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

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

где H_1 — малая добавка. Часто оказывается, что оператор H_0 намного проще оператора H_1, и можно найти приближенное решение, рассматривая H_1 как возмущение точного решения H_0. В принципе возмущение следует рассматривать как степенной ряд по H_1, но мы здесь ограничимся поправками первого порядка, так как нас больше всего интересует влияние симметрии.

Для невырожденного уровня E_k напишем уравнение Шредингера невозмущенной системы в виде $\mathsf{H}_0\psi_k=E_k\psi_k$. Тогда, если считать ψ_k пробной функцией для H, среднее значение энергии будет равно $(\psi_k, \mathsf{H}\psi_k)=E_k+(\psi_k, \mathsf{H}_1\psi_k)$. Это означает, что поправка первого порядка к невозмущенному значению энергии E_k равна $\Delta E=(\psi_k, \mathsf{H}_1\psi_k)$.

Если энергетический уровень E_n вырожден и ему соответствует набор независимых волновых функций φ_{ni}, таких, что $\mathsf{H}_0\varphi_{ni}=E_n\varphi_{ni}$, то, чтобы найти поправку первого приближения, обусловленную возмущением H_1, мы должны взять пробную функцию типа (5.20) как линейную комбинацию вырожденных состояний. Из изложенного в § 7 явствует, что энергетические сдвиги определяются собственными значениями матрицы H_1 в базисе φ_{ni}.

Теперь предположим, что в разложении (5.24) гамильтониан H_0 принадлежит более высокой группе симметрии $\mathcal{G}_0$, а H_1 имеет более низкую группу симметрии $\mathcal{G}_1$, являющуюся лишь подгруппой группы $\mathcal{G}_0$. Разумеется, полный гамильтониан тоже принадлежит группе симметрии $\mathcal{G}_1$. Будем рассматривать случай, когда H_1 — малое возмущение, которое существенно не влияет на H_0, так что функции, соответствующие разным энергетическим уровням оператора H_0, не смешиваются. (Математически мы требуем выполнения условия $|\int\psi_n^*\mathsf{H}_1\psi_m|\ll|E_n-E_m|$.) Если имеется некоторое заданное собственное значение энергии E_n гамильтониана H_0, то, согласно сказанному в § 3, его собственные функции будут базисными функциями $\psi_i^{(\alpha)}$ некоторого неприводимого представления $\mathsf{T}^{(\alpha)}$ группы $\mathcal{G}_0$ и уровень будет s_α-кратно вырожденным. Интуиция подсказывает нам, что влияние гамильтониана H_1 должно приводить к снятию этого вырождения, так как группа $\mathcal{G}_1$ может не иметь неприводимого представления размерности s_α и поэтому не будет иметь собственных состояний с вырожденностью s_α. Пространство $L^{(\alpha)}$ собст-

венных функций уровня E_n по отношению к подгруппе $\mathcal{G}_1$ будет распадаться на подпространства, неприводимые относительно $\mathcal{G}_1$, т. е. в соответствии с обозначениями гл. 4, § 18

$$L^{(\alpha)} = \sum_{\tilde{\alpha},\, q} L^{(\tilde{\alpha}),\, q}. \tag{5.25}$$

Индекс q служит для обозначения пространств, которые преобразуются по эквивалентному неприводимому представлению $\mathsf{T}^{(\tilde{\alpha})}$ группы $\mathcal{G}_1$. Далее по таблице характеров для групп $\mathcal{G}_0$ и $\mathcal{G}_1$ нетрудно определить, какие индексы $\tilde{\alpha}$ группы $\mathcal{G}_1$ входят в формулу (5.25) для данного представления $\mathsf{T}^{(\alpha)}$ группы $\mathcal{G}_0$.

А. Примеры

Примеры такого анализа были даны в гл. 4, § 18 для перехода $D_3 \to C_3$. Было показано, что двумерное представление $\mathsf{T}^{(3)}$ группы D_3 сводится к сумме двух одномерных представлений C_3. В действительности, однако, этот частный случай понижения симметрии обычно не приводит к расщеплению энергетического дублета, так как два представления группы, являясь комплексно-сопряженными, имеют одинаковую энергию в случае действительного потенциала $V(\mathbf{r})$ (или, в более общем случае, для любого инвариантного относительно обращения времени гамильтониана; т. 2, гл. 15, § 7, п. Г).

При понижении симметрии типа $\mathcal{R}_2 \to C_3$ вырождение также не снимается, поскольку представления группы $\mathcal{R}_2$ не вырождены. В этом случае состояния, которые при симметрии $\mathcal{R}_2$ обозначались индексами $m=0, \pm 1, \pm 2, \ldots$, при симметрии C_3 будут обозначаться индексами $m=0, \pm 1$ с прибавлением или вычитанием любого числа, кратного трем.

