



В. Хейне

ТЕОРИЯ ГРУПП
В
КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Перевод с английского
К. К. СВИДЗИНСКОГО

Под редакцией
В. Я. ФАЙНБЕРГА

Издательство
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1963

GROUP THEORY
in
QUANTUM MECHANICS

An Introduction
to its Present Usage

by

Volker Heine

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

Pergamon Press
London — Oxford — New York — Paris

1960

Книга посвящена применению методов теории групп в различных областях теоретической физики. Излагаются основные понятия и результаты теории групп, которые затем применяются к самым различным областям физики, таким, как теория атомных спектров, строение молекул, теория твердого тела, ядерная физика и теория элементарных частиц.

Книга рассчитана на научных работников, желающих систематизировать или расширить свои знания и подготовиться к чтению оригинальных работ, использующих теорию групп, а также на аспирантов и студентов старших курсов университетов и физико-технических вузов, специализирующихся в области теоретической физики.

Предисловие редактора

С развитием физики исследование и углубленное понимание свойств симметрии физических объектов и в особенности сложных физических систем приобретают первостепенное значение. Теория групп указывает наиболее общий и практически эффективный путь учета симметрии физических систем. Поэтому работы по применению методов теории групп в последние годы заняли в теоретической физике значительное место. Однако многих отпугивают новые математические методы и трудности овладения ими по оригинальным монографиям и журнальным статьям. Книга американского физика-теоретика Волкера Хейне, известного своими работами по применению теории групп в различных разделах физики, может послужить полезным и доступным для физиков введением в эту область.

Среди книг, посвященных применению теории групп в физике, наиболее широко известны „Теория групп“ Е. Вигнера и „Метод теории групп в квантовой механике“ Ван-дер-Вардена, написанные еще в начале 30-х годов. Эти классические монографии содержат основные идеи применения теории групп к решению определенного круга задач квантовой механики. Однако они вполне естественно не могут отражать современного состояния вопроса, особенно в отношении того чрезвычайно разнообразного круга физических проблем, где теория групп нашла свое плодотворное применение к настоящему времени.

Книга Хейне отличается от этих работ, а также от ряда книг, вышедших позднее, своей относительной простотой и широким охватом материала, включая практически все основные применения теории групп в физике и отражая при этом современное состояние теории в соответствующих областях.

Книга обладает очень важным методическим достоинством: основные понятия теории групп вводятся не абстрактно математически, а, как правило, иллюстрируются простыми физическими примерами. В книге имеются также многочисленные задачи, помогающие усвоению материала. Некоторые из задач представляют самостоятельный интерес. Ряд физических вопросов, например теория спин-гамильтониана парамагнитных ионов и теория зон Бриллюэна, впервые в этой книге последовательно изложены на основе теории групп.

В конце книги дается краткая, но очень полезная характеристика наиболее известных книг и учебников, в которых в той или иной степени рассматривается теория групп или ее применение в физике.

При переводе книги исправлены незначительные опечатки в тексте. В ряде случаев даны подстрочные примечания и ссылки. Список литературы дополнен в основном работами советских авторов, а также работами иностранных авторов, появившимися после выхода в свет английского издания книги.

В приложение Л, содержащее таблицы характеров неприводимых представлений точечных групп, дополнительно включены таблицы характеров соответствующих двузначных представлений, составленные Костером и Статцем¹⁾, содержащие также базисы всех неприводимых представлений. Кроме того, для каждой точечной группы даны разложения прямых произведений неприводимых представлений. Эти дополнения вызваны желанием сделать таблицы более полезными для применений в теории парамагнитного резонанса и в других разделах теории твердого тела, где приходится рассматривать системы с полуцелым значением спина.

В. Файнберг

¹⁾ Quarterly Progress Rep., No. 39, M. I. T., Cambridge, Massachusetts, January 15, 1961.

Предисловие автора

Цель настоящей книги заключается в том, чтобы познакомить читателя с тремя основными аспектами применения теории групп в квантовой механике: во-первых, для систематизации энергетических уровней и соответствующих собственных состояний, во-вторых, для качественного исследования расщепления энергетических уровней, возникающего при добавлении поправочных членов к исходному приближенному гамильтониану, и, в-третьих, для оценки произвольных матричных элементов и особенно для установления общих правил отбора, определяющих, когда матричные элементы отличны от нуля. Задача состоит в том, чтобы показать, как все это достигается путем исследования свойств симметрии гамильтониана и как эти свойства отражаются на волновых функциях.

В гл. I вводятся необходимые математические понятия, причем настолько просто и наглядно, насколько это возможно. В связи с этим доказательства некоторых фундаментальных теорем вынесены в приложения. Для пояснения трех указанных аспектов применения теории групп в гл. II дается довольно беглый обзор теории атомных уровней и переходов. Последняя теория особенно удобна для иллюстративных целей, поскольку большинство ее результатов, хорошо известных из обычной векторной модели атома, могут быть получены вполне строго путем применения теории групп. Кроме того, существенная часть этой теории, в частности введение спиновых волновых функций и принцип запрета, служит основой для всех последующих более сложных теорий. Гл. III содержит теорию характеров групп, кристаллографических точечных групп и ряд дополнительных вопросов, которые необходимы для некоторых применений. Таким образом, после выборочного чтения гл. III читатель (в соответствии с интересующими его вопросами) может сразу перейти к любому из применений теории, которым посвящены последующие главы, а именно к более сложным вопросам теории атомных уровней (гл. IV), к электронной структуре и колебаниям молекул (гл. V), к физике твердого тела (гл. VI), ядерной физике (гл. VII) и релятивистской квантовой механике (гл. VIII).

Уровень изложения материала соответствует уровню курсов лекций, которые читаются в настоящее время во многих университетах для

студентов, специализирующихся по физике или химии. При этом предполагается знание начального курса квантовой теории в объеме, приблизительно соответствующем „Квантовой механике“ Шиффа [122]; необходимые элементы матричной алгебры даны в приложении. В гл. IV—VIII при отборе материала по применениям теории групп в различных областях физики и химии я ограничился, поскольку это возможно, задачами, удовлетворяющими следующим трем критериям: 1) задачи должны быть простыми применениями, поясняющими основные принципы, а не сложными примерами, предназначенными для внушения читателю благоговейного уважения к могуществу теории групп, 2) материал должен представлять самостоятельный интерес и быть пригодным для включения в курс квантовой механики сложных систем и 3) задачи не должны требовать слишком специального и глубокого знания отдельных разделов физики. Последовательно проводится та точка зрения, что теория групп не является просто особым методом решения нескольких наиболее трудных и сложных проблем в квантовой теории. В квантовой механике сложных систем практически все общие утверждения, которые могут быть сделаны относительно таких систем, зависят от их свойств симметрии; теория групп является как раз систематическим единым методом изучения и использования этих свойств симметрии. Поэтому я без колебаний включил в книгу простые результаты, доказательства которых легко провести для каждого отдельного случая, исходя из элементарных соображений: действительно, почти во всех случаях любое конкретное применение теории групп может быть заменено подробными алгебраическими выкладками. Однако автор убежден, что основные идеи теории групп достаточно просты и что время, затраченное на овладение ее методами, вполне окупится впоследствии.

В конце каждого параграфа приводятся задачи. Некоторые из них представляют собой просто упражнения на овладение понятиями, которые вводятся в данном параграфе; другие, особенно в последних главах, знакомят с обобщениями теории и дальнейшими применениями. Задачи, отмеченные звездочкой, более трудны или требуют дополнительного изучения литературы; они могут быть использованы в качестве тем для контрольных работ.

Руководствуясь тремя упомянутыми выше критериями отбора материала, конечно, совершенно невозможно было уделить должное внимание всем тем применениям к различным разделам физики и химии, которые затронуты в гл. IV—VIII. Такое ограничение представляется мне неизбежным, так как для многих применений требуются обширные специальные знания. Этот факт лишней раз подчеркивает то обстоятельство, что по каждой из этих специальных областей необходима монография, в которой с самого начала теория групп применялась бы так же естественно и широко, как применяется уравнение Шредингера. В этом направлении химии уже

проложили путь ¹⁾, и автор надеется, что данная книга, содержащая основной материал по применению теории групп, может приблизить день, когда появятся соответствующие монографии по применению теории групп в отдельных областях физики.

Мне приятно выразить признательность Ван-дер-Вардену, прекрасная книга которого впервые пробудила мой интерес к этому вопросу. Я также очень благодарен Бойсу, Чью, Карплусу, Рудерману, Тинкхаму и Твоузу, которые либо терпеливо помогали мне понять отдельные вопросы некоторых областей физики, либо сделали полезные замечания при прочтении рукописи.

В. Хейне

Кембридж, Англия

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Символ e обозначает заряд *протона*; все операторы момента количества движения, такие, как $\mathbf{L} = (L_x, L_y, L_z)$, имеют размерность момента количества движения и, следовательно, содержат множитель \hbar (за исключением § 18), в то время как квантовые числа L , M_L и т. д. представляют собой, конечно, просто числа.

¹⁾ См. Eyring, Walter, Kimball, Quantum Chemistry, 1944 (см. перевод: Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, 1948), а также Wilson, Decius, Cross, Molecular Vibrations, 1955.

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СИММЕТРИИ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

§ 1. ПРИМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СИММЕТРИИ

Несмотря на то, что книга, в соответствии с обычной практикой, озаглавлена „Теория групп в квантовой механике“, более подходящим было бы название „Следствия из свойств симметрии в квантовой механике“. Тот факт, что совокупность преобразований симметрии образует, согласно математической терминологии, „группу“, в действительности случаен с физической точки зрения, хотя он весьма существен для математической формы теории. На самом деле нас интересуют *свойства симметрии* квантовомеханических систем.

Следующие три примера дают предварительное представление о том, что подразумевается под свойствами симметрии и каковы основные следствия из них.

1. Можно показать, что существуют два вида волновых функций $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (без учета спиновых переменных) атома гелия — симметричные и антисимметричные — в соответствии с тем, что либо

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1), \quad \text{либо} \quad \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1),$$

где \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 — радиусы-векторы двух электронов [122]. Соответствующие состояния атома также рассматриваются как симметричные и антисимметричные. Таким образом, собственные функции обладают вполне определенными свойствами симметрии, которые могут быть использованы при классификации и выявлении всех различных собственных состояний.

2. Имеются три волновые функции состояния $2p$ атома водорода

$$\psi(2p_x) = xf(r), \quad \psi(2p_y) = yf(r), \quad \psi(2p_z) = zf(r), \quad (1.1)$$

где $f(r)$ — функция только $r = |\mathbf{r}|$ (см. [122], § 16). Так как в свободном атоме нет выделенных направлений, мы можем произвольным образом выбрать и обозначить оси x , y , z , вследствие чего все три функции (1.1) должны соответствовать одному и тому же уровню энергии. Однако, если наложить магнитное поле в каком-нибудь определенном направлении, то вышеприведенные аргументы уже не будут справедливы и следует ожидать, что уровень энергии расщепится на несколько различных уровней, число которых может достигать трех. Таким образом свойства симметрии собственных функций могут определять кратность вырождения уровня энергии, а также характер

расщепления вырожденного уровня, обусловленного каким-либо дополнительным возмущением.

3. Вероятность перехода внешнего электрона атома натрия из состояния ψ_1 в состояние ψ_2 с испусканием излучения, поляризованного в направлении x , пропорциональна квадрату величины (см. [122], § 35).

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* x \psi_2 dx dy dz. \quad (1.2)$$

Если этими двумя состояниями являются состояния $4s$ и $3s$, то ψ_1 и ψ_2 будут функциями только r . В этом случае для вычисления величины M мы сделаем замену переменной $x' = -x$ в выражении (1.2), в результате чего получим $M = -M$, т. е. $M(4s, 3s) = 0$. Следовательно, вероятность этого перехода определяется исключительно свойствами симметрии. Иная ситуация возникает, когда вероятность перехода не равна нулю. Предположим, что ψ_1 и ψ_2 являются волновыми функциями $x f_1(r)$ и $f_2(r)$ состояний $4p_x$ и $3s$. Тогда выражение (1.2) принимает вид

$$M(4p_x, 3s) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f_1^*(r) x^2 f_2(r) dx dy dz. \quad (1.3)$$

Делая замену переменных $x' = y$, $y' = x$, можно заменить в (1.3) x^2 на y^2 или аналогично на z^2 . Складывая эти выражения, получаем

$$M(4p_x, 3s) = \frac{1}{3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f_1^*(r) r^2 f_2(r) dx dy dz. \quad (1.4)$$

Подобным же образом вычисление вероятностей всевозможных переходов из любого состояния $4p$ в состояние $3s$, или наоборот, которые сопровождаются либо испусканием, либо поглощением излучения, поляризованного по кругу или линейно, может быть сведено к вычислению интеграла (1.4); простой численный коэффициент перед ним целиком определяется только выбором определенного направления и состояния $4p$. Таким образом, свойства симметрии устанавливают *относительные* величины различных матричных элементов вида (1.2), а их абсолютные величины определяются затем по величине одного интеграла. Рассуждения такого рода показывают, почему интенсивности различных компонент сложной спектральной линии часто относятся друг к другу как простые числа.

