

ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ

1. Рассмотрим уравнение Шредингера $H\Psi = E\Psi$ для системы, состоящей из двух тождественных частиц. Примем ради простоты, что каждая частица имеет одну степень свободы; пусть их координатами будут x и y . Тогда

$$H\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Psi(x, y) + V(x, y) \Psi(x, y) = E\Psi(x, y), \quad (11.1)$$

где m — масса каждой из частиц. Так как частицы тождественны, потенциальная энергия должна быть одинаковой как в случае, когда первая частица находится в положении a , а вторая — в положении b , так и в случае, когда первая находится в b , а вторая — в a . Иначе говоря, для всех значений a и b

$$V(a, b) = V(b, a). \quad (11.2)$$

Предположим, что (11.1) имеет дискретный спектр и что $\Psi_x(x, y)$ принадлежит дискретному собственному значению E_x . Примем также, что этому собственному значению не принадлежат другие линейно независимые собственные функции; тогда наиболее общее решение дифференциального уравнения для Ψ_x :

$$H\Psi_x = E_x\Psi_x, \quad (11.3)$$

обращающееся в нуль при стремлении x или y к $+\infty$ или $-\infty$, является произведением Ψ_x на константу.

Рассмотрим функцию $P\Psi_x = \bar{\Psi}_x$, определенную таким образом, что

$$P\Psi_x(a, b) = \bar{\Psi}_x(a, b) = \Psi_x(b, a) \quad (11.4)$$

для всех значений a и b . Покажем, что $\bar{\Psi}_x(a, b)$ также является решением дифференциального уравнения (11.3). Временно обозначим производную функции $f(x, y)$ по первой переменной через

$f^{(1)}(x, y)$, а по второй переменной — через $f^{(2)}(x, y)$. Иначе говоря

$$\begin{aligned}\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} &= f^{(1)}(x, y), & \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} &= f^{(2)}(x, y), \\ \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2} &= \frac{\partial f^{(1)}(x, y)}{\partial x} = f^{(1)(1)}(x, y) \end{aligned}\quad (11.5)$$

и т. д. Аналогичным образом

$$\frac{\partial f(y, x)}{\partial x} = f^{(2)}(y, x), \quad \frac{\partial f(y, x)}{\partial y} = f^{(1)}(y, x).$$

Тогда дифференцирование функции (11.4) по a и b дает

$$\begin{aligned}\bar{\psi}_x^{(1)}(a, b) &= \psi_x^{(2)}(b, a), & \bar{\psi}_x^{(1)(1)}(a, b) &= \psi_x^{(2)(2)}(b, a), \\ \bar{\psi}_x^{(2)}(a, b) &= \psi_x^{(1)}(b, a), & \bar{\psi}_x^{(2)(2)}(a, b) &= \psi_x^{(1)(1)}(b, a). \end{aligned}\quad (11.6)$$

Вычислим теперь

$$\begin{aligned}H\bar{\psi}_x(x, y) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \bar{\psi}_x(x, y) + V(x, y) \bar{\psi}_x(x, y) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} [\bar{\psi}_x^{(1)(1)}(x, y) + \bar{\psi}_x^{(2)(2)}(x, y)] + V(x, y) \bar{\psi}_x(x, y). \end{aligned}\quad (11.7)$$

Используя (11.6), (11.4), (11.2) и (11.3), получаем уравнение

$$\begin{aligned}H\bar{\psi}_x(x, y) &= -\frac{\hbar^2}{2m} [\psi_x^{(2)(2)}(y, x) + \psi_x^{(1)(1)}(y, x)] + V(y, x) \psi_x(y, x) = \\ &= E_x \psi_x(y, x) = E_x \bar{\psi}_x(x, y). \end{aligned}\quad (11.8)$$

Таким образом, $P\psi_x(x, y) = \bar{\psi}_x(x, y)$ также является решением дифференциального уравнения (11.3), удовлетворяющим тем же граничным условиям на $\pm\infty$. Оно должно быть, следовательно, кратным функции $\psi_x(x, y)$:

$$\bar{\psi}_x(x, y) = c\psi_x(x, y). \quad (11.9)$$

Чтобы определить постоянную c , заметим, что в силу (11.4),

$$c\psi_x(a, b) = \bar{\psi}_x(a, b) = \psi_x(b, a) \quad (11.10)$$

для всех значений a и b . Если записать (11.10) сначала для пары значений y, x , а затем для пары x, y

$$c\psi_x(y, x) = \psi_x(x, y), \quad c\psi_x(x, y) = \psi_x(y, x), \quad (11.11)$$

