

мерного осциллятора, согласно определениям операторов H и K_1 , имеем тождество вида $x^2 \equiv H + 2K_1$. Матричные элементы оператора x^2 могут быть вычислены по матричным элементам операторов группы H и K_1 , которые даются формулами (20.8) и (20.11) для неприводимых представлений. Заметим, что x^2 — это один из операторов, определяющих электромагнитные переходы квадрупольного типа.

§ 2. ЭФФЕКТ ЯНА — ТЕЛЛЕРА И СПОНТАННОЕ НАРУШЕНИЕ СИММЕТРИИ

Эффект Яна—Теллера связан с симметриями, рассматриваемыми при приближенном разбиении гамильтониана. Поскольку разбиение является лишь приближенным, имеются члены, нарушающие симметрию. Чтобы отличить этот эффект от нарушения симметрии, связанного с добавлением внешнего возмущения (гл. 5, § 8), иногда пользуются термином «спонтанное нарушение». Хотя это понятие носит весьма общий характер, впервые эффект Яна—Теллера был рассмотрен в теории строения молекул, где он проявляется наиболее четко. Позже он нашел приложение в теории элементарных частиц. Для большей наглядности мы, рассматривая эффект Яна—Теллера, будем говорить о строении молекул, но общность выводов будет очевидна. В конце параграфа мы кратко коснемся приложения к элементарным частицам.

A. Адиабатическое приближение

Молекула состоит из ядер и электронов, взаимодействующих за счет обычных электрических сил; обозначим координаты ядер через R , а электронов — через r . Поскольку масса ядра более чем в 1000 раз превышает массу электрона, а силы взаимодействия одни и те же, ядра должны двигаться значительно медленнее электронов. Основное приближение состоит в том, чтобы сначала рассчитать орбитальное движение электронов, считая ядра неподвижными, а затем вычислить равновесные положения, рассчитать вращательное и колебательное движения ядер и оценить их влияние на энергию электронов. Такое приближение называется адиабатическим, но в случае

молекул его часто называют приближением Борна—Оппенгеймера.

Рассмотрим это приближение более детально. Запишем полный гамильтониан в виде

$$H(R, r) = T_N(R) + T_e(r) + V(R, r), \quad (20.12)$$

где T_N и T_e —кинетические энергии ядер и электронов, а V —потенциальная энергия взаимодействия трех видов: ядер с ядрами, электронов с электронами и электронов с ядрами. В адиабатическом приближении прежде всего решается уравнение Шредингера для электронов

$$\{T_e(r) + V(R, r)\} \psi_n(R, r) = E_n(R) \psi_n(R, r), \quad (20.13)$$

в котором вектор R фиксирован. Мы нумеруем собственные значения индексом n , хотя на практике индекс должен быть составным ввиду многомерности координат электронов r . Затем находят приближенную собственную функцию Ψ гамильтониана (20.12), записывая ее в виде $\Psi(R, r) = \psi_n(R, r) \Phi_n(R)$. Подстановка этой функции в уравнение Шредингера $H(R, r) \Psi = E \Psi$ приводит к уравнению

$$\{T_N(R) + E_n(R)\} \Phi_n(R) = E \Phi_n(R), \quad (20.14)$$

если пренебречь производными функций $\psi_n(R, r)$ по R . В этом пренебрежении и состоит адиабатическое приближение в своей простейшей форме. Зная энергию электронов $E_n(R)$, даваемые при любом фиксированном R уравнением (20.13), мы можем в принципе решить уравнение (20.14) и тем самым найти полное решение.

Практически решение уравнения (20.14) находят, развивая далее мысль о медленном движении ядер. Для определения низшей энергии сначала пренебрегают кинетической энергией $T_N(R)$ и просто минимизируют функцию $E_0(R)$, например для каждой компоненты R_i вектора R полагают

$$\partial E_0(R) / \partial R_i = 0. \quad (20.15)$$

Отсюда находят равновесные положения ядер $R = R_0$. Разумеется, при этом лишь фиксируется их относительное расположение, и включение $T_N(R)$ приводит к учету вращательной энергии. Разлагая в ряд потенциальную функцию $E_0(R)$ вблизи R_0 , можно учесть колебания

относительно положений равновесия (гл. 6). В данной главе мы ограничимся статическими положениями равновесия.

