναγωγίσιμη, διάστασης $d_\lambda d_{\lambda'}$ και το σύνολο των συναρτήσεων $u_{nn'}(\mathbf{r}) \equiv \varphi_n(\mathbf{r})\psi_{n'}(\mathbf{r})$ είναι μια βάση αυτής της αναπαράστασης, που ονομάζεται *αναπαράσταση ευθέως γινομένου*. Προφανώς, οι χαρακτήρες της αναπαράστασης ευθέως γινομένου είναι

$$\chi^{\Gamma_\lambda \otimes \Gamma_{\lambda'}}(\hat{P}) = \sum_{mm'} D^{\Gamma_\lambda \otimes \Gamma_{\lambda'}}_{mm';mm'}(\hat{P}) = \sum_{m} D^{\Gamma_\lambda}_{mm}(\hat{P}) \sum_{m'} D^{\Gamma_{\lambda'}}_{m'm'}(\hat{P}) = \chi^{\Gamma_\lambda}(\hat{P})\chi^{\Gamma_{\lambda'}}(\hat{P}). \qquad (40)$$

8. Κανόνες επιλογής

Όταν υπολογίζει κανείς διάφορα στοιχεία πίνακα τελεστών στην κβαντική μηχανική, συμβαίνει πολλά από αυτά να είναι μηδέν για λόγους συμμετρίας. Η θεωρία ομάδων μας βοηθάει να δούμε αν κάποιο στοιχείο πίνακα μηδενίζεται λόγω συμμετρίας ή όχι.

Στο προηγούμενο εδάφιο ουσιαστικά αντιμετωπίσαμε μια ειδική περίπτωση αυτού του προβλήματος. Είχαμε να υπολογίσουμε στοιχεία πίνακα ενός τελεστή (της χαμιλτονιανής) που είναι αναλλοίωτος υπό τους μετασχηματισμούς της ομάδας συμμετρίας. Αποδείξαμε δε ότι στην περίπτωση αυτή τα στοιχεία πίνακα $\hat{H}_{\lambda'n'p';\lambda np} = \langle \lambda'n'p' | \hat{H} | \lambda np \rangle$ είναι μη μηδενικά μόνον όταν $\lambda' = \lambda$ και $n' = n$, και ότι είναι ανεξάρτητα του n.

Πολλές φορές όμως χρειάζεται να υπολογίσουμε στοιχεία πίνακα τελεστών που δε μένουν αναλλοίωτοι υπό τους μετασχηματισμούς της ομάδας συμμετρίας. Είναι χρήσιμο να αναφερθούμε σε μια κατηγορία τέτοιων τελεστών, τους *μη αναγωγίσιμους τανυστικούς τελεστές* $\hat{T}_n^{\Gamma_\lambda}$, που μετασχηματίζονται σύμφωνα με κάποια συγκεκριμένη μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση της ομάδας συμμετρίας. Δηλαδή

$$\hat{P}\hat{T}_n^{\Gamma_\lambda}\hat{P}^{-1} = \sum_m D_{mn}^{\Gamma_\lambda}(\hat{P})\hat{T}_m^{\Gamma_\lambda} \ . \tag{41}$$

Για παράδειγμα στη σημειακή ομάδα C_{3v}, οι συνιστώσες των τελεστών της θέσης και της ορμής είναι μη αναγωγίσιμοι τανυστικοί τελεστές. Η συνιστώσα των τελεστών αυτών κατά τον άξονα z μετασχηματίζονται σύμφωνα με τη μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_1 και οι συνιστώσες τους κατά τους άξονες x, y μετασχηματίζονται σύμφωνα με τη Γ_3.

Εξετάζουμε αν ένα στοιχείο πίνακα $\langle \lambda''n'' | \hat{T}_n^{\Gamma_\lambda} | \lambda'n' \rangle$ μηδενίζεται λόγω συμμετρίας, με τον ακόλουθο τρόπο: Από την Εξ.(41) προκύπτει άμεσα ότι οι συναρτήσεις $\hat{T}_n^{\Gamma_\lambda} | \lambda'n' \rangle$ μετασχηματίζονται σύμφωνα με το ευθύ γινόμενο των αναπαραστάσεων $\Gamma_\lambda \otimes \Gamma_{\lambda'}$, που εν γένει είναι μια αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ. Για να μη μηδενίζεται το πιο πάνω στοιχείο πίνακα λόγω συμμετρίας, πρέπει στην αναγωγή της Γ σε μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις να περιέχεται η $\Gamma_{\lambda''}$.