то получим

$$c^2\psi_x(x, y) = \psi_x(x, y);$$

так как $\psi_x(x, y)$ не равна тождественно нулю, $c^2 = 1$ и $c = \pm 1$. Таким образом, при всех x и y

$$\bar{\psi}_x(x, y) = \psi_x(y, x) = \pm \psi_x(x, y). \quad (11.12)$$

Собственная функция $\psi(x, y)$ в точке x, y имеют либо значение, равное значению в точке y, x , либо значение, противоположное по знаку. Из общих соображений нельзя определить, имеет ли место первый случай или второй; однако для всякой функции $\psi(x, y)$, удовлетворяющей упомянутым выше условиям (т. е. для всякого определенного собственного значения), может осуществляться лишь одна из двух возможностей. Собственные значения и собственные функции, для которых в (11.12) следует брать знак „+“, называются *симметричными собственными значениями и собственными функциями*; а те, для которых следует брать знак „—“, называются *антисимметричными*. Таким образом мы получаем качественную классификацию собственных значений и собственных функций уравнения Шредингера на классы в зависимости от того, подчиняются ли они соотношению (11.12) со знаком „+“, или „—“.

Вполне аналогичные и даже несколько более простые аргументы применимы к уравнению для собственных значений

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x), \quad (11.13)$$

где

$$V(x) = V(-x), \quad (11.14)$$

если определить

$$\mathbf{P}\psi(x) = \psi(-x). \quad (11.15)$$

Тогда вместо (11.12) получим

$$\psi(x) = \pm \psi(-x). \quad (11.16)$$

Это является просто констатацией того хорошо известного факта, что все собственные функции являются либо четными, либо нечетными функциями от x .

Распространим эти соображения на более общий случай дискретного собственного значения с несколькими (но в конечном числе) линейно независимыми собственными функциями¹⁾. При этом вычисления мы будем заменять, где это возможно, качественными рассуждениями; ясно, что конкретный вид оператора Гамильтона (11.1) и (11.13) не является существенным и что в первом случае играет роль тождественность двух частиц, а во втором —

¹⁾ Здесь важен не столько дискретный характер собственных значений, сколько конечное число собственных функций, принадлежащих данному собственному значению. Вся теория может быть распространена почти без всяких изменений на „дискретные комплексные собственные значения“, с которыми имеет дело гамовская теория α -распада ядер, хотя они и не являются дискретными в указанном выше смысле, так как интегралы от квадратов соответствующих собственных функций расходятся.

лишь равноправность двух направлений $+X$ и $-X$. Мы получим соотношения, аналогичные (11.12) и (11.16), которые аналогичным образом выделяют разные типы собственных функций: собственные функции, принадлежащие данному собственному значению, удовлетворяют одному из нескольких наборов соотношений, и, наоборот, собственные значения, собственные функции которых удовлетворяют тому же набору соотношений, обладают сходными свойствами. Собственные функции различных типов относятся к термам с разными свойствами; эти свойства образуют основу для классификации уровней („зоологии уровней“).

Соображения, которые привели к (11.12), опираются на то обстоятельство, что (11.1) инвариантно относительно преобразования

$$x' = y, \quad y' = x. \quad (11.17)$$

Отсюда следует, что функция ¹⁾ $P\psi_x$, определяемая соотношением

$$P\psi_x(a, b) = \psi_x(b, a),$$

которое тождественно выполняется для всех a и b , является решением уравнения $H\psi = E\psi$, если только ψ_x является его решением.