Б. Роль симметрии

Полный гамильтониан $H(R, r)$ должен быть инвариантным относительно всех совместных вращений ядер и электронов, поскольку взаимодействия зависят только от относительных расстояний. Отсюда следует известный вывод о том, что полная волновая функция Ψ характеризуется определенным угловым моментом J , который в данной задаче будет связан с вращательным движением. В этом нет ничего нового по сравнению с рассмотренным ранее общим результатом.

В этой задаче интересна симметрия потенциала $V(R, r)$, которым при заданном R определяется движение электронов. Если рассматривать этот потенциал как функцию координат электронов r , то он не будет инвариантным относительно всех вращений векторов r , поскольку координаты ядер R фиксированы (их равновесные значения R_0). Но если в равновесном расположении ядер имеется симметрия по отношению к точечной группе \mathcal{G} , то потенциал $V(R_0, r)$ должен обладать той же симметрией. Когда в молекуле входят несколько одинаковых атомов, как в примере, рассмотренном в гл. 6, есть основания надеяться найти подобную симметрию. Наличие симметрии проявится как в колебательном спектре (примеры в гл. 6), так и в уровнях энергии электронов E_n , которые приобретут характерные вырождения, соответствующие неприводимым представлениям $T^{(\alpha)}$ группы \mathcal{G} (гл. 14, § 4).

Рассмотрим теперь более внимательно уравнения (20.13) и (20.15) в случае симметричной равновесной конфигурации. Мы обнаружим, что во многих случаях распределение электронов достаточно асимметрично — настолько, что равновесные положения ядер сдвигаются относительно симметричных положений; это и есть эффект Яна—Теллера. Дифференцируя уравнение Шредингера (20.13) по R_i , получаем

$$\partial E_0(R)/\partial R_i = \langle \psi_0 | \partial V(R, r) / \partial R_i | \psi_0 \rangle. \quad (20.16)$$

Согласно формуле (20.15), эти матричные элементы должны быть равны нулю в равновесных положениях $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0$. Посмотрим, что значит равенство нулю этих матричных элементов, пользуясь методом правил отбора (гл. 5, § 4). Как было показано в гл. 6, набор $3N$ координат R_i можно определить так, чтобы они принадлежали некоторым неприводимым представлениям $T^{(\gamma)}$ группы G . Если R_i — симметричная координата, принадлежащая тождественному представлению $T^{(1)}$, то ввиду инвариантности потенциала V тем же свойством обладает и $\partial V / \partial R_i$. Следовательно, какому бы представлению ни принадлежала волновая функция ψ_0 , нет никаких требований симметрии, в силу которых матричные элементы должны были бы обращаться в нуль. Но любую симметричную координату можно изменять до бесконечности, не нарушая симметрии, и таким путем можно добиться, что матричный элемент будет равен нулю; это будет означать лишь наличие определенных размеров и других свободных параметров симметричной системы. Для остальных, несимметричных координат такая свобода выбора отсутствует, поскольку нулевые значения любой из них означают отклонение от симметрии. Следовательно, если матричные элементы (20.16) должны обращаться в нуль, это должно быть в силу симметрии. Поскольку функция V инвариантна, набор представлений $T^{(\gamma)}$, которому принадлежат производные $\partial V / \partial R_i$, совпадает с набором, которому принадлежат сами координаты. Таким образом, мы требуем равенства нулю величины (20.16) для всех $T^{(\gamma)}$, отличных от $T^{(1)}$, что имеет место для координат \mathbf{R} . [Здесь следует исключить вращательные и колебательные координаты (гл. 6, § 5), поскольку потенциал V не зависит от них.] В соответствии с правилами отбора (гл. 5, § 4) это означает, что представление $T^{(\alpha)}$ не должно появляться в разложении произведения $T^{(\alpha)} \otimes T^{(\gamma)}$; для характеров групп это эквивалентно условию

$$\sum_{G_a} \chi^{(\alpha)*}(G_a) \chi^{(\gamma)}(G_a) \chi^{(\alpha)}(G_a) = 0, \\ \sum_{G_a} |\chi^{(\alpha)}(G_a)|^2 \chi^{(\gamma)}(G_a) = 0. \quad (20.17)$$