Ας εξετάσουμε για παράδειγμα τους κανόνες επιλογής που διέπουν τη διαδικασία απορρόφησης φωτός από ένα άτομο σ' ένα πεδίο συμμετρίας C_{3v}. Η αλληλεπίδραση έχει μορφή $\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$, όπου $\boldsymbol{\varepsilon}$ είναι το διάνυσμα πόλωσης του ηλεκτρικού πεδίου. Θεωρούμε πόλωση κατά τη διεύθυνση z, οπότε η οπτική μετάβαση προσδιορίζεται από το $\hat{p}_z$, την αρχική κατάσταση, συμμετρίας Γ_i, και την τελική κατάσταση, συμμετρίας Γ_f. Εφόσον ο τανυστικός τελεστής $\hat{p}_z$ μετασχηματίζεται σύμφωνα με τη μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_1 και $\Gamma_1 \otimes \Gamma_i = \Gamma_i$, θα επιτρέπονται οπτικές μεταβάσεις μόνο μεταξύ καταστάσεων της ίδιας συμμετρίας.

9. Η συνεχής ομάδα στροφών σε τρεις διαστάσεις

Η συνεχής ομάδα των αμιγών στροφών στον τρισδιάστατο χώρο $SO(3)$ είναι θεμελιώδους σημασίας σε πολλά φυσικά προβλήματα. Πολλά φυσικά συστήματα έχουν την $SO(3)$ ως ομάδα συμμετρίας, γεγονός που συνδέεται με τη διατήρηση της τροχιακής στροφορμής. Η $SO(3)$ έχει μια απειρία $j = 0, 1/2, 1, 3/2, ...$ μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων, που η διάσταση της καθεμιάς είναι $2j+1$. Στην περίπτωση που το j είναι ακέραιος ℓ, οι $2\ell+1$ συναρτήσεις βάσεως της ℓ-στης μη αναγωγίσιμης αναπαράστασης είναι οι σφαιρικές αρμονικές $Y_{\ell m}(\vartheta,\varphi),\quad -\ell \le m \le \ell$.

Ας προσπαθήσουμε να ταξινομήσουμε τις κλάσεις της $SO(3)$. Έστω δυο στοιχεία της, $\hat{P}_{\mathbf{u}\alpha}$ και $\hat{P}_{\mathbf{v}\alpha}$ που είναι στροφές κατά την ίδια γωνία α γύρω από δύο διαφορετικούς άξονες $\mathbf{u}$ και $\mathbf{v}$ με φορά αντίθετη των δεικτών του ρολογιού. Θεωρούμε τη στροφή $\hat{P}_{\mathbf{w}\beta}$ που μετασχηματίζει τον άξονα $\mathbf{u}$ στον άξονα $\mathbf{v}$. Τότε προφανώς τα στοιχεία $\hat{P}_{\mathbf{u}\alpha}$ και $\hat{P}_{\mathbf{v}\alpha}$ συνδέονται μ' έναν μετασχηματισμό ομοιότητας

$$\hat{P}_{\mathbf{u}\alpha} = \hat{P}_{\mathbf{w}\beta}^{-1} \hat{P}_{\mathbf{v}\alpha} \hat{P}_{\mathbf{w}\beta} \,. \tag{42}$$

Καταλήγουμε δηλαδή στο σημαντικό συμπέρασμα ότι οι στροφές κατά μια ορισμένη γωνία γύρω από οποιονδήποτε άξονα αποτελούν μια κλάση. Επομένως, για κάθε μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση οι χαρακτήρες για τα στοιχεία της $SO(3)$ εξαρτώνται μόνον από τη γωνία και όχι από τον άξονα στροφής. Έτσι δεν είναι αναγκαίο να θεωρεί κανείς τις πολύπλοκες ιδιότητες μετασχηματισμού των σφαιρικών αρμονικών για όλες τις στροφές. Μπορεί κάλλιστα να θεωρήσει ότι η στροφή γίνεται γύρω από τον άξονα z. Είναι όμως γνωστό ότι μια στροφή $\hat{P}_{z\alpha}$ μετασχηματίζει τις σφαιρικές αρμονικές ως εξής

$$\hat{P}_{z\alpha} Y_{\ell m}(\vartheta,\varphi) = Y_{\ell m}(\vartheta,\varphi-\alpha) = \exp(-im\alpha) Y_{\ell m}(\vartheta,\varphi) \,. \tag{43}$$