Эти примеры полезны для пояснения того общего положения, что свойства симметрии позволяют нам *классифицировать и систематизировать собственные состояния* квантовомеханической системы. Они позволяют провести качественное рассмотрение возможного *расщепления* вырожденного уровня энергии при некотором

возмущении. Они помогают также при расчете вероятностей перехода и других *матричных элементов* и, в особенности, при отыскании *правил отбора*, устанавливающих, когда эти величины равны нулю. В последующих параграфах мы дадим систематическое изложение подобного рода соображений, основанных на симметрии, и увидим, как они могут быть применены в трех упомянутых выше целях для случаев, которые не столь элементарны, как приведенные выше примеры.

Практическая важность соображений симметрии в таких ситуациях заключается в том, что для интересующих нас систем уравнение Шредингера обычно настолько сложно, что его невозможно решить аналитически или даже численно, не делая при этом грубых приближений. Например, для атома с n электронами уравнение содержит $4n$ переменных (включая и спиновые), которые не разделяются. Однако свойства симметрии уравнения могут быть относительно простыми, так что к этой задаче легко применить соображения симметрии. Другой важной особенностью соображений симметрии является то, что они основаны на симметрии самого уравнения Шредингера и не связаны с приближениями, которые, в частности, необходимы для получения приближенных собственных функций уравнения. Действительно, привлекательность этого метода заключается в том, что, например, задачу с n электронами часто можно рассматривать столь же просто и строго, как задачу с одним электроном. Наиболее наглядные примеры этих двух аспектов соображений симметрии встречаются в настоящее время в физике ядра и в физике элементарных частиц. Теория оболочечной модели уровней энергии ядра, включающая правила отбора для различных переходов и т. д., была развита без точных представлений о взаимодействии между двумя нуклонами. Подобным же образом можно предварительно проанализировать соотношения между различными элементарными частицами и получить правила отбора для переходов между ними, которые основаны исключительно на понятиях симметрии, таких, как величина спина, зарядовое сопряжение, изотопический спин и четность, без малейшего представления об уравнениях полей, описывающих взаимодействия этих частиц.

§ 2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ОПЕРАЦИЙ СИММЕТРИИ

Многие из свойств симметрии, с которыми мы будем иметь дело, связаны с вращениями. Поэтому мы начнем с рассмотрения того, каким образом такое физическое преобразование, как вращение системы, выражается математически.

Рассмотрим точку тела P , которая имеет координаты (x, y, z) . Если мы повернем тело по часовой стрелке на угол α (фиг. 1), т. е.

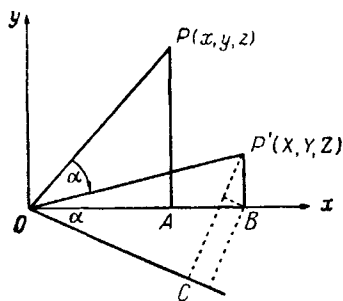
в общепринятом смысле повернем на угол $-\alpha$ вокруг оси z , то точка P переместится в положение $P'(X, Y, Z)$, где

$$\begin{aligned} OA = OC = OB \cos \alpha - BP' \sin \alpha, \\ AP = CP' = OB \sin \alpha + BP' \cos \alpha, \end{aligned} \quad (2.1)$$

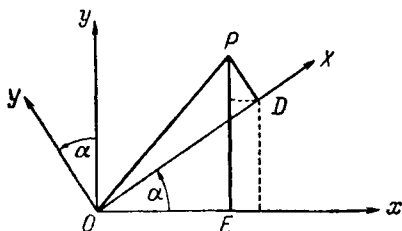
т. е.

$$\begin{aligned} x &= X \cos \alpha - Y \sin \alpha, \\ y &= X \sin \alpha + Y \cos \alpha, \\ z &= Z. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Здесь и всюду в дальнейшем оси x , y и z выбираются таким образом, что они образуют правую систему координат. В то же время



Фиг. 1. Вращение, переводящее точку P в точку P' .



Фиг. 2. Вращение осей.

вместо вращения точки P мы можем рассматривать тело и точку P как неподвижные, а все координаты относить к новой паре осей OX и OY , которые образуют угол $+\alpha$ с осями Ox и Oy (фиг. 2). По аналогии с (2.1) имеем

$$\begin{aligned} OE = OD \cos \alpha - DP \sin \alpha, \\ EP = OD \sin \alpha + DP \cos \alpha, \end{aligned}$$

так что координаты (X, Y, Z) точки P в новой системе координат связаны с (x, y, z) теми же соотношениями (2.2).

Таким образом, одно и то же преобразование (2.2) может представлять либо изменение координат точки, когда мы *поворачиваем тело* на угол $-\alpha$, либо изменение координат фиксированной точки, когда мы *поворачиваем оси координат* на угол $+\alpha$. Тесная связь между этими двумя операциями совершенно очевидна из подобия фиг. 1 и 2. Две различные точки зрения возможны также и при

рассмотрении свойств симметрии физической системы. Рассмотрим, например, совершенно круглую пластинку, на которой нет никаких пометок. Мы можем сказать, что она симметрична относительно вертикальной оси, проходящей через ее центр, скажем оси z . Мы выразим это более точно, если скажем, что при повороте пластинки вокруг этой оси мы не можем утверждать, что она повернута, так как она совершенно круглая и на ней нет пометок. С другой стороны, мы могли бы сказать, что для фиксированного положения пластинки различные физические свойства, как, например, момент инерции относительно осей x и y , должны быть одинаковыми независимо от того, в каком направлении эти оси выбраны. В этом примере первый подход является, возможно, более естественным, но при рассмотрении симметрии уравнения Шредингера, описывающего физическую систему, мы примем вторую точку зрения. Забегая немного вперед, отметим, что мы будем рассматривать данное уравнение и формы, которые оно принимает при записи в различных переменных, подобных x, y, z и X, Y, Z и соответствующих использованию различных систем координат. Есть две причины для такого выбора. Во-первых, уравнение Шредингера представляет собой математическое соотношение, т. е. нечто совершенно отличное от пластинки. Поэтому мы не можем вращать его таким же образом, как пластинку, хотя мы можем, конечно, написать уравнение для повернутой физической системы. Однако более привычной является запись уравнения в различных системах координат. Во-вторых, мы будем рассматривать некоторые преобразования координат, которые не имеют простого физического аналога. Например, мы можем совершить преобразование вращения спиновых координат, не изменяя радиусов-векторов \mathbf{r}_i электронов в атоме. Но что означает физически вращение атома в спиновом пространстве в то время, как он остается неподвижным в обычном пространстве? Тем не менее определенную совокупность преобразований координат, которым подвергается уравнение Шредингера, мы будем предполагать связанной очевидным образом с физической симметрией системы.

При рассмотрении линейных преобразований координат их удобно обозначать какой-либо буквой, скажем, T . Мы можем, например, назвать преобразование (2.2) *преобразованием* R , или, поскольку оно соответствует вращению, *вращением* R ¹⁾. Если при этом необходимо специально указать угол вращения, то мы будем называть преобразование (2.2) вращением $R(\alpha, z)$ на угол $+\alpha$ вокруг оси z , причем знак „плюс“ соответствует принятой нами точке зрения изменения осей. Мы уже обсудили в связи с фиг. 2 результат действия такого преобразования как R на координаты точки. Теперь мы дадим

¹⁾ T и R — начальные буквы английских слов transformation — преобразование и rotation — вращение. — Прим. перев.

следующее предварительное определение того, что означает действие преобразования $R(\alpha, z)$ на функции переменных x, y, z . В § 5 возникнет необходимость заменить это определение несколько более широким понятием. *Применение преобразования (2.2) $R(\alpha, z)$ к функции $f(x, y, z)$ означает подстановку выражений (2.2) для x, y, z в эту функцию и, таким образом, выражает f в переменных X, Y, Z . Это приводит к функции от X, Y, Z , которая, вообще говоря, имеет функциональную форму, отличную от $f(x, y, z)$.* Например, действуя преобразованием $R(\alpha, z)$ на функцию $(x - y)^2$, мы получаем

$$\begin{aligned} (x - y)^2 &= [(X \cos \alpha - Y \sin \alpha) - (X \sin \alpha + Y \cos \alpha)]^2 = \\ &= [X(\cos \alpha - \sin \alpha) - Y(\cos \alpha + \sin \alpha)]^2; \end{aligned} \quad (2.3)$$

выражение, стоящее в первой части, является некоторой другой функцией от X, Y, Z . Подобным же образом мы можем подвергнуть преобразованию обе части некоторого уравнения. Например, уравнение

$$\frac{\partial}{\partial x}(x - y)^2 = 2(x - y) \quad (2.4)$$

приводится к уравнению ¹⁾

$$\begin{aligned} \left(\cos \alpha \frac{\partial}{\partial X} - \sin \alpha \frac{\partial}{\partial Y} \right) [X(\cos \alpha - \sin \alpha) - Y(\cos \alpha + \sin \alpha)]^2 = \\ = 2[X(\cos \alpha - \sin \alpha) - Y(\cos \alpha + \sin \alpha)], \end{aligned} \quad (2.5)$$

в справедливости которого легко убедиться.

Задачи

2.1. Подвергнуть преобразованию $R(\alpha, z)$ (2.2) следующие функции:

а) $\exp x$; б) $(x + iy)^2$; в) $x^2 + y^2 + z^2$; г) $xf(r)$, $yf(r)$, $zf(r)$.

2.2. Выписать линейное преобразование, которое соответствует вращению на угол α вокруг оси y , и применить его к каждой из функций задачи 2.1.

2.3. Уравнение Шредингера для простого гармонического осциллятора с частотой ω имеет вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right) \psi(x) = E\psi(x),$$

¹⁾ Преобразование оператора $\partial/\partial x$ рассматривается в любом начальном курсе математического анализа.

где $\psi(x)$ — собственная функция, относящаяся к значению энергии E . Действуя на уравнение преобразованием $x = -X$, показать, что $\psi(-x)$, $\psi(x) + \psi(-x)$ и $\psi(x) - \psi(-x)$ также являются собственными функциями, принадлежащими тому же самому уровню энергии.

§ 3. ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СИММЕТРИИ ГАМИЛЬТониАНА

Теперь мы подвергнем преобразованию типа $R(x, z)$ (2.2) зависящее от времени уравнение Шредингера

$$\mathcal{H}\psi = E\psi, \quad (3.1)$$

где \mathcal{H} — оператор гамильтониана, а E — собственное значение энергии, которое соответствует собственной функции ψ . Удобно сначала рассмотреть действие преобразования на гамильтониан \mathcal{H} .

В предположении, что ядро неподвижно, и без учета членов, содержащих спин, гамильтониан атома с n электронами (см. [122], § 38) имеет вид

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \frac{ne^2}{r_i} + \sum_{i < j}^n \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (3.2)$$

где m — масса электрона, e — заряд протона,

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}, \quad (3.3)$$

$$r_{ij}^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2. \quad (3.4a)$$

Преобразуя с помощью $R(\alpha, z)$ (2.2) координаты (x_i, y_i, z_i) каждого из n электронов, получаем

$$\begin{aligned} r_i^2 &= x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 = \\ &= (X_i \cos \alpha - Y_i \sin \alpha)^2 + (X_i \sin \alpha + Y_i \cos \alpha)^2 + Z_i^2 = \\ &= X_i^2 + Y_i^2 + Z_i^2. \end{aligned}$$

Аналогично найдем

$$r_{ij}^2 = (X_i - X_j)^2 + (Y_i - Y_j)^2 + (Z_i - Z_j)^2; \quad (3.4b)$$

легко также показать, что

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} = \frac{\partial^2}{\partial X_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_i^2}. \quad (3.5)$$

Подставляя эти соотношения в выражение (3.2), мы видим, что в координатах (X_i, Y_i, Z_i) гамильтониан имеет точно такую же форму, как в координатах (x_i, y_i, z_i) , т. е.

$$\mathcal{H}(x_i, y_i, z_i) = \mathcal{H}(X_i, Y_i, Z_i). \quad (3.6)$$

В таких случаях говорят, что преобразование $R(\alpha, z)$ не изменяет гамильтониан \mathcal{H} (3.2), т. е. что *оператор \mathcal{H} инвариантен относительно преобразования $R(\alpha, z)$* , или $R(\alpha, z)$ *представляет собой преобразование симметрии \mathcal{H}* .

Преобразование симметрии гамильтониана определяется как линейное преобразование координат, которое оставляет этот гамильтониан инвариантным в смысле соотношения (3.6).