Для обобщения этого результата положим, что R — вещественное ортогональное преобразование

$$\begin{aligned} x'_1 &= R_{11}x_1 + R_{12}x_2 + \dots + R_{1n}x_n, \\ x'_2 &= R_{21}x_1 + R_{22}x_2 + \dots + R_{2n}x_n, \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ x'_n &= R_{n1}x_1 + R_{n2}x_2 + \dots + R_{nn}x_n, \end{aligned} \quad (11.18a)$$

и определим $P_R f$ как функцию, для которой соотношение

$$P_R f(x'_1, x'_2, \dots, x'_n) = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (11.19)$$

тождественно выполняется либо по переменным x_1, x_2, \dots, x_n [в этом случае x'_1, x'_2, \dots, x'_n следует рассматривать как представленные выражениями (11.18a)], либо по x'_1, x'_2, \dots, x'_n ; в последнем случае вместо x_i подставляется

$$x_i = \sum_{j=1}^n R_{ji} x'_j. \quad (11.18b)$$

¹⁾ $P\psi$ означает функцию так же, как обычные обозначения функций f или g ; $P\psi(x, y)$ является значением этой функции в точке x, y . Так, например, (11.19) означает, что $P_R f$ в точке x'_1, x'_2, \dots, x'_n имеет то же значение, что и функция f в точке x_1, x_2, \dots, x_n .

Таким образом, P_R есть оператор, заменяющий x'_i на x_i . Однако, так как в подобном словесном определении различие между операцией P_R и обратной к ней не вполне ясно, то по существу во всех расчетах будут использоваться формальные определения, выраженные соотношениями (11.19) и (11.18a) или (11.18б).

Если теперь две точки x_1, x_2, \dots, x_n и x'_1, x'_2, \dots, x'_n конфигурационного пространства, которые преобразуются друг в друга с помощью заданного преобразования R , являются физически эквивалентными (т. е. они отличаются лишь перестановкой положений двух тождественных частиц), то и две функции ψ и $P_R\psi$ также эквивалентны (в $P_R\psi$ вторая частица просто играет ту же роль, которую первая играла в ψ , и наоборот). Если ψ — волновая функция стационарного состояния, то этим свойством обладает и $P_R\psi$, и обе они относятся к одной и той же энергии. Из уравнения $H\psi = E\psi$ следует, что $HP_R\psi = EP_R\psi$ и H инвариантно относительно операции P_R .

Преобразования R , которые преобразуют эквивалентные точки друг в друга, образуют группу — „группу уравнения Шредингера“, так как произведения таких преобразований и их обратные также преобразуют одни эквивалентные точки в другие (т. е. принадлежат этой группе). Тождественным элементом группы является тождественное преобразование, переводящее каждую точку в саму себя. Сама эта группа называется группой симметрии конфигурационного пространства.

Аналогичные соображения применимы к оператору P_R . Легко видеть, что $P_S \cdot P_R = P_{SR}$. Преобразование R переводит x в x' , так что $P_R f(x'_i) = f(x_i)$, а S переводит x' в x'' , так что $P_S g(x''_i) = g(x'_i)$, и, следовательно, для $g(x) = P_R f(x)$

$$P_S P_R f(x''_i) = P_R f(x'_i) = f(x_i).$$

Но SR преобразует x непосредственно в x'' , так что

$$P_{SR} f(x''_i) = f(x_i),$$

что дает соотношение, определяющее $P_{SR}f$. Так как f является произвольной функцией, то отсюда следует, что

$$P_{SR} = P_S \cdot P_R. \quad (11.22)$$

Группа P_R изоморфна группе R .

Определение (11.19) функции $P_R f$ может быть также записано в виде

$$P_R f(x_1, \dots, x_n) = f(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n), \quad (11.19a)$$

где

$$\bar{x}_i = \sum_j (R^{-1})_{ij} x_j.$$

Следовательно, при вычислении $P_S P_R f$ имеется искушение действовать следующим образом:

$$P_S P_R f(x_1, \dots, x_n) = P_S f(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n), \quad (*)$$

$$P_S f(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n) = f(\bar{\bar{x}}_1, \dots, \bar{\bar{x}}_n),$$

где

$$\bar{\bar{x}}_l = \sum_b (S^{-1})_{lb} \bar{x}_b,$$

и поэтому

$$\bar{\bar{x}}_l = \sum_{lj} (S^{-1})_{lb} (R^{-1})_{lj} x_j = \sum_j (S^{-1} R^{-1})_{lj} x_j = \sum_j ((RS)^{-1})_{lj} x_j. \quad (**)$$

Тогда можно найти, что

$$P_S P_R f(x_1, \dots, x_n) = f(\bar{\bar{x}}_1, \dots, \bar{\bar{x}}_n).$$

Так как, в силу (11.19a), это равенство служит определением $P_{RS} f$, можно заключить, что $P_S P_R f = P_{RS} f$.