Δηλαδή ο πίνακας που παριστάνει τη στροφή $\hat{P}_{z\alpha}$ στη βάση των σφαιρικών αρμονικών είναι ο διαγώνιος πίνακας

$$D^{\ell}_{mm'}(\hat{P}_{z\alpha}) = \exp(-im\alpha)\delta_{mm'}, \quad -\ell \le m \le \ell \tag{44}$$

διότι $\hat{P}_{z\alpha} Y_{\ell m}(\vartheta,\varphi) = \sum_{m'} D^{\ell}_{m'm}(\hat{P}_{z\alpha}) Y_{\ell m'}(\vartheta,\varphi) = \exp(-im\alpha) Y_{\ell m}(\vartheta,\varphi)$. Ο χαρακτήρας της μη αναγωγίσιμης αναπαράστασης ℓ είναι

$$\chi^{\ell}(\hat{P}_{\alpha}) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} \exp(-im\alpha) = \frac{\sin\left[(\ell+1/2)\alpha\right]}{\sin(\alpha/2)}. \tag{45}$$

Μέχρι τώρα θεωρήσαμε την $SO(3)$, η οποία συνίσταται μόνον από τις αμιγείς στροφές (η ορίζουσα των αντιστοίχων πινάκων στροφής ισούται με +1). Αν συμπεριλάβουμε και το μετασχηματισμό αντιστροφής ως προς κέντρο, λαμβάνουμε την πλήρη ομάδα στροφών-ανακλάσεων. Αυτή είναι η ομάδα $O(3)$ όλων των ορθογώνιων πινάκων 3×3 με ορίζουσα $+1$ ή -1. Έχουμε δηλαδή $O(3) = SO(3) \otimes C_i$, όπου C_i είναι η ομάδα τάξης δύο με στοιχεία την ταυτότητα ($\hat{E}$) και την αντιστροφή ($\hat{I}$), και δυο μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις: την άρτια (A_g) και την περιττή (A_u). Όλες οι μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις της $O(3)$ για $j=\ell$ (ακέραιος) προκύπτουν από τις αντίστοιχες αναπαραστάσεις της $SO(3)$ ως εξής

	P	IP
D^{ℓ}_{g}	$D^{\ell}(P)$	$D^{\ell}(P)$
D^{ℓ}_{u}	$D^{\ell}(P)$	$-D^{\ell}(P)$

Στην περίπτωση αυτή, οι σφαιρικές αρμονικές αποτελούν βάση της D^{ℓ}_{g} όταν ℓ άρτιο και της D^{ℓ}_{u} όταν ℓ περιττό.

10. Άρση εκφυλισμού συμμετρίας λόγω διαταραχής

Θεωρούμε μια διαταραχή $\hat{H}_1$ σε μια αδιατάραχτη χαμιλτονιανή $\hat{H}_0$. Αν η συμμετρία της $\hat{H}_1$ δεν είναι χαμηλότερη αυτής της $\hat{H}_0$, η διαταραγμένη χαμιλτονιανή έχει την ίδια συμμετρία με την αδιατάραχτη. Στην περίπτωση αυτή η ομάδα συμμετρίας G παραμένει η ίδια, και οι ιδιοσυναρτήσεις της χαμιλτονιανής εξακολουθούν να αποτελούν βάση για την ίδια μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση. Η διαταραχή προκαλεί εν γένει μόνο μετατόπιση των ενεργειακών σταθμών, χωρίς άρση του εκφυλισμού συμμετρίας. Αν η $\hat{H}_1$ έχει χαμηλότερη συμμετρία από την $\hat{H}_0$, η ομάδα συμμετρίας G της διαταραγμένης χαμιλτονιανής είναι υποομάδα της ομάδας συμμετρίας G_0 της $\hat{H}_0$. Μια τέτοια διαταραχή χαμηλότερης συμμετρίας είναι δυνατόν να άρει τον εκφυλισμό συμμετρίας.

Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα μια (αδιατάραχτη) εκφυλισμένη στάθμη, η οποία χαρακτηρίζεται από μια μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση Γ_0 της ομάδας G_0. Παρουσία μιας ασθενούς διαταραχής $\hat{H}_1$, οι κυματοσυναρτήσεις που αντιστοιχούν σ' αυτή την ενεργειακή στάθμη μπορούν να θεωρηθούν ως βάση μιας αναπαράστασης της υποομάδας G. Η Γ_0 μπορεί πράγματι να είναι μη αναγωγίσιμη ως αναπαράσταση της G_0, αλλά δεν είναι κατ' ανάγκη μη αναγωγίσιμη στην G. Η άρση του εκφυλισμού μπορεί να βρεθεί αν θεωρήσουμε τη Γ_0 ως αναπαράσταση της υποομάδας G και την αναγάγουμε στη βάση των μη αναγωγίσιμων αναπαραστάσεων της G. Αν το αποτέλεσμα αυτής της αναγωγής $\Gamma_0 \rightarrow \Gamma_\alpha \oplus \Gamma_\beta \oplus \ldots$ περιλαμβάνει n μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις, θα έχουμε εν γένει μια άρση του αρχικού εκφυλισμού σε n διαφορετικές στάθμες, καθεμιά από τις οποίες θα έχει τον εκφυλισμό της $\Gamma_\alpha, \Gamma_\beta, \ldots$ Τέτοια άρση εκφυλισμού συμβαίνει για παράδειγμα όταν ένα ιόν μεταβατικού στοιχείου ή σπάνιας γαίας βρίσκεται σ' έναν κρύσταλλο. Στην περίπτωση αυτή πρέπει κανείς να αναγάγει τη μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση D^2 ή D^3, αντίστοιχα, της συνεχούς ομάδας συμμετρίας στροφών στη σημειακή ομάδα συμμετρίας του κρυστάλλου.

11. Κρυσταλλογραφικές σημειακές ομάδες

Σε κρυστάλλους, για να είναι συμβατή η συμμετρία περιστροφής με τη συμμετρία μετατόπισης, υπάρχουν άξονες περιστροφής μόνον τάξης 1, 2, 3, 4 και 6. Οι σημειακές ομάδες που προκύπτουν από αυτόν τον περιορισμένο αριθμό στροφών, και την αντιστροφή, ονομάζονται κρυσταλλογραφικές σημειακές ομάδες και είναι συνολικά 32. Θα τις απαριθμήσουμε ακολουθώντας το συμβολισμό του Schönfliess:

C_n (ομάδες τάξης n που έχουν έναν άξονα περιστροφής τάξης $n = 1, 2, 3, 4, 6$).

C_i (ομάδα τάξης δύο με στοιχεία την ταυτότητα και την αντιστροφή).

C_{nv} (ομάδες με n κατακόρυφα κατοπτρικά επίπεδα και έναν άξονα περιστροφής τάξης $n = 2, 3, 4, 6$).

C_{nh} (ομάδες με ένα οριζόντιο κατοπτρικό επίπεδο και έναν άξονα περιστροφής τάξης $n = 1, 2, 3, 4, 6$. Περιλαμβάνουν και την αντιστροφή για $n = 2, 4, 6$).

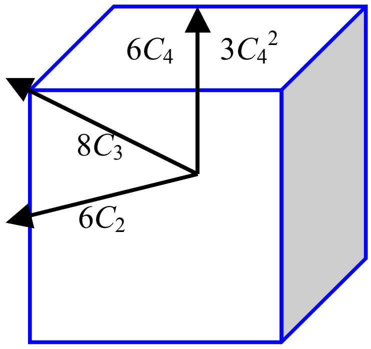
S_n (ομάδες με έναν άξονα περιστροφής τάξης $n = 4, 6$ και αντιστροφή. Για $n = 2, 3$ χρησιμοποιούνται συνήθως οι συμβολισμοί C_i και C_{3h} αντί S_2, S_3).

D_n (ομάδες με n άξονες περιστροφής δεύτερης τάξης κάθετους σ' έναν άξονα περιστροφής τάξης $n = 2, 3, 4, 6$).

