Глава 3

ТЕОРИЯ ГРУПП И КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА АТОМА

3.1 Предварительные замечания

Казалось бы естественной попытка теоретически объяснить спектральные и химические свойства атомов, применяя каноническое квантование, описанное в разд. 2.4, к классической механической системе, соответствующей модели атома Резерфорда. Однако это объяснение оказывается неверным по двум различным причинам. В действительности существует одновременно и больше и меньше стационарных состояний, чем следует из этих общих соображений.

Одна из основных задач этой главы — объяснить природу и значение тех изменений, которые приходится делать. Далее, независимо от того, используем ли мы канонические или какие-либо иные правила квантования, математический анализ получающихся квантовых систем оказывается необычайно сложным; трудности, которые здесь возникают, в некотором отношении аналогичны тем, которые возникают в задаче n тел в классической механике.

Мы начнем эту главу с обсуждения двух общих методов, которые позволяют получить информацию о структуре собственных значений энергии сложных квантовых систем. В одном из них с помощью теории представлений групп используются симметрии системы. В другом предполагается, что данная система получается „малым возмущением“ из некоторой более простой системы, собственные значения которой известны, и используются разложения в степенной ряд по параметру возмущения. Оба метода часто используются совместно. При изучении атома, например, его можно аппроксимировать системой, в которой электроны не взаимодействуют и двигаются в общем сферически симметричном поле. Эта система очень богата симметриями, и ее можно детально изучить с помощью теории представлений. Затем можно исследовать реальную систему, аппроксимируя ее степенным разложением согласно теории возмущений.

3.2 Основные понятия теории представлений групп

Пусть G — локально компактная группа, т. е. группа с заданной на ней топологией, относительно которой она локально компактна и групповые операции непрерывны. *Непрерывным унитарным представлением* L группы G называется по определению отображение $x \to L_x$ группы G во множество унитарных операторов в некотором фиксированном гильбертовом пространстве $\mathcal{H}(L)$, такое, что

(1) $L_{xy} = L_x L_y$ для всех x и y из G;

(2) отображение $x \to L_x(\varphi)$ группы G в $\mathcal{H}(L)$ непрерывно на G для каждого фиксированного вектора $\varphi \in \mathcal{H}(L)$.

Оказывается, что для выполнения этого последнего условия достаточно наложить значительно более слабое требование чтобы $x \to (L_x(\varphi)|\psi)$ была борелевской функцией на G для всех φ и ψ из $\mathcal{H}(L)$. Поскольку мы не будем рассматривать никаких других представлений, нам будет удобно для краткости вместо „непрерывное унитарное представление“ говорить просто „представление“. Если G — группа всех движений E^3, $f \in \mathcal{L}^2(E^3)$ и для каждого $\alpha \in G$ по определению $(L_\alpha f)(x, y, z) = f(\alpha^{-1}(x, y, z))$, то оператор L_α унитарен и $\alpha \to L_\alpha$ есть представление группы G. Конечно, однопараметрические непрерывные унитарные группы, о которых шла речь выше, есть в точности представления аддитивной группы вещественной прямой.

Пусть снова G — произвольная группа. Если L и M — представления G и существует унитарный оператор U, отображающий $\mathcal{H}(L)$ на $\mathcal{H}(M)$ так, что $UL_xU^{-1} = M_x$ для всех $x \in G$, то говорят, что представления L и M *эквивалентны*. Для любых L и M мы можем построить новое представление $L \oplus M$, положив $\mathcal{H}(L \oplus M) = \mathcal{H}(L) \oplus \mathcal{H}(M)$ и $(L \oplus M)_x(\varphi_1, \varphi_2) = (L_x\varphi_1, M_x\varphi_2)$; это представление называется *прямой суммой* представлений L и M. Множество всех элементов вида $(\varphi_1, 0)$ есть, очевидно, замкнутое подпространство $\mathcal{H}(L \oplus M)$, инвариантное относительно всех операторов $(L \oplus M)$.

