§ 4. ПРАВИЛА ОТБОРА И МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПЕРАТОРОВ

Мы установили, что в системах с группой симметрии $\mathcal{G}$ можно классифицировать собственные функции ψ гамильтониана по неприводимым представлениям группы $\mathcal{G}$. В гл. 4, § 20 было показано, что если преобразования, задаваемые оператором $O^{(\alpha)}$, соответствуют неприводимому представлению $\Gamma^{(\alpha)}$, то его матричные элементы, вычисленные для функций, также преобразующихся по неприводимым представлениям той же группы, имеют ряд простых свойств. Поэтому ясно, что мы сможем делать некоторые простые заключения о физически интересных матричных элементах, разлагая операторы на их неприводимые компоненты. Наиболее удивительный результат заключается в том, что если процесс перехода задан оператором $O^{(\alpha)}$, то переход из некоторого состояния $\psi^{(\beta)}$ может осуществляться лишь в те конечные состояния $\psi^{(\gamma)}$, представление которых $\Gamma^{(\gamma)}$ содержится в разложении произведения (4.44)

$$\Gamma^{(\alpha)} \otimes \Gamma^{(\beta)} = \sum_{\gamma} m_{\gamma} \Gamma^{(\gamma)}.$$

Таким образом, из состояния $\psi^{(\beta)}$ под действием оператора $O^{(\alpha)}$ система может перейти только в те конечные состояния $\psi^{(\gamma)}$, которые преобразуются по одному из представлений в правой части равенства (4.44). Для других конечных состояний матричные элементы равны нулю и переход не происходит. Это явление называется «правилами отбора»; те переходы, которые не могут происходить, называют «запрещенными». Правило отбора не указывает, что переход будет наблюдаться, а лишь свидетельствует о том, что он разрешен по симметрии. В отдельных случаях всегда могут найтись те или иные причины, по которым отдельные матричные элементы будут равны нулю. Чтобы найти полный перечень правил отбора, нужно последовательно перебрать неприводимые представления $\Gamma^{(\beta)}$ и определить коэффициенты m_{γ} по формуле (4.45), используя известные таблицы характеров групп симметрии; переход может происходить при тех γ, при которых $m_{\gamma} \neq 0$.

До сих пор мы считали, что переход определяется оператором $O^{(\alpha)}$, преобразующимся по неприводимому представлению α. В действительности же оператор O может

преобразовываться и по приводимому представлению. В этом случае его можно либо разложить на неприводимые составляющие,

$$\mathsf{O} = \sum_{\alpha} \mathsf{O}^{(\alpha)},$$

и установить переходы, разрешенные для каждой неприводимой компоненты отдельно, либо, если нам непосредственно известен характер $\chi(\mathsf{G}_a)$ «приводимого» представления, определить коэффициенты m_γ по формуле

$$m_\gamma = \frac{1}{g} \sum_a \chi^{(\gamma)}(\mathsf{G}_a)^* \chi(\mathsf{G}_a) \chi^{(\beta)}(\mathsf{G}_a)$$

вместо формулы (4.45).

Операторы $\mathbf{R} = (\mathsf{X}, \mathsf{Y}, \mathsf{Z})$ электрических дипольных переходов преобразуются подобно векторам при поворотах и являются нечетными относительно инверсии. Следовательно, они образуют трехмерное представление любой группы вращений и инверсий. Для собственного вращения вокруг оси z на угол θ, согласно формуле (4.6), характер равен просто $(2\cos\theta + 1)$, и, поскольку след матрицы не зависит от базиса, эта величина является характером также и для вращения вокруг любой оси. Аналогично для магнитных дипольных переходов соответствующий оператор $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$ также является вектором и потому имеет то же значение характера относительно вращений. Однако при инверсии $\mathbf{R}$ изменяет знак, а $\mathbf{L}$ — не изменяет, поскольку при этом одновременно меняют знаки $\mathbf{r}$ и $\mathbf{p}$, и, таким образом, для несобственных вращений характеры для $\mathbf{R}$ и $\mathbf{L}$ имеют разные знаки. Эти два трехмерных представления группы вращений и инверсий часто называют представлениями векторов и псевдовекторов (или аксиальных векторов).

Теорема Вигнера — Эккарта [формула (4.62)] не имеет отношения к правилам отбора, она связывает матричные элементы, имеющие одинаковые α, β и γ и разные индексы строк i, j и k. Другими словами, она показывает, как изменяются матричные элементы при замене одной волновой функции другой из того же вырожденного мультиплета. Так как простые процессы переходов включают суммиро-

вание по всем вырожденным конечным состояниям, эта особенность симметрии менее существенна. Далее о применении теоремы Вигнера — Эккарта см. гл. 8.

§ 5. ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ

Говорят, что наблюдаемая величина O сохраняется в данной системе, если ее среднее значение в любом состоянии системы $\psi(\mathbf{r}, t)$ не изменяется со временем. Эквивалентным является утверждение о том, что если в некоторый момент времени волновая функция системы совпадает с некой собственной функцией оператора O, то она будет оставаться собственной функцией оператора O с тем же собственным значением в течение всего времени. Теперь мы покажем, что оператор O обладает свойством сохраняться, если он коммутирует с гамильтонианом и не зависит от времени. Имеем

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(\psi, \mathsf{O}\psi) &= \left(\frac{d\psi}{dt}, \mathsf{O}\psi\right) + \left(\psi, \mathsf{O}\frac{d\psi}{dt}\right) = \\ &= \{-(\mathsf{H}\psi, \mathsf{O}\psi) + (\psi, \mathsf{O}\mathsf{H}\psi)\}/i\hbar = \\ &= (\psi, [\mathsf{O}, \mathsf{H}]\psi)/i\hbar = 0 \qquad (5.13)\end{aligned}$$

(используя уравнение Шредингера и предполагаемую коммутативность $[\mathsf{H}, \mathsf{O}]=0$).

Далее, если система обладает некоторой симметрией, то операторы $\mathsf{T}(\mathsf{G}_a)$ любого элемента G_a в группе $\mathcal{G}$ будут коммутировать с гамильтонианом и, следовательно, будут сохраняться. На первый взгляд это предполагает существование большого числа сохраняющихся величин, но они не являются независимыми. Очевидно, что сохранение оператора $\mathsf{T}(\mathsf{G}_c)$ связано с сохранением $\mathsf{T}(\mathsf{G}_a)$ и $\mathsf{T}(\mathsf{G}_b)$, если $\mathsf{G}_a\mathsf{G}_b=\mathsf{G}_c$. Поэтому для каждой группы существует минимальное число сохраняющихся величин, соответствующее минимальному числу элементов группы, необходимому для вывода всех ее элементов путем перемножения. Так, для циклической группы, например C_3, существует лишь одна сохраняющаяся величина, ибо по определению циклической группы все ее элементы получаются возведением в степень одного-единственного элемента. В группе D_3 (гл. 2, табл. 2.5) для генерирования всех элементов необходимы только два: R_1 и R_3, и, таким образом, имеются две независимые сохраняющиеся вели-