D_{nd} (ομάδες που προκύπτουν με προσθήκη n διαγώνιων κατοπτρικών επιπέδων στην D_n, για $n = 2, 3$. Τα κατοπτρικά επίπεδα διχοτομούν τις γωνίες μεταξύ των αξόνων περιστροφής δεύτερης τάξης).

D_{nh} (ομάδες που προκύπτουν με προσθήκη n οριζόντιων κατοπτρικών επιπέδων στην D_n, για $n = 2, 3, 4, 6$. Για $n = 2, 4, 6$ περιέχεται και η αντιστροφή).

Εκτός από τις 27 αυτές ομάδες υπάρχουν και οι O_h, O, T_d, T_h, T. O είναι η ομάδα συμμετρίας του κύβου και του κανονικού οκταέδρου. Αποτελείται από 24 αμιγείς στροφές, όπως φαίνεται στο σχήμα 2. Σε συνδυασμό με την αντιστροφή παίρνουμε την οκταεδρική ομάδα $O_h = O \otimes C_i$, που περιγράφει την πλήρη συμμετρία του κύβου. Η ομάδα T αποτελείται από 12 αμιγείς στροφές που αφήνουν αναλλοίωτο ένα κανονικό τετράεδρο και $T_h = T \otimes C_i$. Ας σημειωθεί ότι ένα κανονικό τετράεδρο δεν έχει συμμετρία αντιστροφής και έτσι η T_h δεν είναι ομάδα συμμετρίας του τετραέδρου. Η πλήρης συμμετρία ενός κανονικού τετραέδρου είναι η τετραεδρική ομάδα T_d που έχει 24 στοιχεία. Ισχύει $O_h = T_d \otimes C_i$.



Σχήμα 2. *Στροφές συμμετρίας της ομάδας O*

Παραθέτουμε στη συνέχεια τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας O_h

	E	$8C_3$	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2$	I	$8IC_3$	$3IC_4^2$	$6IC_4$	$6IC_2$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
Γ_{12}	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
$\Gamma_{15'}$	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
$\Gamma_{25'}$	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_{1'}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_{2'}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$\Gamma_{12'}$	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
Γ_{15}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
Γ_{25}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1

Πίνακας 4. *Πίνακας χαρακτήρων της ομάδας* O_h

12. Ομάδες συμμετρίας χώρου

Σ' ένα κρυσταλλικό στερεό έχουμε δυο ειδών μετασχηματισμούς συμμετρίας: πλεγματικές μετατοπίσεις και σημειακούς μετασχηματισμούς (π.χ. στροφές, ανακλάσεις). Οι πλεγματικές μετατοπίσεις περιγράφονται χρησιμοποιώντας ένα σύνολο θεμελιωδών διανυσμάτων $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ενός πλέγματος Bravais:

$$\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \ , \tag{46}$$

όπου n_1, n_2, n_3 είναι ακέραιοι αριθμοί. Η έννοια του πλέγματος Bravais είναι πολύ σημαντική στην περιγραφή των κρυσταλλικών υλικών, διότι καθορίζει την περιοδικότητα με την οποία επαναλαμβανόμενες μονάδες χτίζουν τον κρύσταλλο. Οι μονάδες αυτές μπορούν να είναι μεμονωμένα άτομα, ομάδες ατόμων, μόρια, ιόντα κλπ., αλλά το πλέγμα Bravais συνοψίζει τη γεωμετρία της περιοδικής επανάληψης, ανεξάρτητα από το ποια είναι η μονάδα που επαναλαμβάνεται. Το πλέγμα Bravais μπορεί να ορισθεί επίσης ως μια διάταξη άπειρων διακριτών σημείων με τέτοια γεωμετρική τοποθέτηση ώστε αυτό να φαίνεται ακριβώς το ίδιο από όποιο σημείο του και αν το κοιτάξουμε. Τα θεμελιώδη πλεγματικά διανύσματα δεν ορίζονται μ' έναν και μοναδικό τρόπο. Συνήθως επιλέγονται έτσι ώστε να ορίζουν τη μικρότερη ή/και συμμετρικότερη δυνατή μοναδιαία κυψελίδα της δομής. Υπάρχουν συνολικά 14 είδη πλεγμάτων Bravais.