Вообще, если $\mathcal{H}_1$ — такое замкнутое подпространство $\mathcal{H}(L)$, что $L_x(\mathcal{H}_1) \subseteq \mathcal{H}_1$ для всех $x \in G$, то ограничения на $\mathcal{H}_1$ всех операторов L_x определяют некоторое представление $L^{\mathcal{H}_1}$ группы G в пространстве $\mathcal{H}_1$. Мы называем $L^{\mathcal{H}_1}$ *подпредставлением*, определяемым замкнутым инвариантным подпространством $\mathcal{H}_1$. Из того, что $\mathcal{H}_1$ замкнуто и инвариантно, тривиально следует, что его ортогональное дополнение $\mathcal{H}_1^\perp$ также инвариантно. Далее, почти очевидно, что L эквивалентно $L^{\mathcal{H}_1} \oplus L^{\mathcal{H}_1^\perp}$, поэтому можно попытаться разложить данное представление в прямую сумму подпредставлений. Понятие прямой суммы имеет очевидное обобщение на случай нескольких и даже бесконечного числа слагаемых.

Если $\mathcal{H}(L)$ не имеет собственных инвариантных подпространств, или, что эквивалентно, если L нельзя записать в виде прямой суммы двух ненулевых представлений, оно называется *неприводимым*. В идеале хотелось бы каждое представление записать в виде прямой суммы неприводимых представлений (быть может, бесконечного их числа), но это удается сделать только в частных случаях. В общем случае имеется примерно такая же ситуация, как для самосопряженного оператора без чисто точечного спектра. Действительно, представление аддитивной группы вещественной прямой является прямой суммой неприводимых тогда и только тогда, когда его самосопряженная инфинитезимальная образующая имеет чисто точечный спектр. С другой стороны, согласно известной теореме Петера-Вейля каждое представление *компактной* группы G является прямой суммой *конечномерных* неприводимых представлений. Мы будем иметь дело главным образом с компактными группами и не будем пытаться оперировать с „непрерывными“ разложениями.

Представление, которое можно разложить в прямую сумму неприводимых, будет называться *дискретным*. Для дискретного представления естественно поставить вопрос, в какой мере это разложение единственно. На этот вопрос нетрудно ответить, использовав обобщение фундаментальной леммы Шура. Если мы перепишем условие $UL_xU^{-1} = M_x$, определяющее эквивалентное представление в виде $UL_x = M_xU$, то оно будет иметь смысл для любого ограниченного оператора U, отображающего $\mathcal{H}(L)$ в $\mathcal{H}(M)$. Произвольный ограниченный оператор, отображающий $\mathcal{H}(L)$ в $\mathcal{H}(M)$ и удовлетворяющий этому тождеству, мы будем называть сплетающим оператором для L и M. Векторное пространство всех сплетающих операторов для представлений L и M мы обозначаем через $R(L, M)$. Если $L =$, то мы пишем вместо $R(L, M) = R(L, L)$ просто $R(L)$ и называем его коммутирующей алгеброй представления L.

Пусть L и M — произвольные представления и T — произвольный элемент $R(L, M)$. Тогда нулевое пространство N_T оператора T будет, очевидно, замкнутым инвариантным подпространством $\mathcal{H}(L)$ и замыкание $\overline{R}_T$ множества значений T будет, столь же очевидно, замкнутым инвариантным подпространством $\mathcal{H}(M)$. Далее, ограничение T на $N_T^{\perp}$ есть элемент $T_1 \in R\left(L^{N_T^{\perp}}, M^{\overline{R}_T}\right)$, который взаимно однозначен и имеет плотное множество значений. Из общей теории операторов следует, что T_1 можно разложить в произведение самосопряженного оператора из $R\left(L^{N_T^{\perp}}\right)$ и некоторого унитарного оператора, отображающего $N_T^{\perp}$ на $\overline{R}_T$. Этот унитарный оператор устанавливает эквивалентность между $L^{N_T^{\perp}}$ и $M^{\overline{R}_T}$. Таким образом, мы приходим к лемме Шура.