Теперь становится более ясной причина применения линейных преобразований типа $R(\alpha, z)$ к гамильтониану. Мы уже видели, что преобразование $R(\alpha, z)$ оставляет гамильтониан (3.2) неизменным. Однако преобразование $R(\alpha, z)$, произведенное над собственными функциями гамильтониана, вообще говоря, не оставляет их неизменными. Рассмотрим, например, волновую функцию $2p$ для атома водорода (пример 2 в § 1). Применение преобразования $R(\alpha, z)$ к функции $xf(r)$ дает функцию $(X \cos \alpha - Y \sin \alpha) f(R)$, которая имеет уже другую функциональную форму. В частности, при $\alpha = 90^\circ$ получаем $-Yf(R)$, так что преобразование $R(\alpha, z)$ заменяет одну собственную функцию другой. В более общем случае, подвергая уравнение Шредингера

$$\mathcal{H}(x_i, y_i, z_i) \psi_1(x_i, y_i, z_i) = E \psi_1(x_i, y_i, z_i) \quad (3.7)$$

произвольному преобразованию симметрии T , получаем

$$\mathcal{H}(X_i, Y_i, Z_i) \psi_2(X_i, Y_i, Z_i) = E \psi_2(X_i, Y_i, Z_i), \quad (3.8)$$

где ψ_2 , вообще говоря, имеет функциональную форму, отличную от ψ_1 . Таким образом, $\psi_2(X_i, Y_i, Z_i)$ является собственной функцией $\mathcal{H}(X_i, Y_i, Z_i)$, но так как $\mathcal{H}(X_i, Y_i, Z_i)$ и $\mathcal{H}(x_i, y_i, z_i)$ имеют одну и ту же форму, мы можем, согласно уравнению (3.8), утверждать, что $\psi_2(x_i, y_i, z_i)$ *также является собственной функцией $\mathcal{H}(x_i, y_i, z_i)$ и относится к тому же собственному значению E , что и ψ_1* . Это утверждение можно обосновать другим способом. Действительно, уравнение (3.8) является дифференциальным уравнением, записанным в переменных X_i, Y_i, Z_i ; поэтому мы можем заменить X_i, Y_i, Z_i на x_i, y_i, z_i или на любые другие переменные, не нарушая справедливости уравнения. В результате уравнение (3.8) принимает вид

$$\mathcal{H}(x_i, y_i, z_i) \psi_2(x_i, y_i, z_i) = E \psi_2(x_i, y_i, z_i), \quad (3.9)$$

что сводится как раз к нашему предыдущему выводу. Таким образом, мы видим, что преобразования симметрии гамильтониана могут быть использованы для установления соотношений между различными собственными функциями одного и того же уровня энергии и, следовательно, для систематизации собственных функций и выявления степени вырождения этого энергетического уровня. Прежде чем продолжить обсуждение этого вопроса (см. § 6), мы рассмотрим более подробно преобразования симметрии гамильтониана (см. § 3 и 4) и их воздействие на волновые функции (см. § 5).

Помимо вращательной симметрии, гамильтониан (3.2) характеризуется преобразованиями симметрии двух других типов. Преобразование

$$\begin{aligned} (x_1, y_1, z_1) &= (X_2, Y_2, Z_2), \\ (x_2, y_2, z_2) &= (X_1, Y_1, Z_1), \\ (x_i, y_i, z_i) &= (X_i, Y_i, Z_i), \quad i = 3, 4, \dots, n \end{aligned} \quad (3.10)$$

называется обменом или перестановкой координат 1 и 2 и является преобразованием симметрии гамильтониана (3.2), в чем легко убедиться непосредственной проверкой. Подобно этому, любая перестановка координат x_i, y_i, z_i , где i пробегает значения от 1 до n , является преобразованием симметрии. Другим преобразованием симметрии является преобразование инверсии Π

$$\Pi: x_i = -X_i, \quad y_i = -Y_i, \quad z_i = -Z_i \quad \text{для всех } i. \quad (3.11)$$

Это преобразование можно объединить с вращениями. Обычное вращение типа (2.2) называется *собственным вращением*, а комбинация вращения с инверсией Π называется *несобственным вращением*. Одним из примеров несобственного вращения является преобразование $\Pi R(180^\circ, x)$, которое совпадает с зеркальным отражением m_x относительно плоскости $x = 0$, т. е.

$$m_x: (x_i, y_i, z_i) = (-X_i, Y_i, Z_i) \quad \text{для всех } i. \quad (3.12)$$

Легко убедиться в том, что всякое несобственное вращение, так же как и собственное, оставляет гамильтониан (3.2) инвариантным. Однако существует много простых и вместе с тем важных преобразований, которые не являются преобразованиями симметрии гамильтониана (3.2), например, преобразование перехода к цилиндрической системе координат

$$x_i = R_i \cos \theta_i, \quad y_i = R_i \sin \theta_i, \quad z_i = Z_i. \quad (3.13)$$

Это преобразование, вообще говоря, нелинейно, поскольку содержит

произведение R_i на тригонометрические функции углов Θ_i . В результате этого преобразования лапласиан ∇_i^2 принимает вид

$$\frac{1}{R_i} \frac{\partial}{\partial R_i} \left(R_i \frac{\partial}{\partial R_i} \right) + \frac{1}{R_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \Theta_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_i^2}, \quad (3.14)$$

который не идентичен по форме выражению (3.3), так что преобразование (3.13) *не является преобразованием симметрии*. Конечно, в некоторых случаях может оказаться желательным записать выражение для гамильтониана в цилиндрической системе координат. Однако в дальнейшем мы будем ссылаться на такое преобразование, как на *переход* к цилиндрической системе координат, в отличие от преобразований симметрии, которые рассматриваются настолько часто, что их удобно именовать просто преобразованиями.

До сих пор мы рассматривали случай свободных атомов и ионов. Следует хотя бы кратко указать на преобразования симметрии гамильтонианов иных физических систем. Атом обладает полной сферической симметрией, т. е. он инвариантен относительно вращения на любой угол вокруг любой оси (см. задачу 3.7). Поэтому он имеет более высокую степень симметрии, чем молекулы и кристаллические решетки, которые обычно инвариантны лишь относительно вращений на определенные углы вокруг определенных осей (см. задачи 3.4 и 3.5). Последние, следовательно, характеризуются лишь некоторыми из преобразований симметрии атома, а не какими-то существенно новыми преобразованиями, если не считать трансляционную симметрию кристаллической решетки. Таким образом, мы уже упомянули в связи с рассмотрением гамильтониана (3.2) почти все типы преобразований симметрии, которые будут обсуждаться в дальнейшем.

Подводя итог, можно сказать, что форма гамильтониана остается неизменной при определенных линейных преобразованиях, которые называются преобразованиями симметрии гамильтониана. Преобразования симметрии, вообще говоря, выражают друг через друга волновые функции, относящиеся к одному и тому же уровню энергии.

Задачи

3.1. Показать, что следующие изменения координат *не являются* преобразованиями симметрии гамильтониана (3.2):

а) $(x_i, y_i, z_i) = (2X_i, 2Y_i, 2Z_i), \quad i = 1, \dots, n.$

б) $(x_i, y_i, z_i) = (-X_i, -Y_i, -Z_i),$

$(x_i, y_i, z_i) = (X_i, Y_i, Z_i), \quad i = 2, \dots, n.$

в) $x_i = \exp X_i, \quad y_i = \exp Y_i, \quad z_i = \exp Z_i, \quad i = 1, \dots, n.$

г) x_1, y_1, z_1 определяются через X_1, Y_1, Z_1 уравнением (2.2),

$$(x_i, y_i, z_i) = (X_i, Y_i, Z_i), \quad i = 2, \dots, n.$$

д) $x_i = R_i \sin \Theta_i \cos \Phi_i, \quad y_i = R_i \sin \Theta_i \sin \Phi_i,$

$$z_i = R_i \cos \Theta_i, \quad i = 1, \dots, n.$$

3.2. Выразить гамильтониан (3.2) в сферических координатах r, θ, φ (см. [122], § 14), где

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta.$$

Показать, что преобразование инверсии Π принимает вид

$$r_i = R_i, \quad \theta_i = \pi - \Theta_i, \quad \varphi_i = \pi + \Phi_i, \quad i = 1, \dots, n.$$

Выразить в сферических координатах также вращение (2.2) и другие преобразования симметрии, упомянутые в § 3. Проверить, что они по-прежнему оставляют гамильтониан (3.2) инвариантным.

3.3. Выписать гамильтониан без зависящих от спина членов для иона с ядерным зарядом Z и с числом электронов n (не равным Z) и показать, что он обладает теми же свойствами симметрии, что и гамильтониан (3.2). Сделать то же самое для одноэлектронного уравнения Хартри – Фока ([122], § 38) для одного валентного электрона в атоме натрия.

3.4. Выписать гамильтониан без зависящих от спина членов для двух электронов в молекуле водорода, считая, что протоны закреплены в точках $\pm(0, 0, a)$. Показать, что гамильтониан: а) инвариантен при любых вращениях вокруг оси z и при вращениях только на 180° вокруг осей x и y , б) инвариантен при отражениях в плоскости, проходящей через начало и перпендикулярной к оси z , и в любой плоскости, содержащей ось z , в) инвариантен при инверсии Π и отражении относительно оси z :

$$(x_i, y_i, z_i) = (-X_i, -Y_i, Z_i), \quad i = 1, 2$$

и г) инвариантен при перестановке координат 1 и 2.

3.5. Предположить, что в задаче 3.4 один из протонов заменен дейтроном, и считать что дейтрон обладает зарядом, немного отличающимся от заряда протона. Какое влияние это окажет на свойства симметрии гамильтониана? Хотя в действительности протон и дейтрон имеют одинаковые заряды, они обладают различными массами и магнитными моментами. Если бы в гамильтониан было включено взаимодействие с ядерными моментами, это воздействовало бы на свойства симметрии задачи таким же образом, как фиктивное различие в зарядах.

3.6. Повторить рассмотрение задачи 3.4 в сферических и цилиндрических координатах (3.13). Какая система координат по вашему мнению наиболее удобна для этой задачи?

3.7. Вращение вокруг начала координат с математической точки зрения может быть определено как линейное преобразование координат, оставляющее инвариантным расстояние произвольной точки (x, y, z) от начала. Используя это определение, показать, что гамильтониан (3.2) инвариантен при любых вращениях вокруг любых осей. Показать, что это определение включает помимо собственных также несобственные вращения [92].

3.8. Показать, что несобственное вращение на 180° вокруг любой оси совпадает с отражением в плоскости, проходящей через начало перпендикулярно к этой оси.

3.9. Выписать гамильтониан для атома водорода в слабых однородных электрическом и магнитном полях, параллельных оси z ([122], § 25, 39), опуская члены, зависящие от спина, и считая ядро закрепленным зарядом. Предположить также, что собственные функции в $2p$ -состоянии

$$\psi_1 = \frac{x+iy}{\sqrt{2}} f(r), \quad \psi_2 = \frac{x-iy}{\sqrt{2}} f(r), \quad \psi_3 = z f(r),$$

где $f(r)$, приведенные в книге Шиффа ([122], § 16), в первом приближении по-прежнему являются собственными функциями в присутствии полей. Доказать: а) что $2p$ -уровень трехкратно вырожден в отсутствие внешних полей, б) что в присутствии только электрического поля ψ_1 и ψ_2 вырождены друг по отношению к другу, но не обязательно по отношению к ψ_3 , в) что в присутствии только магнитного поля из соображений симметрии не следует, что каждая функция ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 должна соответствовать одинаковой энергии, так что $2p$ -уровень может быть расщеплен на три уровня. Указание: в каждом случае проверить, являются ли отражение в плоскости $y=0$ и вращение на 90° вокруг оси y преобразованиями симметрии. Если они являются таковыми, то использовать эти преобразования и применить доводы, связанные с уравнениями (3.7) — (3.9), к каждой функции ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 . Проверить также свойства при инверсии Π , вращении вокруг других осей и других отражениях, чтобы убедиться, насколько это возможно, в отсутствие вырождения, обусловленного симметрией.

§ 4. ГРУППЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ СИММЕТРИИ

В этом параграфе мы определим и поясним, что означает группа в математическом смысле слова, и покажем, какое отношение имеет это понятие к преобразованиям симметрии гамильтониана.

Пример группы

Рассмотрим сначала свойства симметрии специального физического объекта, а именно, равностороннего треугольника, вырезанного из одинакового с обеих сторон куска картона и лежащего на столе.

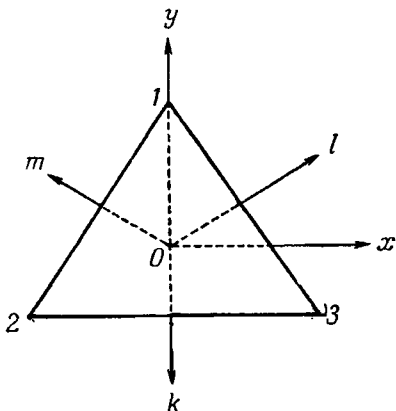
Вершины треугольника расположены в точках $1, 2$ и 3 , а его центр — в начале координат (фиг. 3); Ok, Ol, Om являются тремя осями, перпендикулярными к сторонам треугольника, причем Ok совпадает с отрицательным направлением оси y . Вращение A на 120° вокруг оси z перемещает вершину, которая была в точке 1 , в точку 2 и т. д.; мы будем называть это положение треугольника эквивалентным положением, поскольку оно не отличимо от исходного положения. Легко видеть, что имеются следующие вращения, которые все переводят треугольник в эквивалентные положения, и что нет других собственных вращений, обладающих этим свойством:

$$\begin{aligned}
 A: & 120^\circ \text{ вокруг оси } z, \\
 B: & 240^\circ \text{ или } -120^\circ \text{ вокруг оси } z, \\
 K: & 180^\circ \text{ вокруг оси } Ok, \\
 L: & 180^\circ \text{ вокруг оси } Ol, \\
 M: & 180^\circ \text{ вокруг оси } Om, \\
 E: & 0^\circ \text{ или } 360^\circ \text{ вокруг любой оси, т. е. вращение} \\
 & \text{отсутствует.}
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Если мы совершим последовательно два вращения, например сначала вращение A , а потом K , то верхняя вершина переместится сначала из точки 1 в точку 2 , а затем в точку 3 ; вершина из точки 2 в точку 3 , а затем в точку 2 ; вершина из точки 3 в точку 1 и останется в ней. Таким образом, комбинация преобразования A с последующим вращением K идентична одному вращению L . Аналогично, вращение K с последующим вращением A совпадает с вращением M .