Το αποτέλεσμα μιας πλεγματικής μετατόπισης σε μια βαθμωτή συνάρτηση της θέσης περιγράφεται ως εξής

$$\{\hat{E} \mid \mathbf{R}_n\}\Psi(\mathbf{r}) \equiv \Psi(\{\hat{E} \mid \mathbf{R}_n\}^{-1}\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)\,. \tag{47}$$

Οι τελεστές πλεγματικών μετατοπίσεων συνιστούν αβελιανή ομάδα διότι

$$\{\hat{E} \mid \mathbf{R}_n\}\{\hat{E} \mid \mathbf{R}_m\}\Psi(\mathbf{r}) = \{\hat{E} \mid \mathbf{R}_m\}\{\hat{E} \mid \mathbf{R}_n\}\Psi(\mathbf{r}) = \{\hat{E} \mid \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m\}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)\,. \tag{48}$$

Επομένως, κάθε στοιχείο αυτής της ομάδας αποτελεί μια κλάση και οι μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις της ομάδας είναι μονοδιάστατες.

Θα εξετάσουμε τώρα κάτω από ποιες προϋποθέσεις μπορούμε να συνδυάσουμε ένα σύνολο διανυσμάτων πλεγματικών μετατοπίσεων με τους μετασχηματισμούς συμμετρίας μιας κρυσταλλογραφικής σημειακής ομάδας, για να φτιάξουμε μια *ομάδα συμμετρίας χώρου.* Ένας τελεστής μιας ομάδας συμμετρίας χώρου δρα σε ένα διάνυσμα θέσης $\mathbf{r}$, ως εξής

$$\{\hat{P}_i \mid \mathbf{R}_n\}\mathbf{r} \equiv \mathbf{P}_i\mathbf{r}+\boldsymbol{\tau}_i+\mathbf{R}_n \ , \tag{49}$$

όπου το διάνυσμα $\boldsymbol{\tau}_\iota$ είναι μια μη θεμελιώδης πλεγματική μετατόπιση, εν γένει διαφορετική για κάθε τελεστή $\hat{P}_i$ της σημειακής ομάδας, αλλά ίση με μηδέν για τον ταυτοτικό τελεστή. Για να έχουν οι τελεστές που ορίσαμε με την Εξ.(49) δομή ομάδας, πρέπει κατ' αρχήν το γινόμενο δυο τέτοιων τελεστών

$$\{\hat{P}_i \mid \mathbf{R}_n\}\{P_j \mid \mathbf{R}_m\}\mathbf{r} = \{\hat{P}_i \mid \mathbf{R}_n\}(\mathbf{P}_j\mathbf{r}+\boldsymbol{\tau}_j+\mathbf{R}_m) = \mathbf{P}_i\mathbf{P}_j\mathbf{r}+\mathbf{P}_i\boldsymbol{\tau}_j+\mathbf{P}_i\mathbf{R}_m+\boldsymbol{\tau}_i+\mathbf{R}_n \tag{50}$$

να είναι επίσης τελεστής της ομάδας. Προφανώς το γινόμενο $\hat{P}_i\hat{P}_j$ είναι κάποιος τελεστής της σημειακής ομάδας συμμετρίας, έστω $\hat{P}_k$. Επομένως, αν θέσουμε

$$\mathbf{P}_i\boldsymbol{\tau}_j+\boldsymbol{\tau}_i = \boldsymbol{\tau}_k + \mathbf{R}_\lambda \tag{51}$$

πρέπει

$$\mathbf{P}_i\mathbf{R}_m+\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_\lambda \tag{52}$$

για να έχουμε

$$\{\hat{P}_i \mid \mathbf{R}_n\}\{\hat{P}_j \mid \mathbf{R}_m\} = \{\hat{P}_k \mid \mathbf{R}_l\}\,. \tag{53}$$

Επίσης, για να είναι ένα στοιχείο $\{\hat{P}_i \mid \mathbf{R}_n\}$ αντίστροφο του $\{\hat{P}_j \mid \mathbf{R}_m\}$ πρέπει

$$\hat{P}_i = \hat{P}_j^{-1} \tag{54}$$

$$\boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{R}_n = -\hat{P}_j^{-1}(\boldsymbol{\tau}_j + \mathbf{R}_m) \tag{55}$$