Тогда возникает вопрос о том, какое из этих двух вычислений правильно; то, которое приводит к (11.20), или последнее. Как читатель уже подозревает, правильным является расчет, приводящий к (11.20). Ошибка последнего вычисления содержится в соотношении (*). Представляется, что это равенство следует из (11.19a) [или (11.19)], если применить к обеим частям P_S . Однако операторы можно применять только к функциям, а две части равенства (11.19a) представляют значения функций (числа) для определенных значений аргумента. Функцию $P_R f$ можно обозначить через \bar{f} ; тогда $P_S (P_R f) = P_S \bar{f}$. Получив это равенство, можно подставить любые значения аргументов, и получающиеся при этом соотношения будут правильными. Такое рассуждение приведет к (11.20). С другой стороны, нельзя применять P_S к числам.

Предположим, например, что равенство $f(x) = g(x')$ выполняется для всех значений x , если $x' = x + 1$, и что P_S является операцией замены переменной на ее обратную величину. Тогда можно заключить, что

$$P_S f(x) = P_S g(x'),$$

или

$$f\left(\frac{1}{x}\right) = g\left(\frac{1}{x'}\right),$$

при $x' = x + 1$. Ясно, что такое равенство неправильно.

Мысль о возможности перехода от (*) к (**) не возникает, если помнить, что $P_S P_R f = P_S (P_R f)$ является функцией. Если бы такая запись не была слишком непривычной, целесообразнее было бы писать выражение $(P_S P_R f)(x_1, \dots, x_n)$ для значения этой функции в точке x_1, \dots, x_n , показывая, что $P_S P_R f$ является символом функции, каким являются часто F, g и т. д.

Следует заметить также, что определение, следующее из (11.19), (11.18a), является естественным. Конфигурация с координатами x'_i в штрихованной системе и конфигурация с координатами x_i в нештрихованной системе физически тождественны. В этом заключается смысл (11.18a).

Тогда смысл (11.19) состоит в том, что волновая функция $P_R f$ штрихованной системы и волновая функция f в нештрихованной системе имеют одни и те же значения для одной и той же конфигурации.

3. *Операторы P линейны.* Подстановка x вместо x' в сумме равносильна выполнению той же операции в каждом из отдельных слагаемых; далее, умножение функции, в которой сделана такая подстановка, на постоянный множитель дает тот же результат, что и умножение и последующая подстановка. Иначе говоря,

$$P(af + bg) = aPf + Pg. \quad (11.21)$$

Так как оператор P представляет собой просто преобразование к новой ортогональной системе координат в конфигурационном пространстве, P должен быть унитарным, т. е. для двух произвольных функций f и g скалярное произведение не меняется:

$$(f, g) = (Pf, Pg).$$

Резюмируя, можно сказать, что при сделанных нами весьма общих предположениях P является унитарным линейным оператором.

В рассматриваемом частном случае P обладает также свойством

$$Pfg = Pf \cdot Pg, \quad (11.22)$$

которое следует непосредственно из его определения. Это свойство оператора P не является таким общим, как его линейность и унитарность.

4. В большинстве случаев группа уравнения Шредингера может быть определена *из общих физических соображений*.

Рассмотрим систему из n электронов, причем координаты k -го электрона обозначим через x_k, y_k, z_k ¹⁾. Тогда уравнение Шредингера инвариантно относительно двух типов преобразований. Первое из них описывает перестановку электронов и имеет вид

$$\begin{aligned} x_1 &= x_{\alpha_1}, & y_1 &= y_{\alpha_1}, & z_1 &= z_{\alpha_1}, \\ x_2 &= x_{\alpha_2}, & y_2 &= y_{\alpha_2}, & z_2 &= z_{\alpha_2}, \\ \dots & & \dots & & \dots & \\ x_n &= x_{\alpha_n}, & y_n &= y_{\alpha_n}, & z_n &= z_{\alpha_n}, \end{aligned} \quad (11.E.1)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ — произвольная перестановка чисел $1, 2, 3, \dots, n$. Инвариантность относительно таких преобразований следует из физической эквивалентности всех электронов. Разумеется, то же самое

¹⁾ Таким образом, мы имеем $3n$ переменных $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n$ вместо n переменных x_1, x_2, \dots, x_n .