Легко проверить, что результат любых двух вращений (4.1), произведенных в любом порядке, сводится к некоторому другому вращению, которое также является одним из вращений, перечисленных в (4.1). Если вращение F , применяемое первым, и вращение S , применяемое вторым, эквивалентны одному результирующему вращению C , то мы пишем

$$SF = C, \tag{4.2}$$



Фиг. 3. Оси равностороннего треугольника.

где принято писать S перед F по аналогии с дифференциальными операторами. Например,

$$x^2 \frac{d}{dx} f(x) \quad (4.3)$$

означает *сначала* дифференцирование $f(x)$ и затем умножение результата на x^2 . Ясно, что это не совпадает с

$$\frac{d}{dx} x^2 f(x). \quad (4.4)$$

Аналогично, когда производятся последовательные вращения, важно придерживаться правила (4.2). Мы уже видели, что

$$KA = L, \quad AK = M. \quad (4.5)$$

Подобным образом можно выписать таблицу всех произведений (табл. 1); здесь вращение, помещенное в верхней строке, применяется

Таблица 1

Таблица умножения группы 32

	E	A	B	K	L	M	(применяется первым)
E	E	A	B	K	L	M	
A	A	B	E	M	K	L	
B	B	E	A	L	M	K	
K	K	L	M	E	A	B	
L	L	M	K	B	E	A	
M	M	K	L	A	B	E	
(применяется вторым)							

первым, а вращение, указанное в левом столбце, — вторым. Таблица обладает важной особенностью, а именно, для каждого вращения P существует вращение P^{-1} , которое уничтожает действие P , а вращение P уничтожает действие P^{-1} , т. е.

$$PP^{-1} = P^{-1}P = E. \quad (4.6)$$

В каждом случае P и P^{-1} являются просто двумя вращениями на одинаковый угол вокруг той же оси, но в противоположных направлениях. Когда угол равен 180° , вращения P и P^{-1} , конечно, идентичны. По таблице умножения можно также проверить, что тройные произведения $P(QR)$ и $(PQ)R$ всегда совпадают и что они могут быть однозначно записаны как PQR . С другой стороны, как легко

показать, это следует прямо из физической природы вращения. Эгих свойств достаточно для того, чтобы установить, что вращения E, A, B, K, L, M в (4.1) являются *элементами группы*.

Определение группы

Группой \mathfrak{G} является совокупность элементов A, B, C, D, \dots , которые обладают перечисленными ниже свойствами (а — д). В простейшем случае элементами могут быть числа. Ими могут быть также любые другие величины, такие, как матрицы, физические действия, подобные вращениям, или математические операции типа линейных преобразований координат.

а. Любые два элемента F и S группы можно объединить определенным образом, чтобы образовалась комбинация C , что мы будем записывать в виде

$$\boxed{C = SF}, \quad (4.7)$$

где, как и прежде, F — первый элемент, S — второй элемент и C — комбинация, если порядок F и S является существенным. В нашем примере с элементами (4.1) закон комбинации гласит: „сначала применяем вращение F , а затем S “. В других группах законом комбинации может быть матричное умножение или матричное сложение. Если для двух элементов $PQ = QP$, то говорят, что P и Q *коммутируют*; если это справедливо для любой пары элементов, то закон комбинации является *коммутативным*, а группа называется *абелевой*.

б. Комбинация $C = SF$ любых двух элементов F и S является элементом той же группы. Таким образом, таблица умножения элементов группы всегда может быть построена подобно табл. 1.

в. Один из элементов группы (обозначим его E) обладает свойствами единичного элемента, а именно,

$$EP = PE = P \quad (4.8)$$

для каждого элемента P . Например, если не включать операцию E в совокупность (4.1), то из остальных вращений невозможно построить замкнутую таблицу умножения (см. табл. 1). Это связано со следующим свойством.

г. Каждый элемент P группы имеет обратный элемент P^{-1} , который также принадлежит \mathfrak{G} и обладает свойством

$$PP^{-1} = P^{-1}P = E. \quad (4.9)$$

д. Тройное произведение PQR однозначно определено, т. е.

$$P(QR) = (PQ)R = PQR. \quad (4.10)$$

Это справедливо для всех сортов элементов и всех законов комбинации, которые мы будем рассматривать. Однако имеются примеры, когда это требование не выполняется, например, $24 : (6 : 2) \neq (24 : 6) : 2!$

Двумя простыми примерами групп являются: все положительные рациональные дроби, исключая нуль (законом комбинации является умножение), и все положительные и отрицательные целые числа, включая нуль (законом комбинации является сложение). Интересно, что в последнем случае нуль играет роль единичного элемента E . Перестановки n объектов (предметов), т. е. операции изменения их порядка, а не их различные расположения в строке, образуют *группу перестановок* \mathfrak{P}_n , известную также под названием симметричной группы S_n . Собственные вращения на все возможные углы вокруг фиксированной оси образуют *группу аксиальных вращений*. Эта группа является конечно абелевой. *Полная группа вращений* (см. гл. II) состоит из всех собственных вращений вокруг всех осей, проходящих через одну точку. Добавление всех несобственных вращений дает *полную группу вращений и отражений*.

Особый интерес представляют тридцать две группы, образованные из конечного числа специальных вращений относительно осей, проходящих через точку, и известные под названием точечных групп (см. § 16). Ясно, что эти группы не включают в себя все возможные группы конечных вращений, потому что, например, вращения на $360 r/n$ градусов вокруг фиксированной оси, где $r = 1, 2, \dots, n$, всегда образуют группу n элементов. Примером точечной группы является группа (4.1), которая в международном обозначении называется группой 32 (произносится „три два“, а не „тридцать два“), чтобы отметить, что она содержит несколько осей второго порядка (вращения на 180°), перпендикулярных к оси третьего порядка ($120^\circ, 240^\circ$). Все собственные и несобственные вращения, которые перемещают куб в эквивалентное положение, образуют *полную кубическую группу* $t3t$. Согласно обозначениям Шёнфлиса, эти две точечные группы называются D_3 и O_h . Все квадратные матрицы заданного порядка с ненулевым детерминантом образуют группу, причем законом комбинации является матричное умножение. Как легко проверить, все унитарные матрицы данного порядка и все унитарные матрицы данного порядка с детерминантом $+1$ также образуют группы. Наконец, как мы увидим ниже, линейные преобразования координат также могут образовывать группы.

Группа преобразований симметрии гамильтониана

Рассмотрим три протона, находящиеся в точках

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= [0, 2\sqrt{3}a, 0], & \mathbf{r}_2 &= [-3a, -\sqrt{3}a, 0], \\ & & \mathbf{r}_3 &= [3a, -\sqrt{3}a, 0] \end{aligned} \quad (4.11)$$

и образующие равносторонний треугольник вокруг начала координат (см. фиг. 3). Гамильтониан одного электрона, движущегося в поле трех протонов,

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_3|}. \quad (4.12)$$

Эта система не имеет значения в физике, но ее симметрия тесно связана с симметрией молекулы озона¹⁾ или с симметрией иона, расположенного между тремя молекулами воды в гидратированном кристалле соли, на которые легко может быть распространено последующее рассмотрение (см. задачи 4.5 и 4.6). Физическая система трех протонов имеет ту же вращательную симметрию, что и рассмотренный выше равносторонний треугольник. Это наводит на мысль, что линейные преобразования E', A', B', K', L', M' , соответствующие вращениям E, A, B, K, L, M в (4.1), могут быть преобразованиями симметрии гамильтониана (4.12). Эти преобразования легко найти из (2.2) и простого обобщения выводов § 2. Например, A' получается из (2.2), если положить $\alpha = -120^\circ$ в согласии с § 2, поскольку A в (4.1) является *физическим* вращением на угол $+120^\circ$. Мы получаем

$$E': (x, y, z) = (X, Y, Z),$$

$$A': \quad x = -\frac{1}{2}X + \frac{1}{2}\sqrt{3}Y, \quad B': \quad x = -\frac{1}{2}X - \frac{1}{2}\sqrt{3}Y,$$

$$y = -\frac{1}{2}\sqrt{3}X - \frac{1}{2}Y, \quad y = \frac{1}{2}\sqrt{3}X - \frac{1}{2}Y,$$

$$z = Z, \quad z = Z,$$

$$K': (x, y, z) = (-X, Y, -Z),$$

$$L': \quad x = \frac{1}{2}X + \frac{1}{2}\sqrt{3}Y, \quad M': \quad x = \frac{1}{2}X - \frac{1}{2}\sqrt{3}Y,$$

$$y = \frac{1}{2}\sqrt{3}X - \frac{1}{2}Y, \quad y = -\frac{1}{2}\sqrt{3}X - \frac{1}{2}Y,$$

$$z = -Z, \quad z = -Z.$$

(4.13)

Легко проверить, что все эти преобразования действительно являются преобразованиями симметрии гамильтониана (4.12). Как и в § 3, оператор ∇^2 не меняется при каждом из этих преобразований.

¹⁾ Всюду в этой книге мы предполагаем для иллюстративных целей, что три атома кислорода в озоне образуют равносторонний треугольник, хотя в действительности это не так (см. конец § 24).

Поэтому, применяя, например, A' к другим членам, получаем

$$\begin{aligned} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^2 &= x^2 + [y - 2\sqrt{3}a]^2 + z^2 = \\ &= \left(-\frac{1}{2}X + \frac{1}{2}\sqrt{3}Y\right)^2 + \left[-\frac{1}{2}\sqrt{3}X - \frac{1}{2}Y - 2\sqrt{3}a\right]^2 + Z^2 = \\ &= (X + 3a)^2 + [Y + \sqrt{3}a]^2 + Z^2 = |\mathbf{R} - \mathbf{r}_2|^2, \\ |\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|^2 &= |\mathbf{R} - \mathbf{r}_3|^2, \quad |\mathbf{r} - \mathbf{r}_3|^2 = |\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|^2, \end{aligned}$$

и, следовательно гамильтониан (4.12) инвариантен относительно преобразования A' .

Тот факт, что преобразование A' (4.13) является преобразованием симметрии гамильтониана (4.12), не является случайным и может быть доказан следующим образом, используя соответствующее вращение A без обращения к виду A' или к подстановке в (4.12). Пусть потенциал в (4.12), обусловленный протонами, равен

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1,2,3} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}$$

и пусть $P(x, y, z)$ — произвольная точка. Рассмотрим физический процесс A вращения точки P и трех протонов при закрепленных координатных осях. Система протонов перемещается в эквивалентное положение; один протон из точки \mathbf{r}_1 переходит в точку \mathbf{r}_2 , другой — из точки \mathbf{r}_3 в точку \mathbf{r}_1 и третий — из точки \mathbf{r}_2 в точку \mathbf{r}_3 , а P переходит в точку (X, Y, Z) . Во время этого вращения потенциал в точке P будет оставаться неизменным, потому что он зависит только от расстояний точки P до трех протонов; эти расстояния не меняются, поскольку точка P и протоны вращаются как жесткая система. Таким образом, потенциал $V(x, y, z)$, обусловленный начальным распределением зарядов, равен потенциалу в точке (X, Y, Z) , обусловленному конечным распределением зарядов. Однако, поскольку вращение A переместило систему протонов в эквивалентное положение, начальное и конечное распределения зарядов и потенциалов идентичны, так что потенциал в точке (X, Y, Z) , обусловленный конечным распределением зарядов, равен $V(X, Y, Z)$, т. е. мы имеем

$$\boxed{V(x, y, z) = V(X, Y, Z),} \quad (4.14)$$

где, согласно фиг. 1, x, y, z и X, Y, Z связаны уравнениями (2.2), в которых $\alpha = -120^\circ$. Остается рассмотреть (4.14) и (2.2) с помощью преобразования координат A' , а не на основе физического вращения. Это означает только изменение интерпретации (4.14) и (2.2) и не нарушает их справедливости в качестве точных математических соотношений. Следовательно, мы получаем, что потенциал $V(\mathbf{r})$ инвариантен относительно преобразования координат A' . Эта

аргументация применима также ко всем преобразованиям (4.13) и справедлива фактически в любой подобной ситуации (см. задачу 4.8).

Мы можем также проверить посредством (4.13) или доказать приведенным выше методом, что преобразование A' с последующим преобразованием K' эквивалентно одному преобразованию L' . Более подробно это означает, что выражение функции $f(x, y, z)$ сначала через X, Y, Z , используя A' в (4.13), и затем через ξ, η, ζ , используя K'

$$(X, Y, Z) = (-\xi, \eta, -\zeta),$$

дает тот же самый результат, что и выражение этой функции прямо через ξ, η, ζ , используя комбинированное преобразование

$$x = \frac{1}{2}\xi + \frac{1}{2}\sqrt{3}\eta,$$

$$y = \frac{1}{2}\sqrt{3}\xi - \frac{1}{2}\eta,$$

$$z = -\zeta,$$

а именно, преобразование L' . В краткой записи получаем $K'A' = L'$. Аналогично могут быть объединены и все остальные преобразования (4.13); таблица их произведений является точно такой же, как табл. 1 для точечной группы вращений 32 , что наиболее просто можно проверить матричным умножением. Легко показать также, что эти преобразования обладают всеми другими свойствами (а — д), необходимыми, чтобы они образовывали группу, которую мы будем называть точечной группой преобразований 32 .

Теорема. Мы теперь обобщим этот результат и докажем, что преобразования симметрии гамильтониана всегда образуют группу.