Лемма Шура. *Если $T \in R(L, M)$, то ограничение на ортогональное дополнение нулевого пространства T эквивалентно ограничению M на замыкание множества значений T.*

Следствие 1. *$R(L, M)$ сводится к нулю тогда и только тогда, когда никакое подпредставление L не эквивалентно никакому подпредставлению M. Мы будем говорить тогда, что L и M дизъюнктны.*

Следствие 2. *Если L и M неприводимы, то $R(L, M) = 0$ тогда и только тогда, когда L и M не эквивалентны.*

Предположим, что $R(L)$ содержит оператор, некратный тождественному. Тогда, поскольку вместе с каждым оператором T пространство $R(L)$ содержит сопряженный оператор T^*, это пространство содержит непостоянный самосопряженный оператор. Следовательно, по спектральной теореме $R(L)$ содержит нетривиальный проектор. Но, если $R(L)$ содержит проектор, то подпространство, соответствующее этому проектору, инвариантно относительно L. Следовательно, мы имеем

Следствие 3. *L неприводимо тогда и только тогда, когда $R(L)$ состоит только из операторов, кратных единичному.*

Предположим, что L и M — *примарные* представления в том смысле, что они являются прямыми суммами попарно эквивалентных неприводимых представлений: $L = L_1 \oplus L_2 \oplus \ldots, m = M_1 \oplus M_2 \oplus \ldots$. Если L и M эквивалентны, или, в более общем случае, не дизъюнктны, то существует ненулевой элемент $T \in R(L, M)$. Элемент T не может быть нулем на каждом $\mathcal{H}(L_j)$, поэтому, ограничивая T на некоторое $\mathcal{H}(L_j)$ и затем проектируя на некоторое $\mathcal{H}(M_k)$, мы можем получить нетривиальный элемент $R(L_j, M_k)$. Поэтому L_j и M_k эквивалентны. Таким образом, в примарном представлении неприводимая составляющая определена с точностью до эквивалентности, и два примарных представления дизъюнктны, если их неприводимые составляющие не эквивалентны. Можно также показать, что два эквивалентных примарных представления имеют одинаковое количество неприводимых составляющих.

Пусть теперь L — произвольное дискретное представление. Группируя эквивалентные неприводимые представления, мы можем записать L в виде $L_1 \oplus L_2 \oplus \ldots$, где L_j — дизъюнктные примарные представления. Пусть $M = M_1 \oplus M_2 \oplus \ldots$ — другая прямая сумма дизъюнктных примарных представлений. Пусть оператор U устанавливает эквивалентность между L и M. Точно, так же, как это сделано выше, можно показать, что U должен отображать каждое $\mathcal{H}(L_j)$ на некоторое $\mathcal{H}(M_k)$ и устанавливать эквивалентность между представлениями L_j и M_k. Далее, если $L = M$, то каждый элемент $R(L)$ должен отображать каждое $\mathcal{H}(L_j)$ на себя. Отсюда непосредственно следует, что $\mathcal{H}(L_j)$ — *однозначно определенные подпространства* $\mathcal{H}(L)$.

Таким образом, дискретное представление однозначно представляется в виде прямой суммы дискретных примарных представлений и каждое дискретное примарное представление разлагается (не однозначно) в прямую сумму попарно эквивалентных неприводимых представлений. Неприводимые слагаемые определяются однозначно с точностью до эквивалентности, и кратность, с которой они входят в данное представление, также од-

нозначно определена. Мы хотим особо подчеркнуть, что инвариантные подпространства, фигурирующие в однозначном разложении на примарные подпредставления, переводятся в себя каждым элементом $R(L)$.

Из вышеизложенного следует, что мы будем знать дискретные представления группы с точностью до эквивалентности, если мы будем знать все неприводимые представления с точностью до эквивалентности. В частности, когда группа компактна, мы будем знать все представления, если мы будем знать все неприводимые представления (конечно, снова с точностью до эквивалентности). Задача нахождения всех неприводимых представлений данной группы, вообще говоря, чрезвычайно трудна. Однако, во многих случаях эта задача решена. Если группа абелева, то, как это вытекает из следствия 3, все неприводимые представления одномерны и имеют вид $x \to \chi(x)I$, где I — единичный оператор и χ — непрерывный гомоморфизм данной группы в группу комплексных чисел, равных по модулю 1. Если группой является действительная прямая, то общий вид такого гомоморфизма задается формулой $x \to e^{ixy}$, где y — фиксированное действительное число.