Чтобы найти более интересный пример, нужно перейти к более сложной группе. Группа октаэдра O (гл. 9, § 3, п. А) имеет трехмерное неприводимое представление T_1, и при переходе к подгруппе D_3 можно из таблицы характеров (приложение 1) увидеть, что оно приводится к двум неприводимым представлениям $\mathsf{T}_1 = \mathsf{A}_2 \oplus \mathsf{E}$ группы D_3 с размерностью 1 и 2. Таким образом, при включении возмущения симметрии D_3 трижды вырожденный уровень T_1

гамильтониана группы симметрии O будет расщепляться на уровень A_2 и дублет E. Другие аналогичные примеры приведены в гл. 9, § 9, п. Б в связи с расщеплением атомных уровней в кристаллическом поле.

Б. Величина расщепления

Таблица характеров дала нам возможность установить характер расщепления вырожденных уровней, но она ничего не говорит ни о величине расщепления, ни даже о порядке возмущенных уровней. Полагая, что волновые функции невозмущенных уровней известны, эти характеристики расщепления можно найти, вычислив матричные элементы «возмущающего» гамильтониана H_1 и, если это необходимо, диагонализовав малую матрицу (§ 7). Как мы сейчас покажем, учет симметрии при выборе базиса матрицы и в этом случае упрощает расчет.

Из сказанного в конце предыдущего параграфа явствует, что в соответствии с разложением (5.25) матричные элементы возмущающего гамильтониана H_1 между функциями, преобразующимися по неэквивалентному неприводимому представлению $\mathsf{T}^{(\tilde{\alpha})}$, равны нулю и что в пределах набора функций $\psi_i^{(\tilde{\alpha})}$ с $i=1, 2, \ldots, s_{\tilde{\alpha}}$ матрица H_1 кратна единичной. Если какое-либо представление $\mathsf{T}^{(\tilde{\alpha})}$ в разложении (5.25) встречается только один раз, то, чтобы найти энергетический сдвиг, обусловленный возмущением H_1, нужно вычислить лишь среднее значение

$$(\psi_i^{(\tilde{\alpha})}, \mathsf{H}_1\psi_i^{(\tilde{\alpha})}) \tag{5.26}$$

для любой строки i. Если волновые функции невозмущенного уровня заданы в произвольном базисе, то найти возмущенные волновые функции $\psi_i^{(\tilde{\alpha})}$ можно с использованием проекционного оператора (4.50) или, в данном случае, с помощью более простого оператора (4.51). Затем можно прямо вычислить энергетический сдвиг (5.26). Если в разложении (5.25) представление $\mathsf{T}^{(\tilde{\alpha})}$ встречается более одного раза, скажем $m_{\tilde{\alpha}}$ раз, то тогда будут существовать $m_{\tilde{\alpha}}$ линейно-независимых функций типа $\psi_i^{(\tilde{\alpha})}$, которые можно обозначить через $\psi_i^{(\tilde{\alpha})q}$, где $q=1, 2, \ldots, m_{\tilde{\alpha}}$. В общем случае возмущение H_1 будет иметь между функциями

этого набора ненулевые матричные элементы, и энергетические сдвиги можно найти путем построения матрицы размера $m_{\tilde{\alpha}} \times m_{\tilde{\alpha}}$ в некотором удобном базисе и ее последующей диагонализации. Базисные функции снова находятся с использованием проекционного оператора (4.50), действующего на волновые функции невозмущенного вырожденного мультиплета. Применение общего метода, изложенного здесь, можно найти в гл. 8, § 5.

§ 9. НЕРАЗЛИЧИМОСТЬ ЧАСТИЦ

В классической механике может существовать система идентичных частиц, которые тем не менее можно различать между собой. Можно мысленно как-то выделить из них одну частицу в некоторый момент времени, а затем проследить ее путь. В квантовой же механике движение частицы описывается только волновой функцией, так что говорить о ее определенной траектории нельзя (принцип неопределенности). Поэтому в квантовой механике идентичные частицы неразличимы в том смысле, что если мы наблюдаем одну из них, то невозможно сказать, какая это частица. Математически утверждение неразличимости выражается в том, что все наблюдаемые величины представлены операторами, симметричными относительно перестановки частиц.

Гамильтониан системы n взаимодействующих частиц должен быть инвариантным относительно перестановок, а поэтому группа всех перестановок $\mathscr{S}_n$ (гл. 2, § 2, пример 10) является группой симметрии системы. Если не считать малых значений n, то имеется много разных неприводимых представлений группы $\mathscr{S}_n$, которые мы оставим до т. 2, гл. 17. Но если некоторое собственное состояние принадлежит неприводимому представлению $\Gamma^{(\alpha)}$ группы $\mathscr{S}_n$ с размерностью $s_\alpha > 1$, то вследствие симметрии всех физических операторов мы должны иметь вырождение, которое совершенно ненаблюдаемо. Никакой физический оператор не может привести к расщеплению уровней или индуцировать какие-либо переходы из одного вырожденного состояния в другое. В природе столь причудливая ситуация, по-видимому, не возникает. Опыт показывает, что единственными встречающимися представлениями груп-