Допустим, что гамильтониан \mathcal{H} инвариантен относительно каждого из двух преобразований симметрии F и S . Покажем сначала, что комбинированное преобразование SF (сначала F , затем S) также является преобразованием симметрии. Обозначим для удобства координаты $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, \dots, z_n$ гамильтониана через q_1, q_2, \dots, q_{3n} и пусть преобразование F имеет вид

$$q_i = F_{ij}Q_j, \quad (4.15)$$

где подразумевается суммирование по j (см. приложение А), а преобразование S имеет вид

$$q_i = S_{ij}Q_j. \quad (4.16)$$

Преобразование SF означает, что сначала q_i выражается через Q_i с использованием (4.15), а затем Q_i выражается через некоторые новые переменные v_i , где

$$Q_i = S_{ij}v_j. \quad (4.17)$$

Так как F и S являются преобразованиями симметрии,

$$\mathcal{H}(q_i) = \mathcal{H}(Q_i) = \mathcal{H}(v_i), \quad (4.18)$$

так что результирующее преобразование SF от q_i прямо к v_i является также преобразованием симметрии. Таким образом, преобразования симметрии удовлетворяют требованиям (а) и (б). В самом деле, мы можем выписать преобразование SF в явном виде, исключая Q_i из (4.15) и (4.17), т. е.

$$q_i = (F_{ik} S_{kj}) v_j. \quad (4.19)$$

Далее мы всегда имеем тождественное преобразование

$$q_i = Q_i, \quad i = 1, \dots, 3n, \quad (4.20)$$

обладающее свойством (4.8) единичного элемента E , т. е. удовлетворяющее требованию (в). Что касается требования (г), то если мы выразим q_i в исходном гамильтониане через Q_i , используя F (4.15), и получим $\mathcal{H}(Q_i)$, то затем мы можем вернуться обратно к $\mathcal{H}(q_i)$, разрешая (4.15) относительно Q_i и подставляя в $\mathcal{H}(Q_i)$. Но это как раз и есть применение преобразования F^{-1}

$$Q_i = (F^{-1})_{ij} q_j, \quad (4.21)$$

которое уничтожает действие F и является, следовательно, также преобразованием симметрии. В (4.21) Q_i — начальные переменные, q_i — новые переменные, а $(F^{-1})_{ij}$ — матрица, обратная F_{ij} . Чтобы сделать аргументацию совершенно строгой, заметим, что все преобразования, которые нас интересуют, являются унитарными (см. приложение А, задача А. 9); следовательно, $|F| \neq 0$ и соотношение (4.15) действительно может быть обращено, давая (4.21). Это подтверждает свойство (г); свойство (д) легко может быть проверено, если выписать полностью преобразование $T SF$

$$q_i = F_{ik} S_{kl} T_{lj} Q_j$$

(здесь идет суммирование по повторяющимся индексам) и заметить, что не имеет значения, где поставлены скобки [см. (4.10)]. Это доказывает теорему. Теперь можно придать точный смысл выражению „Свойства симметрии гамильтониана“, которое до сих пор употреблялось в описательном смысле. *Свойства симметрии гамильтониана образуют группу всех преобразований симметрии гамильтониана.*

Исследуем теперь группу преобразований симметрии гамильтониана (4.12) более подробно. Из шести элементов (4.13) элементы E' , A' , B' сами по себе образуют группу, как это легко видеть из первых трех строк и столбцов табл. 1. Говорят, что эти элементы,

выбранные из большей группы (4.13), образуют *подгруппу* этой группы. Другими подгруппами (4.13) являются группа (E', K') , группа (E', L') и т. д. Аналогично группа (4.13) не включает в себя все возможные преобразования симметрии гамильтониана, а является подгруппой группы всех его преобразований симметрии. Например, отражение

$$(x, y, z) = (-X, Y, Z)$$

в плоскости $x=0$, т. е. в плоскости kOz (см. фиг. 3), является преобразованием симметрии, не содержащимся в (4.13). Далее, отражения в плоскостях lOz , mOz и $z=0$ и их комбинации с вращениями (4.13) также являются преобразованиями симметрии. Все вместе они образуют группу из 12 элементов, называемую точечной группой преобразований $\bar{6}m2$ и, по-видимому, составляют все преобразования симметрии, которыми обладает гамильтониан (4.12). Заметим, кстати, что не существует определенного метода, гарантирующего, что найдены все преобразования симметрии данного гамильтониана, а не только подгруппа: можно только испробовать все преобразования, которые могут прийти в голову. Некоторые преобразования симметрии могут быть совсем не очевидными, примером чего является свойство симметрии чисто кулоновского поля $1/r$ в атоме водорода, которое приводит к вырождению всех уровней с одинаковым главным квантовым числом n независимо от квантового числа орбитального момента l , в отличие от более общего случая щелочных атомов [122, 46]. Например, некоторые из наиболее тонких преобразований симметрии определенных систем были открыты сравнительно недавно [78, 5] (см. задачу 24.11).

Рассмотрим теперь n электронов в поле трех протонов или трех одинаковых и таким же образом расположенных зарядов произвольной величины. Гамильтониан такой системы инвариантен относительно группы преобразований $\bar{6}m2$, примененных к каждому набору (x_i, y_i, z_i) $i=1, \dots, n$ и являющихся преобразованиями симметрии. Он также инвариантен относительно $n!$ преобразований перестановки n переменных x_i и т. д. и всех комбинаций перестановок с преобразованиями точечной группы $\bar{6}m2$. Таким образом, группа всех преобразований симметрии имела бы большое число $(12n!)$ элементов, но эта группа была бы простой комбинацией групп $\bar{6}m2$ и \mathfrak{S}_n .

Изоморфизм

Выше показано, что элементы группы (4.1), например группы \mathfrak{G} , и элементы группы (4.13), например \mathfrak{G}' , перемножаются одинаковым образом согласно табл. 1. Это соотношение между \mathfrak{G} и \mathfrak{G}' называется *изоморфизмом* и может быть описано следующим образом:

элементы E, A, B, \dots группы \mathfrak{G} могут быть так „спарены“ с элементами E', A', B', \dots группы \mathfrak{G}' , что соотношения между E, A, B в смысле умножения являются во всех отношениях такими же, как соотношения между E', A', B', \dots . В действительности, для того, чтобы более строго определить изоморфизм и отличить его от родственного понятия гомоморфизма, требуется большая осторожность; однако сказанного выше достаточно для настоящего рассмотрения. Тот факт, что \mathfrak{G} и \mathfrak{G}' имеют одинаковые таблицы умножения, не является случайным, а вытекает в самом общем виде из соотношения между физическим вращением и соответствующим преобразованием координат. Так, если мы применим к системе сначала вращение F , которое перемещает $P(x = q_1, y = q_2, z = q_3)$ в $P'(Q_1, Q_2, Q_3)$, согласно (4.15), а затем вращение S , перемещающее $P'(Q_1, Q_2, Q_3)$ в $P''(v_1, v_2, v_3)$, согласно (4.17), то результирующее вращение SF смещает $P(q_1, q_2, q_3)$ в $P''(v_1, v_2, v_3)$, согласно (4.19). Но выше мы видели, что (4.15), (4.17) и (4.19) представляют собой комбинацию линейных преобразований координат, которые, следовательно, объединяются точно таким же образом, как физические вращения, причем приведенные соображения являются совершенно общими. В связи с изучением уравнения Шредингера отметим, что во всех случаях мы интересуемся группой преобразований симметрии гамильтониана (см. § 2 и 3). Однако группа физических преобразований, перемещающих систему в эквивалентные положения, может быть использована для того, чтобы представить себе, какие преобразования симметрии присущи гамильтониану. Поэтому в дальнейшем мы не будем отличать штрихами преобразования (4.13) от вращений (4.1), а будем просто говорить об этих группах преобразований как о точечной группе \mathfrak{Z}_2 .

Другой пример изоморфизма дает группа перестановок третьего порядка \mathfrak{P}_3 , которая состоит из всех преобразований (ijk):

$$\begin{aligned}(x_1, y_1, z_1) &= (X_i, Y_j, Z_k), \\(x_2, y_2, z_2) &= (X_j, Y_k, Z_i), \\(x_3, y_3, z_3) &= (X_k, Y_i, Z_j),\end{aligned}\tag{4.22}$$

где ijk — некоторая перестановка чисел 1, 2 и 3. Эти преобразования снова могут быть объединены в соответствии с уравнениями (4.15) — (4.17) и (4.19), в которых теперь F_{ij} и т. д. представляет собой матрицы порядка 9×9 . Преобразование (1 3 2) (2 3 1) означает, как обычно, что преобразование (1 3 2) следует за перестановкой (2 3 1); можно без труда проверить, что это равносильно перестановке (3 2 1). Подобным образом может быть построена полная таблица умножения (табл. 2). При исследовании видно, что эта таблица имеет точно такую же структуру, как табл. 1. Действительно,

если мы напишем в табл. 2

$$\begin{array}{l} E \text{ вместо } (1\ 2\ 3), \quad A \text{ вместо } (2\ 3\ 1), \\ B \quad \quad \quad (3\ 1\ 2), \quad K \quad \quad \quad (1\ 3\ 2), \\ L \quad \quad \quad (3\ 2\ 1), \quad M \quad \quad \quad (2\ 1\ 3), \end{array}$$

то она становится идентичной табл. 1, и, следовательно, группа \mathfrak{F}_3 изоморфна точечной группе 3 2. Такое положение часто возникает,

Таблица 2

Таблица умножения группы \mathfrak{F}_3

	(1 2 3)	(2 3 1)	(3 1 2)	(1 3 2)	(3 2 1)	(2 1 3)	(применяется первым)
(1 2 3)	(1 2 3)	(2 3 1)	(3 1 2)	(1 3 2)	(3 2 1)	(2 1 3)	
(2 3 1)	(2 3 1)	(3 1 2)	(1 2 3)	(2 1 3)	(1 3 2)	(3 2 1)	
(3 1 2)	(3 1 2)	(1 2 3)	(2 3 1)	(3 2 1)	(2 1 3)	(1 3 2)	
(1 3 2)	(1 3 2)	(3 2 1)	(2 1 3)	(1 2 3)	(2 3 1)	(3 1 2)	
(3 2 1)	(3 2 1)	(2 1 3)	(1 3 2)	(3 1 2)	(1 2 3)	(2 3 1)	
(2 1 3)	(2 1 3)	(1 3 2)	(3 2 1)	(2 3 1)	(3 1 2)	(1 2 3)	
(применяется вторым)							

когда рассматриваются группы с малым числом элементов, но не следует думать, что каждая группа из шести элементов изоморфна точечной группе 3 2. Например, таковой не является группа чисел

$$1, \exp\left(\frac{i\pi}{3}\right), \exp\left(\frac{i2\pi}{3}\right), -1, \exp\left(\frac{i4\pi}{3}\right), \exp\left(\frac{i5\pi}{3}\right) \quad (4.23)$$

с умножением в качестве закона комбинации (см. задачу 4.2). Однако можно показать, что любая группа из шести различных элементов изоморфна или точечной группе 3 2, или группе (4.23).

Литература

Вся матричная алгебра, необходимая для чтения этой книги, дается в приложении А. Описание групп и их свойств, более подробное, чем здесь, но все же носящее вводный характер, можно найти у Ледермана [88], Биркхофа и Маклейна [11] и в других книгах (см. список книг по теории групп в конце книги).

Резюме

Мы определили, что математически означает группа. Мы доказали, что все преобразования симметрии гамильтониана в уравнении

Шредингера образуют группу. В изученных до сих пор примерах эта группа преобразований симметрии непосредственно связана с симметрией физической системы, к которой относится гамильтониан.

Задачи

4.1. Проверить таблицу умножения (см. табл. 1) для группы преобразований (4.13).

4.2. Построить таблицу умножения для группы элементов (4.23) и показать, что она не может быть приведена к виду табл. 1 сопоставлением некоторым способом каждому из элементов (4.23) одного из элементов (4.1), т. е. что группы (4.23) и (4.1) не изоморфны. Отметим, что этот результат следует также непосредственно из того факта, что все элементы (4.23) коммутируют, в то время как элементы (4.1) не коммутируют.

4.3. Доказать, что все унитарные матрицы порядка $(n \times n)$ образуют группу. Доказать, что все матрицы с детерминантом ± 1 образуют подгруппу этой группы (см. задачу А. 8, приложение А).

4.4. Какие имеются два других простых арифметических действия, кроме деления, для которых не справедлив ассоциативный закон (4.10)?

4.5. Выписать гамильтониан для всех электронов в молекуле озона, опуская члены, зависящие от спина, и рассматривая ядра закрепленными в углах равностороннего треугольника. Показать, что гамильтониан инвариантен относительно точечной группы преобразований $\bar{6} m 2$, примененных одновременно к координатам всех электронов.

4.6. В гидратированном кристалле неорганической соли три молекулы воды расположены в форме равностороннего треугольника на расстоянии a от центра, причем их постоянные электрические дипольные моменты ориентированы в направлении к центру. Подсчитать потенциал $V(\mathbf{r})$ вблизи центра в виде степенного ряда по x , y , z вплоть до кубических членов и представить его в форме

$$A_1 + A_2(x^2 + y^2 + z^2) + A_3z^2 + A_4i[(x + iy)^3 - (x - iy)^3].$$

Проверить, что $V(\mathbf{r})$ в этом порядке приближения является инвариантом относительно точечной группы $\bar{6} m 2$, и показать, что это также справедливо для точного выражения для $V(\mathbf{r})$. Выписать гамильтониан для атома в центре треугольника и показать, что он также инвариантен относительно группы $\bar{6} m 2$.