относится к протонам, α -частицам и т. д. Второй тип преобразований описывает вращение системы координат и имеет вид

$$\begin{aligned} x'_1 &= \beta_{11}x_1 + \beta_{12}y_1 + \beta_{13}z_1, & y'_1 &= \beta_{21}x_1 + \beta_{22}y_1 + \beta_{23}z_1, \\ x'_2 &= \beta_{11}x_2 + \beta_{12}y_2 + \beta_{13}z_2, & y'_2 &= \beta_{21}x_2 + \beta_{22}y_2 + \beta_{23}z_2, \\ \cdot &\quad \cdot & \cdot &\quad \cdot \\ x'_n &= \beta_{11}x_n + \beta_{12}y_n + \beta_{13}z_n, & y'_n &= \beta_{21}x_n + \beta_{22}y_n + \beta_{23}z_n, \\ z'_1 &= \beta_{31}x_1 + \beta_{32}y_1 + \beta_{33}z_1, \\ z'_2 &= \beta_{31}x_2 + \beta_{32}y_2 + \beta_{33}z_2, \\ \cdot &\quad \cdot & \cdot &\quad \cdot \\ z'_n &= \beta_{31}x_n + \beta_{32}y_n + \beta_{33}z_n, \end{aligned} \tag{11.E.2}$$

где (β_{ik}) — вещественная ортогональная матрица; равенства (11.E.2) означают лишь переход к системе координат с иной ориентацией. Физическая эквивалентность всех направлений в пространстве (по крайней мере в отсутствие внешних полей) приводит тогда к инвариантности относительно таких преобразований.

Ясно, что уравнение Шредингера инвариантно также относительно преобразований, объединяющих (11.E.1) и (11.E.2). Преобразования (11.E.1) образуют группу, изоморфную группе перестановок n объектов (симметрической группе); преобразования (11.E.2) — группу, изоморфную трехмерной группе вращений.

Обозначим элементы группы уравнения Шредингера через R , S , ... Существуют операторы P_R , P_S , ..., соответствующие этим элементам группы. Аналитическое выражение P_R дается равенством (11.19), в котором R является преобразованием, соответствующим элементу группы R . Однако в дальнейшем мы будем пользоваться в качестве индекса оператора P элементом группы, а не соответствующей матрицей. Мы это делаем, во-первых, потому, что при этом обозначения становятся менее громоздкими, а, во-вторых, потому, что элемент симметрии имеет более фундаментальное значение, чем соответствующая ему матрица. Физический смысл оператора P_R заключается в том, что он образует, исходя из волновой функции ϕ некоторого состояния, волновую функцию $P_R\phi$ состояния, в котором частицы обменялись ролями или новые направления x' , y' , z' играют роль старых направлений x , y , z .

Существуют физические величины (в данном случае энергия), с точки зрения которых состояния ϕ и $P_R\phi$ эквивалентны. Это означает, что измерение этих величин дает те же самые значения с той же вероятностью как при ϕ , так и при $P_R\phi$. Операторы, соответствующие физическим величинам этого рода, называются

симметричными по отношению к преобразованиям P_R , а группа называется *группой симметрии* физической величины. Группа перестановок тождественных частиц и вращений системы координат является группой симметрии энергии.

5. В (11.12) или (11.16) мы установили тот факт, что функция $P\psi$ должна быть кратна ψ , так как она принадлежит собственному значению функции ψ . В более общем случае, когда рассматривается собственное значение с l линейно независимыми собственными функциями $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_l$, этого вывода уже сделать нельзя. Можно только сказать, что все функции $P_R\psi_1, P_R\psi_2, \dots, P_R\psi_l$ могут быть записаны в виде линейных комбинаций функций $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_l$ (поскольку каждая собственная функция этого собственного значения обладает этим свойством). Обозначим соответствующие коэффициенты через $D(R)_{xy}$, так что¹⁾

$$\begin{aligned} P_R\psi_y(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) = \\ = \sum_{x=1}^l D(R)_{xy} \psi_x(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n). \end{aligned} \quad (11.23)$$

Если S также принадлежит группе уравнения Шредингера, имеем

$$P_S\psi_x = \sum_{\lambda=1}^l D(S)_{\lambda x} \psi_{\lambda}.$$

Подвергая переменные в (11.23) преобразованию S , т. е. применяя оператор P_S к обеим частям, получаем (P_S — линейный оператор и $D(R)_{xy}$ являются постоянными!)

