m, мы делаем оператор $\mathsf{T}^{(m)}$ унитарным, а при целых m убеждаемся в непрерывности функции $\psi^{(m)}(\varphi)$ при изменении φ в пределах 2π.

Правила отбора для электрических дипольных переходов можно найти, если заметить, что величина z инвариантна относительно всех вращений вокруг оси z и, следовательно, принадлежит представлению с $m=0$. Для света, поляризованного в плоскости xy, зависимость от φ соответствующего оператора, как и в предыдущем примере, дается комбинацией $\exp(i\varphi)$ с $\exp(-i\varphi)$ и, следовательно, является суперпозицией представлений с $m=1$ и $m=-1$. Правило для образования произведений представлений группы $\mathcal{R}_2$ особенно простое, так как

$$\mathsf{T}^{(m)}(\mathsf{R}(a))\otimes\mathsf{T}^{(m')}(\mathsf{R}(a))=\exp(-ima-im'a)=\mathsf{T}^{(m+m')}(\mathsf{R}(a)).$$

Таким образом, свет, поляризованный вдоль оси z, индуцирует переходы, при которых величина m не изменяется ($\Delta m=0$), тогда как свет, поляризованный в плоскости xy, индуцирует переходы, при которых величина m изменяется на единицу ($\Delta m=\pm 1$).

На основании сказанного в § 5 можно попытаться установить закон сохранения в случае симметрии $\mathcal{R}_2$, если оператор поворота (5.18) можно преобразовать в эрмитов оператор. Легко видеть, что таким оператором может быть оператор $\partial/\partial\varphi$, умноженный на i. Действительно, если мы напишем $l_z=-i(\partial/\partial\varphi)$ и перейдем к декартовым координатам, то получим

$$l_z=-i\frac{\partial}{\partial\varphi}=-i\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)=(xp_y-yp_x)/\hbar, \qquad (5.19)$$

где $p_x=-i\hbar\partial/\partial x$ — обычное квантовомеханическое выражение для импульса. Это означает, что сохраняющейся величиной l_z является угловой момент относительно оси z. В собственных состояниях $\psi^{(m)}(\varphi)$ оператор l_z имеет собственные значения m.

§ 7. ТЕОРИЯ ГРУПП И ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

В большинстве реальных физических задач квантовой механики уравнение Шредингера не может быть решено точно ввиду его математической сложности, особенно если рассматривается большое число частиц. В таких случаях

при нахождении приближенного решения для основного состояния, а также, когда возможно, нескольких первых возбужденных состояний часто пользуются вариационным методом. Сущность метода заключается в том, что строят сравнительно простую нормированную пробную функцию ψ, которая содержит ряд варьируемых параметров, и вычисляют среднее значение гамильтониана $(\psi, H\psi)$. Можно показать, что при любых значениях параметров оно дает верхнюю границу энергии основного состояния. Минимизируя это среднее значение по переменным параметрам волновой функции, мы найдем минимальную верхнюю границу, возможную при выбранной форме пробной функции. С увеличением числа варьируемых параметров среднее значение $(\psi, H\psi)$ будет все точнее соответствовать энергии основного состояния, а пробная функция ψ — приближаться к волновой функции основного состояния. Затем выбирают пробные функции, ортогональные к функции основного состояния, и получают таким же образом приближения к первому возбужденному состоянию и т. д.

Если система обладает симметрией, то, не прибегая к расчетам, можно сказать, что под действием операций симметрии группы ее собственные функции преобразуются по неприводимым представлениям. Этим можно руководствоваться при выборе пробной варьируемой функции, отбрасывая функции, которые состоят из компонент, преобразующихся по разным неприводимым представлениям. Более того, в общем случае можно сказать, что физическая система, существующая за счет сил притяжения между своими компонентами, имеет основное состояние с максимальной симметрией. Математически это означает, что основное состояние должно преобразовываться подобно тождественному представлению, т. е. оно должно быть инвариантным относительно всех операций группы. Можно, например, строго показать, что основное состояние частицы, движущейся в поле со сферически-симметричным потенциалом $V(r)$, само является сферически-симметричным, т. е. $l=0$. Поэтому при аппроксимировании основного состояния следует брать только сферически-симметричные пробные функции. Чтобы найти первое возбужденное состояние, нужно сконструировать пробную функцию, преобразующуюся в соответствии с некоторым другим представлением, и обычно это представление имеет в не-

котором смысле наивысшую из оставшихся возможными симметрий. Например, в случае потенциала гармонического осциллятора первое возбужденное состояние соответствует значению $l=1$. Нам встретятся и другие случаи возбужденных состояний с максимальной симметрией (см., например, спектр атома водорода в гл. 8, § 5).