οπότε προκύπτει άμεσα ότι και το στοιχείο $\{\hat{P}_j \mid \mathbf{R}_m\}$ είναι αντίστροφο του $\{\hat{P}_i \mid \mathbf{R}_n\}$. Το ταυτοτικό στοιχείο είναι προφανώς το $\{\hat{E} \mid \mathbf{0}\}$, ενώ εύκολα μπορεί κανείς να πεισθεί ότι ισχύει η προσεταιριστική ιδιότητα. Είναι όμως έκδηλο ότι οι Εξ.(52) και (55) δεν μπορούν να ικανοποιηθούν για έναν αυθαίρετο συνδυασμό μιας σημειακής ομάδας με ένα σύνολο πλεγματικών μετατοπίσεων. Εξετάζοντας προσεκτικά τις διαφορετικές δυνατές περιπτώσεις, βρίσκει κανείς ότι οι παραπάνω περιορισμοί επιτρέπουν την ύπαρξη μόνον 230 ομάδων συμμετρίας χώρου. Οι ομάδες αυτές προκύπτουν από συνδυασμούς των πλεγματικών μετατοπίσεων των 14 πλεγμάτων Bravais με τις 32 κρυσταλλογραφικές σημειακές ομάδες.

Αν όλες οι μη θεμελιώδεις πλεγματικές μετατοπίσεις $\boldsymbol{\tau}_i$ που αντιστοιχούν στα στοιχεία της σημειακής ομάδας είναι ίσες με μηδέν, η ομάδα χώρου λέγεται *σύμμορφη ομάδα χώρου*. Διαφορετικά λέγεται *μη σύμμορφη ομάδα χώρου*. Αξίζει να σημειωθεί ότι από τις 230 ομάδες χώρου οι 73 είναι σύμμορφες και οι 157 μη σύμμορφες. Ένα παράδειγμα μη σύμμορφης ομάδας χώρου είναι η O_h^7 που χαρακτηρίζει τη δομή του διαμαντιού. Ως γνωστό η δομή αυτή προκύπτει από ένα πλέγμα fcc με μια βάση δύο ατόμων ανά πλεγματικό σημείο, στις θέσεις (0, 0, 0) και (1/4, 1/4, 1/4) αναφορικά με τα θεμελιώδη διανύσματα του αντίστοιχου απλού κυβικού πλέγματος. Η κρυσταλλογραφική σημειακή ομάδα συμμετρίας του fcc είναι η οκταεδρική ομάδα O_h. Πρέπει όμως να γίνει κατανοητό ότι, παρόλο ότι το πλέγμα αυτό καθαυτό είναι αναλλοίωτο στους μετασχηματισμούς συμμετρίας της O_h, δεν αφήνουν όλα τα στοιχεία της O_h αναλλοίωτη την κρυσταλλική δομή. Μπορεί κανείς να επαληθεύσει ότι η δομή του διαμαντιού είναι αναλλοίωτη μόνον υπό τους μετασχηματισμούς συμμετρίας της τετραεδρικής σημειακής ομάδας T_d. Η T_d είναι υποομάδα της O_h και τα 24 στοιχεία της εμφανίζονται όλα στην ομάδα συμμετρίας χώρου στη μορφή $\{\hat{P}_i \mid \mathbf{R}_n\}$, με $\boldsymbol{\tau}_i = \mathbf{0}$ για κάθε στοιχείο $\hat{P}_i \in T_d$. Όσο για τα υπόλοιπα 24 στοιχεία της O_h, εύκολα διαπιστώνεται ότι συνοδευόμενα από μια μη θεμελιώδη μετατόπιση $\boldsymbol{\tau}_i = (1/4, 1/4, 1/4)$ αφήνουν αναλλοίωτη την κρυσταλλική δομή. Η παρουσία μη θεμελιωδών μετατοπίσεων στις μη σύμμορφες ομάδες χώρου υποδηλώνει την ύπαρξη των μετασχηματισμών συμμετρίας ελικοειδούς στροφής περί άξονα και κατοπτρισμού με ολίσθηση.

Οι διάφορες ομάδες χώρου συνυφασμένες με μια συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική σημειακή ομάδα μπορεί να διαφέρουν κατά δυο τρόπους: να αντιστοιχούν σε διαφορετικά πλέγματα Bravais ή να έχουν διαφορετικές μη θεμελιώδεις μετατοπίσεις για τα αντίστοιχα στοιχεία της σημειακής ομάδας.