$$\begin{aligned} P_S \cdot P_R\psi_y = P_S \cdot \sum_{x=1}^l D(R)_{xy} \psi_x = \sum_{x=1}^l D(R)_{xy} P_S \psi_x = \\ = \sum_{x=1}^l D(R)_{xy} \sum_{\lambda=1}^l D(S)_{\lambda x} \psi_{\lambda} = \sum_{\lambda=1}^l \sum_{x=1}^l D(S)_{\lambda x} D(R)_{xy} \psi_{\lambda}. \end{aligned} \quad (11.24)$$

С другой стороны, $P_S \cdot P_R\psi_y = P_{SR}\psi_y$, так что

$$P_S \cdot P_R\psi_y = P_{SR}\psi_y = \sum_{\lambda=1}^l D(SR)_{\lambda y} \psi_{\lambda}.$$

Отсюда, приравнивая коэффициенты этого разложения соответствующим коэффициентам в (11.24), находим

$$D(SR)_{\lambda y} = \sum_{x=1}^l D(S)_{\lambda x} D(R)_{xy}. \quad (11.25)$$

¹⁾ Индексы xy написаны в таком порядке, чтобы, согласно (11.25), сами матрицы $D(R)$, а не их транспонированные $D(R)^T$, могли образовать представление.

Образованные из коэффициентов, входящих в (11.23), l -мерные матрицы $D(R)$ превращают собственные функции ψ , принадлежащие некоторому собственному значению, в преобразованные собственные функции $P_R \psi$. Поскольку они удовлетворяют соотношениям $D(SR) = D(S)D(R)$, эти матрицы образуют представление группы, относительно которой $H\psi = E\psi$ инвариантно. Размерность представления равна числу l линейно независимых собственных функций $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_l$, принадлежащих рассматриваемому собственному значению.

Общие соображения также мало говорят как о том, коэффициенты какого представления входят в (11.23), так и о знаках в соотношении (11.12); соотношение (11.23) допускает различные возможности (фактически несколько), так же как и (11.12). Следует снова предполагать, что для различных собственных значений могут иметь место различные представления.

Скombинируем далее (11.23) с уравнением, определяющим P_R :

$$\begin{aligned} P_R \psi_v(x'_1, y'_1, z'_1, \dots, x'_n, y'_n, z'_n) &= \\ &= \psi_v(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n). \end{aligned} \quad (11.18в)$$

Если заменить R на R^{-1} , роли штрихованных и нештрихованных переменных поменяются. Поэтому мы получаем формулы преобразования для функций ψ_v :

$$\begin{aligned} \psi_v(x'_1, y'_1, z'_1, \dots, x'_n, y'_n, z'_n) &= P_{R^{-1}} \psi_v(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) = \\ &= \sum_{x=1}^l D(R^{-1})_{xv} \psi_x(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n). \end{aligned} \quad (11.26)$$

Они связывают значения собственных функций в физически эквивалентных точках конфигурационного пространства.

Группа, относительно которой (11.1) инвариантно, состоит из тождественного преобразования и преобразования R , соответствующего взаимной замене x и y . Так как собственное значение было простым (по предположению), мы должны получить одномерное представление группы отражений. Поскольку P_E является тождественным оператором, то

$$P_E \psi = \psi = 1 \cdot \psi.$$

Иначе говоря, тождественный элемент группы соответствует матрице (1). Далее (11.12) утверждает, что

$$P_R \psi = \bar{\psi} = \pm \psi = \pm 1 \cdot \psi. \quad (11.12a)$$

Некоторым собственным значениям соответствует верхний знак; для них матрица (1) соответствует элементу R , который переставляет две частицы. Другим же собственным значениям отвечает нижний знак; для них элементу группы R соответствует матрица (-1) . Таким образом мы получаем два одномерных представления симметрической группы из двух элементов. Одно состоит из соответствия $D(E) = (1)$, $D(R) = (1)$; другое — из $D(E) = (1)$, $D(R) = (-1)$.