При вариационном методе в качестве пробной функции часто пользуются линейной комбинацией n определенных функций φ_i с коэффициентами c_i в качестве варьируемых параметров

$$\psi=\sum_{i=1}^{n} c_i\varphi_i. \tag{5.20}$$

В такой форме вариационный метод иногда называют методом Релея — Ритца, он эквивалентен диагонализации гамильтониана в конечном n-мерном пространстве выбранных функций φ_i. Если выбрать функции φ_i ортонормированными, то уравнение Шредингера $\mathsf{H}\psi=E\psi$ сводится к матричному уравнению. В самом деле, из уравнения $\mathsf{H}\psi=E\psi$ с учетом выражения (5.20) имеем

$$\sum_i c_i\mathsf{H}\varphi_i=E\sum_i c_i\varphi_i,$$

т. е.

$$\sum_i c_i\,(\varphi_j,\ \mathsf{H}\varphi_i)=Ec_j.$$

Обозначая матричный элемент $(\varphi_j,\ \mathsf{H}\varphi_i)$ через H_{ij}, получаем

$$\sum_i (H_{ji}-E\delta_{ji})\,c_i=0, \tag{5.21}$$

т. е. энергия E и коэффициенты c_i выступают как собственные значения и компоненты собственных векторов матрицы H_{ji}. Правда, из этого не следует, что точные собственные значения уравнения Шредингера могут быть получены из конечной матрицы $n\times n$. Она дает лишь приближение к E (верхнюю границу) и будет точной только в том случае, если точную волновую функцию ψ можно разложить в конечный ряд (5.20). В общем случае это невозможно, если только n не возрастает до бесконечности, что делает набор функций φ_i полным, но тогда становится бесконечной и матрица, которую надо диагонализовать.

Если функции φ_i не ортонормированы и их скалярное произведение обозначено через $S_{ji}=(\varphi_j, \varphi_i)$, то формула (5.21) принимает вид

$$\sum_i (H_{ji}-ES_{ji})\, c_i = 0, \tag{5.22}$$

и тогда энергия находится из детерминантного уравнения

$$|\mathsf{H}-E\mathsf{S}|=0. \tag{5.23}$$

В методе Релея — Ритца условие симметрии можно использовать двояко. Во-первых, в сумму (5.20) следует включать лишь такие базисные функции φ_i, которые преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению $\mathsf{T}^{(\alpha)}$. Если размерность представления больше единицы, что обычно бывает при описании возбужденных состояний, то в сумме (5.20) можно ограничиться функциями, которые преобразуются по некоторой строке представления $\mathsf{T}^{(\alpha)}$. Это ясно из формулы (4.63), которая показывает, что инвариантный оператор, например гамильтониан, имеет нулевые матричные элементы между функциями, преобразующимися по разным строкам представления. Кроме того, формула (4.63) показывает, что матричные элементы не зависят от индекса строки. Отсюда следует, что матрица H, определенная в базисе функций, преобразующихся по строке i неприводимого представления $\mathsf{T}^{(\alpha)}$, будет в точности такой же, как и матрица H в соответствующем базисе, где все функции преобразуются по какой-либо другой строке этого представления. Таким образом, необходимо лишь записать и диагонализовать матрицу для одного выбранного i. В том, что любой другой выбор j приводит к той же матрице и потому к тем же собственным значениям, всего лишь находит выражение факт s_α-кратного вырождения, где s_α — размерность представления $\mathsf{T}^{(\alpha)}$.

В следующем параграфе мы рассмотрим пример использования симметрии в методе Релея — Ритца (т. е. в матричном методе).

§ 8. НАРУШЕНИЕ СИММЕТРИИ ПРИ ВОЗМУЩЕНИИ

Во многих физических задачах гамильтониан рассматриваемой системы состоит из основной части и малой добавки (или нескольких малых добавок). Напишем

$$\mathsf{H}=\mathsf{H}_0+\mathsf{H}_1, \tag{5.24}$$