4.7. В молекуле бензола ядра углерода расположены в одной плоскости в форме правильного шестиугольника. Рассмотреть симметрию гамильтониана для электронов в молекуле бензола.

4.8. Написать подробное доказательство следующей теоремы. Если группа физических вращений оставляет неизменным данное распределение зарядов, то потенциал $V(\mathbf{r})$, созданный зарядами, остается инвариантным при преобразованиях, соответствующих вращениям в смысле § 2, и эти преобразования также образуют группу.

4.9. Какая из точечных групп $\bar{6}$, $\bar{3}$, $3m$ (см. § 16) изоморфна группе (4.1) и какая — группе (4.23)?

4.10. Все элементы A, B, C, \dots группы \mathfrak{G} различны. Пусть один из элементов P комбинируется с каждым элементом \mathfrak{G} . Показать, что совокупность комбинаций PA, PB, PC, \dots идентична группе \mathfrak{G} . Показать, что каждая строка и каждый столбец групповой таблицы умножения содержит все элементы группы по одному разу. Указание: каждая комбинация, согласно свойству (б) группы, равна некоторому элементу \mathfrak{G} ; необходимо только показать, что все комбинации различны, и тогда каждый элемент \mathfrak{G} будет встречаться среди них только один раз [88].

4.11. Являются ли точечные группы 32 и $\bar{6}m2$ подгруппами полной группы вращений? Является ли группа \mathfrak{F}_n подгруппой \mathfrak{F}_m , если $n < m$?

4.12. Доказать, что все группы, состоящие из двух различных элементов, изоморфны. Сделать то же самое для всех групп из трех различных элементов. Указание: используя результат, полученный в задаче 4.10, показать, что таблица умножения может иметь только одну форму.

§ 5. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ГРУПП

Преобразование функций

В этом параграфе мы изучим действие преобразований симметрии на волновые функции и на другие функции. Они не ведут себя так же просто, как гамильтониан, поэтому необходимо ввести несколько новых понятий.

В § 2 мы определили, что действие преобразования R вида (2.2) на функцию $\psi_1(x, y, z)$ означает подстановку выражений (2.2) для x, y, z в $\psi_1(x, y, z)$ и получение, вообще говоря, новой функции $\psi_2(X, Y, Z)$. Далее, в § 3 мы видели, что если $\psi_1(x, y, z)$ является собственной функцией гамильтониана $\mathcal{H}(x, y, z)$ [см. уравнение (3.7)] и R является преобразованием симметрии этого гамильтониана, то $\psi_2(X, Y, Z)$ есть собственная функция $\mathcal{H}(X, Y, Z)$ [см. уравнение (3.8)] с тем же самым собственным значением. Пользоваться дальше прописными буквами для обозначения аргументов было бы неудобно; мы можем с таким же успехом говорить, что $\psi_2(x, y, z)$ есть собственная функция $\mathcal{H}(x, y, z)$ [см. уравнение (3.9)]. Это

возвращение к строчным буквам особенно удобно при обсуждении соотношения между функциями ψ_1 и ψ_2 . Поэтому в дальнейшем мы не будем пользоваться прописными буквами и будем говорить, что действие преобразования R на функцию $\psi_1(x, y, z)$ переводит ее в $\psi_2(x, y, z)$. Это записывается в виде

$$R\psi_1(x, y, z) = \psi_2(x, y, z). \quad (5.1)$$

Здесь ψ_2 называется *преобразованной функцией* и мы говорим, что R , действуя на ψ_1 , дает ψ_2 , или R преобразует ψ_1 в ψ_2 . В более общем случае мы имеем новое определение: *применение преобразования T , задаваемого соотношением*

$$q_i = T_{ij}Q_j, \quad (5.2a)$$

к функции $f(q_i)$ означает, что, во-первых, надо подставить (5.2a) для q_i и получить, таким образом, новую функцию $F(Q_i) = f(T_{ij}Q_j)$ от Q_i , и, во-вторых, заменить Q_i на q_i , что даёт $F(q_i) = f(T_{ij}q_j)$. Или в краткой записи

$$Tf(q_i) = f(T_{ij}q_j). \quad (5.3)$$

В этих обозначениях пример с уравнением (2.3) принимает вид

$$R(x, z)(x - y)^2 = [x(\cos \alpha - \sin \alpha) - y(\cos \alpha + \sin \alpha)]^2,$$

а (5.2a) может быть записано в форме

$$Tq_i = T_{ij}q_j. \quad (5.2b)$$

Преобразование (5.2) может быть также применено к дифференциальным операторам, как и в § 2 и 3, так что в новых обозначениях T является преобразованием симметрии гамильтониана \mathcal{H} , если ¹⁾

$$T\mathcal{H}(q_i) = \mathcal{H}(q_i). \quad (5.4)$$

¹⁾ Для преобразования оператора P иногда удобно применять обозначения, отличающиеся от (5.4). Мы пишем формально

$$T(P\psi) = (TPT^{-1})(T\psi) \quad (5.4^*)$$

и устанавливаем, что TPT^{-1} является оператором преобразования, который, действуя на преобразованную функцию $T\psi$, дает преобразованный результат $T(P\psi)$. Эти обозначения используются только в нескольких случаях в последующих параграфах книги.

Представления группы

Рассмотрим преобразование (4.13), действующее на функции

$$x \exp(-r), \quad y \exp(-r), \quad \text{где } r^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Так, например, используя обозначения (5.3) и опуская в согласии с § 4 штрихи над A , имеем

$$Ax \exp(-r) = \left(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y\right) \exp(-r), \quad (5.5)$$

$$Ay \exp(-r) = \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right) \exp(-r).$$

Таким образом, использование преобразования A приводит к появлению матрицы¹⁾

$$D_{ij}(A) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}. \quad (5.6)$$

В этой матрице коэффициенты преобразования расположены по правилу, которое поясняется ниже. Этим способом мы можем построить все матрицы, приведенные в первой строке табл. 3. Если эти матрицы

Таблица 3

Неприводимые представления группы 32

Представление	Элемент					
	E	A	B	K	L	M
Γ	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$
\mathcal{A}	1	1	1	-1	-1	-1
\mathcal{S}	1	1	1	1	1	1

перемножить друг на друга, то закон их умножения будет находиться в согласии с табл. 1. Например,

$$D_{ik}(K)D_{kj}(A) = D_{ij}(L)$$

¹⁾ Основы матричной алгебры и терминология, принятая в тексте, содержатся в приложении А.

соответствует соотношению

$$KA = L.$$

Поскольку матрицы перемножаются таким образом, говорят, что они образуют *представление* группы 32. Это специальное представление мы будем называть представлением Γ (см. табл. 3). В более общем случае *квадратные матрицы* $D_{ij}(A)$, $D_{ij}(B)$, ... образуют *представление группы* $\mathfrak{G}(A, B, \dots)$, если матрица $D_{ij}(C)$, соответствующая произвольной комбинации $C = SF$, всегда равна $D_{ik}(S)D_{kj}(F)$. Следуя терминологии приложения Б, мы можем просто говорить, что матрицы представления образуют группу, которая гомоморфна \mathfrak{G} . Если матрицы имеют порядок $n \times n$, то представление имеет *размерность* n .

Мы можем также подействовать преобразованиями (4.13) на функцию $z \exp(-r)$ и получить представление \mathcal{A} матриц 1×1 (см. табл. 3). Тот факт, что эти матрицы не все различны, не мешает им образовать представление, так как легко проверить, что они обладают требуемым свойством, а именно, если $SF = C$, то в каждом случае $D(S)D(F) = D(C)$. Например, $KA = L$ и $1 \times (-1) = -1$. *Единичное представление* \mathcal{J} (см. табл. 3) также является одномерным и состоит полностью из единиц; оно может быть порождено, например, действием на функцию $(x^2 + y^2) \exp(-r)$ (см. задачу 5.2). Ясно, что каждая группа имеет такое единичное представление. Если матрицы представления все различны (например, Γ), то представление называется *изоморфным* группе; если не все матрицы различны (как в \mathcal{A} или \mathcal{J}), то представление называется *гомоморфным*, потому что мы можем найти ложные соотношения, такие, как $D(A)D(K) = D(L)$, которые не соответствуют какому-либо соотношению в табл. 1.

Хотя мы ввели представления, преобразуя некоторые функции, в более широком смысле представлением является группа матриц с правильными свойствами умножения. В самом деле, представления табл. 3 можно было найти непосредственной проверкой таблицы умножения группы 32 (см. табл. 1), не рассматривая элементы группы как линейные преобразования и не действуя на какие-либо функции. В определении представления нет упоминания о функциях, которые могли быть использованы для получения представления. Тем не менее в этой книге мы интересуемся исключительно группами линейных преобразований и их действием на волновые функции и на другие функции, так что практически представления всегда будут возникать таким образом, каким они были введены выше, а именно, посредством преобразования некоторых функций. Чтобы показать это в общем виде, рассмотрим систему линейно независимых функций $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ и группу \mathfrak{G} линейных преобразований, типичным представителем которых является T . Если функ-

ции и представления такие, что $T\varphi_i$ может быть в каждом случае выражено в виде линейной комбинации функций $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$, т. е.

$$T\varphi_j = D_{ij}(T)\varphi_i, \quad (5.7)$$

то мы немедленно получаем набор матриц $D_{ij}(T)$. Более того, эти матрицы образуют представление группы \mathfrak{G} , так как, если $C = SF$, то

$$C\varphi_j = SF\varphi_j = SD_{kj}(F)\varphi_k = D_{kj}(F)S\varphi_k = D_{ik}(S)D_{kj}(F)\varphi_i,$$

так что, согласно (5.7)¹⁾,

$$D_{ij}(C) = D_{ik}(S)D_{kj}(F). \quad (5.8)$$

Функции $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ образуют базис представления $D_{ij}(T)$. Отметим, что обычно имеются и другие наборы функций, которые приводят к тем же самым матрицам (см. задачи 5.2 и 5.4), в то время как последние определяются однозначно. Можно сказать, что функции $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ преобразуются по представлению $D_{ij}(T)$ группы \mathfrak{G} . Таким образом, в нашем первом примере [выражения (5.5) и (5.6)] функции $x \exp(-r)$ и $u \exp(-r)$ образуют базис представления Γ (см. табл. 3) группы 3 2, или, другими словами, преобразуются по представлению Γ группы 3 2. Конечно, только специальные наборы функций обладают свойством (5.7) и, следовательно, могут образовать базис представления группы. Например, функции $\cos x, \sin x, \cos y, \sin y$ не образуют базиса представления группы 3 2; то же самое относится к функциям $x^2 \exp(-r), y^2 \exp(-r)$. Буквы D и Γ наиболее часто используются для обозначения представлений.

Задачи 5.1—5.7 основаны на введенных выше понятиях.

Векторное пространство

Предположим, теперь, что $x \exp(-r)$ и $u \exp(-r)$ являются собственными функциями некоторого гамильтониана, принадлежащими одному и тому же собственному значению. Если нет других линейно независимых собственных функций, то говорят, что уровень дважды

¹⁾ Хотя на первый взгляд кажется более естественным определить представление матриц посредством $T\varphi_i = D_{ij}(T)\varphi_j$ вместо (5.7), однако это привело бы к соотношению $D_{ij}(C) = D_{ik}(F)D_{kj}(S)$, которое противоречит условию (4.2) для произведения элементов группы. Это объясняет необходимость использования транспонированных матриц из коэффициентов в (5.5) — (5.7). Может быть, полезно писать (5.7) в виде $T\varphi_j = \varphi_i D_{ij}(T)$; при этом система функций φ_i располагается в виде строки матрицы.

вырожден. Тем не менее имеется бесконечное число различных собственных функций, принадлежащих этому уровню, поскольку любая линейная комбинация

$$c_1 x e^{-r} + c_2 y e^{-r}, \quad (5.9)$$

где c_1 и c_2 — комплексные числа, также является собственной функцией. Говорят, что совокупность всех таких функций образует *векторное пространство* $[x \exp(-r), y \exp(-r)]$; часто более удобно рассматривать не отдельную пару функций, а все векторное пространство, как соответствующее данному уровню энергии. В более общем случае, *векторное пространство* $\mathfrak{H}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$ состоит из всех функций

$$\boxed{c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_n \varphi_n}, \quad (5.10)$$

которые являются линейными комбинациями $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ с комплексными коэффициентами. Функции $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ являются базисными векторами в векторном пространстве; говорят также, что они образуют базис пространства \mathfrak{H} , чтобы указать, что любая функция, принадлежащая \mathfrak{H} , может быть выражена в виде линейной комбинации φ_j . Функция (5.10), принадлежащая \mathfrak{H} , является вектором в пространстве \mathfrak{H} . Любое заданное векторное пространство может быть отнесено к различным системам базисных векторов. Рассмотрим все функции вида (5.9). Они с равным успехом могут быть выражены через другие базисные векторы $(x \pm iy) \exp(-r)$ в виде

$$c'_1 (x + iy) e^{-r} + c'_2 (x - iy) e^{-r}, \quad (5.11)$$

где

$$c'_1 = 1/2(c_1 - ic_2), \quad c'_2 = 1/2(c_1 + ic_2).$$

Поэтому два векторных пространства (5.9) и (5.11) равны, и мы можем написать

$$[x e^{-r}, y e^{-r}] = [(x + iy) e^{-r}, (x - iy) e^{-r}].$$

Аналогично, беря другие линейные комбинации, можно выбирать базисные векторы в этом векторном пространстве неограниченным числом способов; то же самое относится к общему случаю векторного пространства (5.10).