В случае любого одномерного (унитарного) представления $T^{(\alpha)}$ мы имеем $|\chi^{(\alpha)}(G_a)|^2 = 1$ для каждого элемента G_a , так что условие (20.17) всегда выполняется ввиду орто-

гональности $\chi^{(\nu)}$ с тождественным представлением. В случае же представлений, размерность которых превышает единицу, можно показать, что (если не рассматривать линейных молекул) существует по крайней мере одно представление $T^{(\nu)}$, для которого условие (20.17) не выполняется. Поэтому если в электронном основном состоянии имеется вырождение, то условие минимума энергии (20.15) не выполняется в симметричном положении, и низшее значение энергии достигается в несимметричном положении равновесия (в последнем, как правило, отсутствуют вырождения). Интересно, что в случае одномерного представления $T^{(\alpha)}$ электронная плотность $|\psi_0|^2$ инвариантна, поскольку $|\chi^{(\alpha)}(G_a)|^2 = 1$ (это верно даже в том случае, когда $T^{(\alpha)}$ не является тождественным представлением, а функция Ψ_0 сама по себе не является инвариантом). Интуиция подсказывает нам, что в такой ситуации симметрия не должна нарушаться, тогда как к представлениям большей размерности это, вообще говоря, не относится.

Рассмотрим в качестве примера молекулу аммиака (гл. 6, § 5). Шесть ее внутренних координат принадлежат представлениям A_1 и E , причем каждое из них входит дважды. Предположим, что электронная волновая функция принадлежит двумерному представлению E и содержит вырождение. Тогда матричные элементы (20.16), соответствующие двум симметричным координатам типа A_1 , не будут обращаться в нуль в силу симметрии. Но можно добиться этого, выбрав соответствующим образом угол связи ϕ и длину связи NH. В случае координат типа E , взяв известные характеристики, мы увидим, что условие (20.17) не выполняется при $T^{(\alpha)} = T^{(\nu)} = E$ и, следовательно, симметричное положение не является положением равновесия.

Экспериментально наблюдать эффект Яна—Теллера не очень просто. Это объясняется тем, что основные электронные состояния молекул обычно симметричны и потому невырождены. Но данный эффект должен проявляться в возбужденных состояниях; самый лучший пример — это, по-видимому, спектр фотоэлектронов из метана (см. книгу [2]). Он показывает, что в конечном ионизованном состоянии метана его молекула деформирована и отличается от правильного тетраэдра.

Выше мы не учитывали спина. Можно показать, что, хотя в принципе любое спиновое вырождение (кроме двукратного вырождения по отношению к обращению времени при нечетном числе электронов) приводит к янтлеровскому нарушению симметрии, эффект очень мал.

В. Спонтанное нарушение симметрии

В приближении Борна—Оппенгеймера существует очень интересный эффект, относящийся к симметрии и возможный во многих других физических системах: спонтанное нарушение симметрии. Полный гамильтониан обладает полной группой симметрии \mathcal{R}_3 , поскольку он зависит только от относительных взаимодействий между ядрами и электронами, входящими в систему. Но при нахождении приближенного решения мы использовали подгруппу группы \mathcal{R}_3 — точечную группу \mathcal{G} , соответствующую равновесному расположению ядер. В этом смысле можно говорить о том, что произошло нарушение (понижение) симметрии от \mathcal{R}_3 до \mathcal{G} ; симметрию можно восстановить, только если учесть вращательное движение молекулы, т. е. если в дополнение к движению электронов и колебаниям ядер допустить и вращение всей системы. В макроскопическом кристалле же группа симметрии \mathcal{G} приобретает большое значение, поскольку кристалл обладает макроскопическим моментом инерции и потому квант энергии вращательного движения очень мал.

В случае одной молекулы ограничение симметрии от группы \mathcal{R}_3 до точечной группы \mathcal{G} представляется, может быть, вполне естественным ввиду различия между электронами и ядрами. Но такое же ограничение встречаем и в других физических системах. Например, все нуклоны, входящие в состав ядра, одинаковы, но есть данные, убедительно свидетельствующие о том, что ядро имеет несферическую равновесную форму и вращается. Число нуклонов в ядре достаточно велико (~ 100), для того чтобы подгруппа симметрии была не точечной, а непрерывной группой \mathcal{R}_2 . Другими элементами симметрии являются все вращения вокруг осей второго порядка, перпендикулярных оси \mathcal{R}_2 ; соответствующая группа обозначается через D_∞ и является предельной для D_n . Макроскопическая система ядер, подобная кристаллу,

в которой проявлялась бы симметрия D_∞ , не существует, но наличие такой симметрии находит отражение во вращательных уровнях энергии ядер.