Одна из необходимых нам групп, у которой все неприводимые представления известны, — компактная группа всех вращений трехмерного пространства E^3 относительно точки 0. Пусть $X_j, j = 0, 1, 2, \ldots,$ — пространство всех комплексных функций на единичной сфере S^2 пространства E^3, равных ограничению на S^2 однородных многочленов степени j, удовлетворяющих уравнению Лапласа. Нетрудно видеть, что X_j имеет размерность $2j + 1$ и является замкнутым подпространством гильбертова пространства $\mathcal{L}^2(S^2)$. Далее, преобразование $f(x, y, z) \to\to f(\alpha^{-1}(x, y, z))$, где α — вращение вокруг 0, переводит X_j в себя и является унитарным. Таким образом, мы определили $(2j+1)$-мерное унитарное представление группы вращений, которое мы обозначим через D_j. Можно показать, что каждое D_j неприводимо и что каждое неприводимое унитарное представление группы вращений эквивалентно одному из D_j.

Пусть теперь K — замкнутая подгруппа нашей локально компактной группы G. Если L — неприводимое представление группы G, то мы можем ограничить его на K и получим представление группы K. Это представление не будет, вообще говоря, неприводимым, и если оно будет дискретным, то мы можем постараться узнать, на какие неприводимые представления K оно разлагается и с какими кратностями они входят в данное представление. Для квантовой механики наибольший интерес представляют следующие два случая: (a) G — группа вращений, а K — подгруппа вращений вокруг определенной оси; (b) G — прямое произведение группы вращений на себя, а K — „диагональная подгруппа“, т. е. подгруппа всех пар (x, y), где $x = y$.

Рассмотрим случай (a). Тогда K изоморфна группе комплексных чисел, по модулю равных 1, и общий вид автоморфизма этой группы: $e^{i\theta} \to e^{im\theta}$, где m — произвольное целое число. Будем обозначать представление $e^{i\theta} \to e^{im\theta}I$ через L_m. Тогда нетрудно показать, что D_j ограниченное на K, эквивалентно прямой сумме

$$L_{-j} \oplus L_{-j+1} \oplus \cdots \oplus L_{-1} \oplus L_0 \oplus L_1 \oplus \cdots \oplus L_j.$$

Прежде чем рассматривать случай (b), сделаем несколько общих замечаний. Если L и M — неприводимые представления групп G_1 и G_2 соответственно, то $(x, y) \to L_x \oplus M_y$ — представление группы $G_1 \times G_2$ в гильбертовом пространстве $\mathcal{H}(L) \otimes \mathcal{H}(M)$. Мы обозначаем его $L \times M$ и называем внешним кронекеровским произведением представлений L и M. Оно всегда неприводимо, и для широкого класса групп, включающего все компактные группы, можно показать, что каждое неприводимое представление группы $G_1 \times G_2$ однозначно представляется в виде $L \times M$, где L и M — неприводимые представления G_1 и G_2 соответственно.

Если $G_1 = G_2 = G$, мы можем образовать диагональную подгруппу $\tilde{G}$ группы $G_1 \times G_2 = G \times G$ и рассмотреть ограничение $L \times M$ на $\tilde{G}$. Поскольку между группами $\tilde{G}$ и G имеется естественный изоморфизм, мы получаем, таким образом, некоторое

представление группы G, которое, вообще говоря, будет приводимым. Мы обозначаем его $L \otimes M$ и называем (внутренним) кронекеровским произведением представлений L и M. Если мы определили все неприводимые представления G, то мы можем попытаться разложить $L \otimes M$ для каждой пары неприводимых представлений L и M и, таким образом, составить нечто вроде „таблицы умножения“ для нашей группы. Ясно, что случай (b) упомянутой выше задачи эквивалентен составлению таблицы умножения для представлений группы вращений. Эта задача имеет простой ответ, и мы приведем результат без доказательства:

$$D_j \otimes D_k = D_{|j-k|} \oplus D_{|j-k|+1} \oplus \cdots \oplus D_{j+k},$$

Эта формула известна как разложение Клебша-Гордана. Итерируя эту формулу, мы сможем найти разложение на неприводимые представления для любого произведения $L_1 \otimes L_2 \otimes \cdots \otimes L_n$, т. е. для ограничения на диагональ любого неприводимого представления группы $G \times G \times \cdots \times G$ (n множителей), где G — группа вращений.