Одно важное свойство векторного пространства — его размерность — не зависит от способа выбора базисных векторов. Рассмотрим снова систему функций $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$. Эти функции называются *линейно независимыми*, если невозможно найти такие комплексные числа $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$, что

$$\alpha_1 \varphi_1 + \alpha_2 \varphi_2 + \dots + \alpha_n \varphi_n = 0, \quad (5.12)$$

т. е. если невозможно представить ни одну из функций в виде линейной комбинации других. Так, например, $x \exp(-r)$ и $y \exp(-r)$ являются линейно независимыми функциями, а $x \exp(-r)$, $y \exp(-r)$, $(x + iy) \exp(-r)$ — линейно зависимы, так как имеет место соотношение

$$-x e^{-r} - i y e^{-r} + (x + iy) e^{-r} = 0.$$

На самом деле, легко показать (см. задача 5.11), что всегда необходимо иметь два линейно независимых вектора, чтобы образовать базис всего пространства $[x \exp(-r), y \exp(-r)]$. В более общем случае можно доказать (см. приложение В, теорема 1), что число n линейно независимых базисных векторов, необходимых, чтобы образовать базис всего данного векторного пространства, всегда одно и то же и не зависит от способа выбора базисных векторов, так что n есть вполне определенное свойство векторного пространства и называется его размерностью. Таким образом, мы имеем определение: *размерность векторного пространства равна числу линейно независимых векторов, необходимых для того, чтобы образовать базис этого пространства.* В дальнейшем мы будем предполагать, что базисные векторы пространства выбраны линейно независимыми, если только не оговорено противное. Мы будем также для удобства предполагать, что они ортогональны друг другу и нормированы. Это не ведет к потере общности. Допустим, что имеется набор неортогональных базисных векторов $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$. Мы можем построить ортогональный набор $\varphi'_1, \varphi'_2, \dots, \varphi'_n$ следующим образом. Положим $\varphi'_1 = \varphi_1$, тогда $\varphi'_2 = \varphi_2 + a\varphi'_1$, где a определим так, чтобы φ'_2 был ортогонален φ'_1 . Затем положим $\varphi'_3 = \varphi_3 + b_1\varphi'_1 + b_2\varphi'_2$, причем b_1 и b_2 таковы, что φ'_3 ортогонален φ'_1 и φ'_2 и т. д. Функции $\varphi'_1, \varphi'_2, \dots, \varphi'_n$ могут быть затем также нормированы.

Задачи 5.8 5.13 основаны на изложенных выше понятиях.

Преобразования в векторном пространстве

Почти во всех случаях нас будут интересовать также векторные пространства $\mathfrak{R}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$, в которых базисные векторы φ_i обладают следующим свойством: для каждого преобразования T группы \mathfrak{G} можно представить $T\varphi_j$ в виде линейной комбинации φ_i .

$$T\varphi_j = D_{ij}(T)\varphi_i.$$

или более кратко: $T\varphi_j$ всегда принадлежит \mathfrak{R} . Если это свойство выполняется для базисных векторов, то оно справедливо и для

любого вектора $\varphi = c_j \varphi_j$, так как

$$T\varphi = c_j T\varphi_j = c_j D_{ij}(T) \varphi_i$$

и, следовательно, $T\varphi$ принадлежит \mathfrak{N} . Таким образом, любое преобразование группы \mathfrak{G} переводит каждый вектор из \mathfrak{N} в другой вектор, также принадлежащий \mathfrak{N} , и мы говорим, что *пространство \mathfrak{N} инвариантно относительно преобразований группы \mathfrak{G}* . Если \mathfrak{N} является одномерным пространством (φ_1), то вектор φ_1 называется инвариантным вектором. Это предполагает, что $T\varphi_1 = c(T)\varphi_1$, причем постоянная $c(T)$ не обязательно равна единице.

Существует другой способ рассмотрения преобразований функций в векторном пространстве \mathfrak{N} , о котором мы кратко упомянем, но который используем только в § 20 и 32. Рассмотрим любую функцию $\varphi = c_j \varphi_j$, и пусть $T\varphi_j = \varphi'_j$ дается (5.7). Функции φ'_j могут быть использованы в качестве новых базисных векторов в пространстве, а непреобразованная функция φ может быть представлена в виде их линейной комбинации с коэффициентами c'_j , т. е.

$$\varphi = c_j \varphi_j = c'_j \varphi'_j. \quad (5.13)$$

Возникает вопрос, как коэффициенты c'_j связаны с c_j ? Из (5.13) имеем

$$c'_j \varphi'_j = c'_j D_{ij}(T) \varphi_i = c_i \varphi_i,$$

откуда

$$c_i = D_{ij}(T) c'_j,$$

или

$$c'_i = [D(T)]_{ij}^{-1} c_j, \quad (5.14)$$

где $[D(T)]^{-1}$ — матрица, обратная $D(T)$. Различие между (5.7) и (5.14) заключается в том, что φ_i преобразуется как базисные векторы, а c_i — как коэффициенты по представлению $D_{ij}(T)$.

Эквивалентность

Мы видели, что функции $x \exp(-r)$ и $y \exp(-r)$ образуют базис представления Γ (см. табл. 3) группы 32. Если теперь мы выберем в векторном пространстве $\{x \exp(-r), y \exp(-r)\}$ другие базисные векторы, например $(x \pm iy) \exp(-r)$, то мы можем использовать матрицы Γ , чтобы определить представление, по которому преобразуются новые базисные векторы. Например, из (5.5) следует

$$A(x + iy)e^{-r} = A_x e^{-r} + iA_y e^{-r} = \left(\frac{1}{2} \cdot i \sqrt{\frac{3}{2}} \right) (x + iy) e^{-r},$$

и таким путем можно выписать матрицы нового представления. В общем случае рассмотрим векторное пространство \mathfrak{N} , которое инвариантно относительно преобразований группы \mathfrak{G} , так что базисные векторы $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ этого пространства, согласно (5.7), образуют базис представления $D_{ij}(T)$. Возникает вопрос: если мы выберем новые базисные векторы, скажем φ'_i , то по какому представлению они преобразуются? Новые базисные векторы могут быть выражены через φ_j :

$$\varphi'_j = P_{ij} \varphi_i,$$

так как они принадлежат \mathfrak{N} . Кроме того,

$$\varphi_j = P_{ij}^{-1} \varphi'_i.$$

Отсюда получаем

$$T\varphi'_j = TP_{ij} \varphi_i = P_{ij} D_{kl}(T) \varphi_k = P_{ik}^{-1} D_{kl}(T) P_{ij} \varphi'_i.$$

Таким образом, φ'_i преобразуются по представлению $D'_{ij}(T)$, где в матричной форме

$$D'(T) = P^{-1} D(T) P, \quad (5.15)$$

и это представление эквивалентно представлению $D_{ij}(T)$. Определение: два представления $D_{ij}(T)$ и $D'_{ij}(T)$ одной группы эквивалентны, если существует такая матрица P , которая связывает эти представления по формуле (5.15). Мы будем называть (5.15) соотношением эквивалентности, или эквивалентным преобразованием.

Эквивалентные представления $D_{ij}(T)$ и $D'_{ij}(T)$ на самом деле столь тесно связаны, что мы обычно не будем их различать. В этом случае удобно воспользоваться выражением: *представление D* , обозначающим любое из представлений, эквивалентных $D_{ij}(T)$, или все эти представления. Если два представления $D(T)$ и $D'(T)$ эквивалентны, то мы пишем

$$D = D'.$$

Поэтому мы можем говорить, что векторное пространство \mathfrak{N} преобразуется по представлению D , не указывая при этом специальный набор базисных векторов или фактическое представление. С другой стороны, когда мы хотим рассмотреть данный набор базисных векторов $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$, мы говорим, что они преобразуются по

данному представлению $D_{ij}(T)$. Если матрицы двух данных представлений $D(T)$ и $D'(T)$ равны, то мы будем писать

$$D_{ij}(T) = D'_{ij}(T)$$

и считать эти два представления *идентичными*. Таким образом, хотя мы до сих пор использовали Γ для обозначения специального представления, приведенного в табл. 3, мы можем в дальнейшем использовать эту букву также для обозначения любого эквивалентного представления. Удобно также использовать термин „различные представления“ для обозначения разных неэквивалентных представлений, если только ясно не определено, что имеются в виду различные данные эквивалентные представления.

Приводимость представления

Рассмотрим векторное пространство $\mathfrak{R}_0 \{x \exp(-r), y \exp(-r), z \exp(-r)\}$, которое инвариантно относительно преобразований группы 3 2; базисные векторы $x \exp(-r)$, $y \exp(-r)$, $z \exp(-r)$ образуют базис представления, которое мы назовем Δ . Здесь Δ является комбинацией представлений Γ и \mathcal{A} (см. табл. 3), причем матрица, соответствующая преобразованию T , имеет вид

$$\Delta(T) = \begin{bmatrix} \vdots & 0 \\ \Gamma_{ij}(T) & \vdots & 0 \\ \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \mathcal{A}(T) \end{bmatrix}. \quad (5.16)$$

Такое представление называется *приводимым*; в частности, представление Δ разлагается на представления Γ и \mathcal{A} , что записывается в виде

$$\Delta = \Gamma + \mathcal{A}.$$

Если бы мы использовали в векторном пространстве \mathfrak{R}_0 базисные векторы $(x+y) \exp(-r)$, $(y+z) \exp(-r)$, $(z+x) \exp(-r)$, то матрицы соответствующего представления, скажем Δ' , не имели бы простой приводимой формы (5.16). Однако мы все же говорим, что Δ' разлагается на Γ и \mathcal{A} и пишем $\Delta' = \Gamma + \mathcal{A}$, поскольку форма (5.16) может быть легко получена выбором других базисных векторов, т. е. применением к этому представлению преобразования типа (5.15). Вообще, представление $D_{ij}(T)$ группы \mathfrak{S} разлагается на представления $D^{(1)}, D^{(2)}, \dots, D^{(s)}$, если существует такое преобразование типа (5.15), которое преобразует каждую мат-

рицу $D_{ij}(T)$ этого представления к виду

$$\left[\begin{array}{c|ccc|c} D_{ij}^{(1)}(T) & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \hline 0 & D_{ij}^{(2)}(T) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \hline 0 & 0 & D_{ij}^{(3)}(T) & 0 & \dots & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & D_{ij}^{(4)}(T) & & 0 \\ \hline \vdots & \vdots & \vdots & & & \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & & \end{array} \right] \quad (5.17)$$

с матрицами $D^{(i)}(T)$ вдоль диагонали и нулями в остальных местах. Это записывается в виде

$$D = D^{(1)} + D^{(2)} + \dots + D^{(s)}, \quad (5.18)$$

и говорят, что D содержит представления $D^{(i)}$, или, что $D^{(i)}$ встречаются в D . Вполне возможно, что некоторые слагаемые в (5.18) эквивалентны или равны друг другу, т. е. встречаются в D более одного раза. Например, если мы применяем преобразования группы 32 одновременно к двум наборам координат x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2 , то функции

$$x_1 \exp(-r_1), \quad x_2 \exp(-r_2), \quad y_1 \exp(-r_1), \quad y_2 \exp(-r_2)$$

преобразуются по представлению, которое очевидно эквивалентно $\Gamma + \Gamma$.

Представление называется неприводимым, если его матрицы не приводятся к виду (5.17)¹⁾. Например, любое одномерное представление автоматически является неприводимым; в конце этого параграфа мы докажем, что представление Γ (см. табл. 3) неприводимо. Фактически представления табл. 3 (и эквивалентные им представления) являются единственно возможными неприводимыми представлениями точечной группы 32 (см. § 14). Следовательно, каждое представление группы 32 может быть разложено на сумму представлений Γ, \mathcal{A} и \mathcal{J} , причем неприводимое представление рассматривается уже в приведенной форме. Можно также в совершенно

¹⁾ Строго говоря, неприводимым называется такое представление, для которого не существует инвариантного подпространства меньшей размерности. Это различие в определении особенно важно при доказательстве леммы Шура (см. приложение В, теорема 2), которое справедливо только при строгом определении неприводимости. См., например, [140]. — Прим. ред.

ствам $\mathfrak{N}^{(i)}$, относятся, вообще говоря, к различным уровням энергии (это подробно рассматривается в следующем параграфе).

Поскольку φ_i образуют базис всего пространства \mathfrak{N} , произвольная функция в пространстве \mathfrak{N} может быть записана в виде суммы функций, взятых по одной из каждого подпространства $\mathfrak{N}^{(i)}$. Символически это записывается в виде

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{N}^{(1)} + \mathfrak{N}^{(2)} + \dots + \mathfrak{N}^{(s)}. \quad (5.19)$$

Можно также показать (см. приложение В, теорема 2), что приводимое пространство \mathfrak{N} обладает, кроме того, тем важным свойством, что подпространства $\mathfrak{N}^{(i)}$ могут быть всегда сделаны ортогональными друг другу, т. е. любая функция из одного подпространства $\mathfrak{N}^{(i)}$ ортогональна любой функции из любого другого подпространства $\mathfrak{N}^{(j)}$. Физически это соответствует тому факту, что собственные функции, принадлежащие различным уровням энергии гамильтониана, всегда ортогональны. Возможно также установить критерий (см. приложение В, теорема 2) того, что если пространство \mathfrak{N} содержит некоторое подпространство, то \mathfrak{N} должно быть соответственно приводимо.