Еще один более сложный пример нам дает теория сверхпроводимости. Здесь мы имеем дело не с вращательной симметрией, а с сохранением числа электронов. Такая симметрия столь очевидна в случае нерелятивистской системы, что о ней обычно вообще не упоминают. Группа, соответствующая этой симметрии, является унитарной одномерной; она описывается единственным параметром α , причем операторы группы имеют вид $\exp(i\alpha N)$, где N — оператор числа частиц. Основу теории составляет построение возможно более простой формы пробной волновой функции, нарушающей указанную симметрию и не сохраняющей числа частиц — в виде суперпозиции состояний с разными числами частиц. Для системы с большим числом электронов, в которой взаимодействие осуществляется преимущественно через пары одночастичных состояний, различающихся обращением времени, такое приближение оказывается достаточно хорошим. В случае же системы с малым числом частиц нужно вернуться к состоянию с определенным числом частиц (величиной, аналогичной угловому моменту молекулы в предыдущем примере), и этого можно достичь, действуя проекционным оператором числа частиц на пробную волновую функцию, нарушающую симметрию. Здесь опять в макроскопической системе решение с нарушением симметрии приобретает смысл и позволяет объяснить явление сверхпроводимости, при которой сопротивление электрическому току равно нулю. (Возбуждения из состояния с нарушенной симметрией возможны лишь тогда, когда энергия превышает определенную энергетическую щель, в то время как в системе свободных электронов возможны возбуждения со сколь угодно малой энергией.)

В качестве последнего примера мы кратко остановимся на спонтанном нарушении симметрии в релятивистской теории поля, описывающей элементарные частицы. Оно возникает при попытке объединить теории электромагнитных и слабых (β -распадных) взаимодействий. Ввиду малого радиуса слабых взаимодействий соответствующие кванты поля (векторные мезоны) должны в отличие от фотонов обладать конечной массой. Это обстоятельство

вносит в теорию поля расходимости, на первый взгляд неустранимые. В случае квантов поля с нулевой массой покоя такие трудности не возникают и удается построить объединенный лагранжиан, инвариантный относительно набора калибровочных преобразований (гл. 16, § 3, п. Д) и позволяющий надеяться на то, что можно будет установить соотношение между константами связи слабого и электромагнитного взаимодействий. Решающий шаг введения конечной массы покоя для векторных мезонов делается на основе предположения о нарушенной симметрии. Предполагается, что вакуум не является инвариантом полной группы калибровочной симметрии (и даже не принадлежит никакому неприводимому представлению этой группы), но инвариантен относительно некоторой ее подгруппы. Тем самым в лагранжиан вводятся члены, эквивалентные наличию конечной массы у некоторых векторных мезонов. При подходящем выборе калибровочной группы и ее подгруппы, относительно которой вакуум остается инвариантным, можно добиться, чтобы фотон сохранил свою нулевую массу покоя, а векторные мезоны приобрели массу, отличную от нуля. Такой способ введения массы позволяет избежать расходимостей, о которых упоминалось выше. Механизм, которым обусловлена нарушенная симметрия вакуума, не вполне ясен, но, по-видимому, он требует введения дополнительного поля скалярных частиц, «конспирация» которых и дает третью компоненту, необходимую мезонам для приобретения массы. (Напомним, что, как говорилось в гл. 16, § 3, п. Ж, фотон имеет лишь два состояния с $m = \pm 1$, тогда как частица с конечной массой и спином $s = 1$ должна иметь состояния с $m = \pm 1$ и $m = 0$.)

§ 3. НОРМАЛЬНЫЕ ПОДГРУППЫ, ПОЛУПРЯМЫЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ И МАЛЫЕ ГРУППЫ

В начале книги мы ограничились в изложении теории групп теми свойствами, которые необходимы для понимания физических приложений. Но имеется ряд очень интересных свойств (даже конечных групп), о которых мы совсем не упоминали. Мы введем здесь понятие нормальной подгруппы и покажем, как им пользоваться для