6. Если выбрать новые линейно независимые функции ψ'_1, \dots, ψ'_l вместо ψ_1, \dots, ψ_l , где

$$\psi'_{\mu} = \sum_{v=1}^l \alpha_{v\mu} \psi_v, \quad (11.27)$$

то получим в (11.23) другое представление группы операторов P . Тогда возникает вопрос о том, как связаны эти два представления.

Пусть

$$\psi_x = \sum \beta_{\lambda x} \psi'_{\lambda}, \quad (11.28)$$

где β есть матрица, обратная α . Тогда, в силу линейности операторов P_R , имеем

$$\begin{aligned} P_R \psi'_{\mu} &= \sum_v \alpha_{v\mu} P_R \psi_v = \sum_v \sum_x \alpha_{v\mu} D(R)_{xv} \psi_x = \\ &= \sum_v \sum_x \sum_{\lambda} \alpha_{v\mu} D(R)_{xv} \beta_{\lambda x} \psi'_{\lambda} = \sum_{\lambda} \left(\sum_{xv} \beta_{\lambda x} D(R)_{xv} \alpha_{v\mu} \right) \psi'_{\lambda}. \end{aligned} \quad (11.29)$$

Матрица $\bar{D}(R)$, которая преобразует ψ' в $P_R \psi'$, получается из $D(R)$ путем преобразования подобия с помощью матрицы α :

$$\bar{D}(R) = \alpha^{-1} D(R) \alpha. \quad (11.30)$$

Иной выбор линейно независимых собственных функций для данного собственного значения вызывает лишь преобразование подобия соответствующего представления: *представление группы уравнения Шредингера, принадлежащее определенному собственному значению, определяется однозначно с точностью до преобразования подобия*.

Если мы хотим иметь собственные функции, преобразующиеся не с помощью $D(R)$, а с помощью эквивалентного ему представления, то следует образовать новые линейные комбинации собственных функций, пользуясь матрицей α , преобразующей представление $D(R)$ к желательному для нас виду $\bar{D}(R)$.

Однозначно определенное (с точностью до преобразования подобия) представление является качественной характеристикой, с помощью которой могут отличаться различные типы собственных значений. Представление, принадлежащее синглетному уровню S , отличается от представления, принадлежащего, например, триплетному уровню P или синглетному уровню D , тогда как все представления, принадлежащие триплетным уровням P , эквивалентны. Эти представления практически всегда будут неприводимыми, что и является одной из причин особой важности неприводимых представлений.

7. Если l собственных функций ψ_1, \dots, ψ_l взаимно ортогональны (мы всегда будем предполагать, что это так), то соответствующее представление унитарно. Из унитарности оператора P_R следует, что l функций $P_R\psi_1, \dots, P_R\psi_l$ также ортогональны:

$$(P_R\psi_x, P_R\psi_y) = (\psi_x, \psi_y) = \delta_{xy}, \quad (11.81)$$

или, с использованием (11.23),

$$\begin{aligned} \delta_{xy} &= (P_R\psi_x, P_R\psi_y) = \left(\sum_{\lambda} D(R)_{\lambda x} \psi_{\lambda}, \sum_{\mu} D(R)_{\mu y} \psi_{\mu} \right) = \\ &= \sum_{\lambda} \sum_{\mu} D(R)_{\lambda x}^* D(R)_{\mu y} (\psi_{\lambda}, \psi_{\mu}) = \sum_{\lambda} D(R)_{\lambda x}^* D(R)_{\lambda y}, \end{aligned} \quad (11.32)$$

т. е.

$$I = D(R)^+ D(R).$$

Таким образом, $D(R)$ является унитарной матрицей¹⁾. Следовательно, сразу можно заключить, что соотношения ортогональности гл. 9 имеют место для $D(R)$, если только это представление неприводимо.

Соотношению (11.26) можно также придать вид

$$\begin{aligned} \psi_y(x'_1, y'_1, z'_1, \dots, x'_n, y'_n, z'_n) &= \\ &= \sum_x D(R^{-1})_{xy} \psi_x(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) = \\ &= \sum_x D(R)_{yx}^* \psi_x(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n). \end{aligned} \quad (11.26a)$$

Отсюда также видно, что мы будем иметь дело только с представлениями с отличными от нуля определителями

¹⁾ Поскольку собственные функции всегда можно выбрать так, чтобы они были ортогональными, это дает особенно простое доказательство того, что представления всегда могут быть сделаны унитарными.