3.3 Возмущения и теоретико-групповая классификация собственных значений

Пусть U — представление компактной группы G, и пусть L^1, L^2, L^3 ... — множество всех различных неприводимых представлений группы G („всех“ и „различных“, как всегда, с точностью до эквивалентности). Пусть H — самосопряженный оператор в $\mathcal{H}(U)$, который коммутирует со всеми U_x, $x \in G$, и имеет чисто точечный спектр. Пусть $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus \mathcal{H}_3 \oplus \ldots$ — разложение $\mathcal{H}$, индуцированное однозначным разложением U на примарные представления, причем $\mathcal{H}_j$ — гильбертово пространство прямой суммы нескольких экземпляров $\mathcal{H}(L^j)$. Пусть $\lambda_1, \lambda_1 \ldots$ — собственные значения H и $\mathcal{H}_{\lambda_j}$ — подпространство всех собственных векторов с собственным значением λ_j. Поскольку каждое U_x коммутирует с H, оно коммутирует со всеми P_{λ_j}, где P_{λ_j} — проектор на подпространство $\mathcal{H}_{\lambda_j}$, и, следовательно, переводит каждое $\mathcal{H}_{\lambda_j}$ в себя. Поэтому каждое $\mathcal{H}_{\lambda_j}$ определяет некоторое подпредставление U и разложение $\mathcal{H}_{\lambda_j}$ на примарные задается, очевидно, таким разложением пространства:

$$\mathcal{H}_{\lambda_j} = (\mathcal{H}_{\lambda_j} \cap \mathcal{H}_1) \oplus (\mathcal{H}_{\lambda_j} \cap \mathcal{H}_2) \oplus \ldots.$$

Таким образом, $\mathcal{H}_{\lambda_j} \cap \mathcal{H}_k$ — попарно ортогональные подпространства, которые в сумме дают все $\mathcal{H}$. Далее, $\mathcal{H}_{\lambda_j} \cap \mathcal{H}_k$ представляет собой одновременно собственное подпространство для оператора H и пространство некоторого примарного представления U.

Можно показать, что $(x,t) \to e^{iHt}U_x$ — представление группы $G \times R$, где R — аддитивная группа прямой, и что $\mathcal{H}_{\lambda_j} \cap \mathcal{H}_k$ — подпространство примарного представления, определяемого неприводимым представлением $(x,t) \to e^{i\lambda_j t}L_x^k$. Отсюда следует, что каждое $\mathcal{H}_{\lambda_j} \cap \mathcal{H}_k$ имеет размерность, либо равную 0 или ∞, либо кратную размерности d_k пространства $\mathcal{H}_(L^k)$. Поэтому, если U содержит неприводимые неодномерные компоненты, то некоторые из собственных подпространств H обязательно будут иметь размерность, большую 1.

Появление кратных собственных значений в квантовой механике называют *вырождением*. Мы видим, что симметрия H в смысле левой инвариантности H относительно компактной унитарной группы вызывает вырождение. Если каждое $\mathcal{H}_{\lambda_j}$ пересекается только с одним $\mathcal{H}_k$ и если это пересечение имеет ту же размерность, что и $\mathcal{H}(L^k)$, т. е., другими словами, если H не имеет больше кратных собственных значений, чем это необходимо для его принадлежности $R(L)$, то говорят, что H не имеет случайных вырождений (относительно U). Если H не имеет *случайных* вырождений, то его собственные значения можно классифицировать с помощью неприводимых представлений L^j в том смысле,