Приведенные выше соображения поясняются следующим примером приводимого векторного пространства. Рассмотрим пространство $\mathfrak{N}_0(x^2, y^2, z^2, yz, zx, xy)$, в котором для сохранения симметрии базисные векторы не ортогонализированы и не нормированы. Это пространство инвариантно относительно преобразований (4.13) группы 32, так как \mathfrak{N}_0 состоит из всех функций второй степени. Поэтому базисные векторы x^2, y^2, \dots, xy преобразуются по некоторому представлению, которое мы назовем $D_{ij}(T)$. Например, матрица $D_{ij}(A)$ имеет вид

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \cdot & \cdot & \cdot & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ \cdot & \cdot & 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & \cdot \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & \cdot & \cdot & \cdot & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}.$$

Она не имеет формы (5.17), и то же самое относится к другим матрицам. Однако пространство \mathfrak{N}_0 должно быть приводимым,

поскольку оно содержит инвариантное подпространство, а именно, вектор $x^2 + y^2 + z^2$, преобразующийся по тождественному представлению \mathcal{G} (см. табл. 3). В самом деле, легко проверить, что пространство разлагается на неприводимые подпространства выбором новых базисных векторов

$$\begin{aligned}\varphi'_1 &= 2xy, & \varphi'_2 &= x^2 - y^2, \\ \varphi'_3 &= 2yz, & \varphi'_4 &= -2zx, \\ \varphi'_5 &= \frac{2}{\sqrt{15}}(x^2 + y^2 + z^2), \\ \varphi'_6 &= \frac{1}{\sqrt{3}}[3z^2 - (x^2 + y^2 + z^2)],\end{aligned}\tag{5.20}$$

которые все ортогональны и нормированы по угловым переменным на $16\pi/15$. Например, любое преобразование группы 32 , действуя на линейную комбинацию

$$c_1\varphi'_1 + c_2\varphi'_2,$$

дает другую линейную комбинацию тех же самых функций и не приводит к появлению каких-либо компонент, относящихся к другим базисным векторам. Таким образом, φ'_1 и φ'_2 образуют базис инвариантного подпространства, и можно легко проверить, что они преобразуются по неприводимому представлению Γ (см. табл. 3). Аналогично, φ'_3, φ'_4 преобразуются по представлению Γ , φ'_5 — по \mathcal{G} и φ'_6 — по \mathcal{G} . Следовательно, полный набор $\varphi'_1, \dots, \varphi'_6$ преобразуется по представлению с матрицами $D'_{ij}(T)$ вида

$$\begin{bmatrix} \Gamma_{ij}(T) & & & & & \\ & \Gamma_{ij}(T) & & & & \\ & & \mathcal{G}(T) & & & \\ & & & \mathcal{G}(T) & & \\ & & & & & \end{bmatrix}$$

Таким образом, имеем

$$D = \Gamma + \Gamma + \mathcal{G} + \mathcal{G}\tag{5.21}$$

и

$$\mathfrak{R} = (\varphi'_1, \varphi'_2) + (\varphi'_3, \varphi'_4) + (\varphi'_5) + (\varphi'_6).$$

Неприводимость представления Γ

До сих пор мы обсуждали некоторые свойства приводимых и неприводимых представлений и векторных пространств, не указывая на то, как практически можно разложить данное представление на неприводимые или доказать, что оно неприводимо. В § 14 мы увидим, что для этого имеются очень изящные общие методы, которые позволяют выявить все различные (т. е. неэквивалентные) неприводимые представления группы и проверить, содержится ли каждое из них в данном представлении. Однако для пояснения понятий, введенных в этом параграфе, докажем, что представление Γ в табл. 3 неприводимо.

Пусть φ_1, φ_2 являются двумя векторами, преобразующимися по конкретному представлению $\Gamma_{ij}(T)$ табл. 3. Если бы представление Γ было приводимым, то оно разлагалось бы на два одномерных представления, так что можно было бы найти два вектора в пространстве (φ_1, φ_2) , каждый из которых являлся бы инвариантом относительно группы 3 2. Таким образом, достаточно доказать, что не существует вектора

$$\varphi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2, \quad (5.22)$$

который инвариантен относительно всех преобразований группы.

Поскольку φ_1, φ_2 преобразуются по представлению $\Gamma_{ij}(T)$, из табл. 3 получаем

$$K\varphi_1 = -\varphi_1, \quad K\varphi_2 = \varphi_2. \quad (5.23)$$

Если мы имеем далее соотношение

$$c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 = c'_1\varphi_1 + c'_2\varphi_2,$$

то отсюда вытекает, что $c_1 = c'_1, c_2 = c'_2$, так как в противном случае мы имели бы

$$\varphi_1 = \frac{c_2 - c'_2}{c'_1 - c_1} \varphi_2,$$

что, очевидно, ведет к противоречию при подстановке в (5.23).

Предположим теперь, что существует вектор φ (5.22), который инвариантен при всех преобразованиях группы 3 2. Это означает, что

$$K\varphi = \gamma\varphi,$$

где γ — некоторая постоянная; т. е., согласно (5.23),

$$K(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) = \gamma(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) = -c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2.$$

Следовательно,

$$-c_1 = \gamma c_1 \quad \text{и} \quad c_2 = \gamma c_2,$$

откуда получаем

$$\gamma = -1, \quad c_1 \neq 0, \quad c_2 = 0$$

или

$$\gamma = 1, \quad c_1 = 0, \quad c_2 \neq 0,$$

т. е. инвариантный вектор должен равняться φ_1 или φ_2 . Однако из вида матриц $\Gamma_{ij}(A)$ мы видим, что ни φ_1 ни φ_2 не инвариантны относительно преобразования A , что приводит к противоречию. Следовательно, не существует инвариантного вектора, и представление Γ неприводимо.

Литература

В приложении В строго доказываются упомянутые в этом параграфе теоремы о представлениях и векторных пространствах. Однако эти доказательства проводятся настолько элементарно, насколько это возможно, и тем самым наносится ущерб красоте теории. Изящное рассмотрение читатель найдет в книге Ван-дер-Вардена [140], а также в других книгах, упомянутых в списке книг по теории групп в конце книги. Элементарное рассмотрение векторных пространств, которое более подробно касается некоторых аспектов настоящего параграфа, имеется в книге Биркгофа и Маклейна [11].

Резюме

Мы определили, что понимается под представлением группы и под векторным пространством. Мы показали, как векторное пространство, которое инвариантно относительно преобразований группы, образует базис представления этой группы. Использование различных наборов базисных векторов в пространстве дает эквивалентные представления. Векторные пространства и соответствующие представления могут быть приводимыми. Приводимое векторное пространство можно разложить на сумму неприводимых взаимно ортогональных подпространств.

Этим фактически исчерпываются те новые математические понятия, которые понадобятся в настоящей книге.

Задачи

Замечание. Всюду в этих задачах группа 32 есть группа преобразований (4.13), группа \mathfrak{P}_3 — группа преобразований перестановки (4.22) 3-го порядка и группа \mathfrak{S} рассматривается как общая группа линейных преобразований.

5.1. Написать ответ к задаче 2.1, используя новое определение преобразованной функции и обозначения уравнения (5.3).

5.2. Подробно проверить, что функции $x \exp(-r)$ и $u \exp(-r)$ преобразуются по конкретному представлению Γ группы 32 (табл. 3)

и что $z \exp(-r)$ и $(x^2 + y^2) \exp(-r)$ преобразуются соответственно по представлениям \mathcal{A} и \mathcal{G} . Выписать некоторые другие функции, преобразующиеся по \mathcal{A} и \mathcal{G} . Проверить, что матрицы каждого из этих представлений перемножаются согласно таблице умножения группы (см табл. 1).

5.3. Показать, что функции $x + y$ и $x - y$ преобразуются по представлению группы 3.2. Выписать явно некоторые матрицы этого представления и проверить, что они перемножаются согласно таблице умножения этой группы.

5.4. Показать, что $2xy$ и $x^2 - y^2$ преобразуются по представлению Γ (см. табл. 3) группы 3.2. Показать, что yz и $-zx$ преобразуются таким же образом. Функции φ_1 и φ_2 преобразуются по представлению Γ ; если $\varphi_2 = xuz$, то чему равна φ_1 ?

5.5. Показать, что функции x^2 , y^2 , z^2 не образуют базис представления группы 3.2.

5.6. Показать, что матрицы каждого представления в табл. 3 образуют представление группы \mathfrak{F}_3 и указать, какой из элементов группы представляет каждая матрица. В этом случае представления \mathcal{G} и \mathcal{A} называются соответственно симметричным и антисимметричным представлениями. В более общем случае, если группы \mathfrak{S}_1 и \mathfrak{S}_2 изоморфны друг другу, показать, что представление одной группы автоматически преобразует представление другой.

5.7. Показать, что функции $x_1x_2y_3 - x_1y_2x_3$ и $x_1x_2y_3 - y_1x_2x_3$ преобразуются по представлению группы \mathfrak{F}_3 и выписать явно некоторые матрицы этого представления.

5.8. Выписать пять различных пар функций, которые образуют базис одного и того же пространства $[x \exp(-r), y \exp(-r)]$; при этом обе функции каждой пары должны быть ортогональными и нормированными на один и тот же объем.

5.9. Показать, что две функции задачи 5.7 не ортогональны, и выписать две функции, образующие базис этого пространства, которые являются ортогональными.

5.10. Показать, что векторное пространство $(x^2 - y^2, y^2 - z^2, z^2 - x^2)$ обладает размерностью, равной двум, а не трем.

5.11. Рассмотреть векторное пространство $[x \exp(-r), y \exp(-r)]$ и показать, исходя из основных принципов, что:

1) невозможно образовать базис всего этого векторного пространства из одного базисного вектора,

2) любые два вектора этого пространства всегда образуют базис всего пространства при условии, что они линейно независимы, т. е. что в этом случае они не просто пропорциональны друг другу;

3) три вектора в этом пространстве всегда линейно зависимы.

5.12. Доказать, что максимальное число линейно независимых векторов, которые могут быть найдены в векторном пространстве, равно минимальному числу базисных векторов, необходимых, чтобы

образовать базис всего этого пространства. (Оба числа равны размерности пространства.)

5.13*. Показать, что все функции вида (5.10) образуют группу, причем законом комбинации является сложение. Какой элемент является единичным? Является ли группа абелевой? Показать, что рассмотренные векторного пространства как группы в указанном смысле является мощным орудием при построении математической теории представлений группы ([140], гл. II).

5.14. Используя некоторые функции предыдущих задач, выписать те векторные пространства, которые инвариантны относительно группы 3_2 и имеют размерность от единицы до пяти.

5.15. Пары функций $x \exp(-r)$, $y \exp(-r)$ и $(x \pm iy) \exp(-r)$ преобразуются соответственно по конкретным представлениям $\Gamma_{ij}(T)$ и $\Gamma'_{ij}(T)$ группы 3_2 . Чему равна матрица P , которая связывает матрицы $\Gamma_{ij}(T)$ и $\Gamma'_{ij}(T)$ в смысле (5.15)? Проверить (5.15) для нескольких матриц $\Gamma_{ij}(T)$ и $\Gamma'_{ij}(T)$.

5.16. $D_{ij}(T)$ и $D'_{ij}(T)$ являются матрицами двух эквивалентных представлений группы, определенных уравнением (5.15). Показать, что $D_{ii}(T) = D'_{jj}(T)$ (где производится суммирование по повторяющимся индексам), и проверить это соотношение, используя два представления задачи 5.15. Проверить также, что если $D(S)D(F) = D(C)$, то $D'(S)D'(F) = D'(C)$, так что $D'(T)$ действительно является представлением группы.

5.17. Векторное пространство $(y_1x_2x_3, x_1y_2x_3, x_1x_2y_3)$ преобразуется по представлению D группы \mathfrak{F}_3 . Выразить своими собственными словами, что понимается под уравнением $D = \Gamma + \mathcal{G}$. Указание: функции $x_1x_2y_3 - x_1y_2x_3$ и $-\sqrt{1/3}(x_1x_2y_3 + x_1y_2x_3 - 2y_1x_2x_3)$ преобразуются по представлению Γ . См. также задачу 5.6.

5.18. Показать, что векторное пространство $(x^4, x^3y, x^2y^2, xy^3, y^4)$ приводимо относительно группы 3_2 , найдя в нем одномерное подпространство.

5.19. \mathfrak{K} является векторным пространством, удовлетворяющим соотношению (5.19). Показать, что *нельзя* утверждать, что любая функция из \mathfrak{K} равна некоторой функции из $\mathfrak{K}^{(1)}$ или некоторой функции из $\mathfrak{K}^{(2)}$ и т. д.

5.20. Показать, что группа перестановок \mathfrak{F}_2 имеет два одномерных представления: одно симметричное, в котором оба элемента представляются $+1$, и другое -- антисимметричное, в котором элементы (12) и (21) представляются соответственно $+1$ и -1 . Выписать несколько функций, которые преобразуются по этим представлениям, и доказать, что других неприводимых представлений группы \mathfrak{F}_2 не существует.

5.21. Показать, что тождественное преобразование E и инверсия (3.11) образуют группу, которая изоморфна группе \mathfrak{I}_2 , и, следовательно, что симметричное и антисимметричное представления задачи 5.20 являются единственными неприводимыми представлениями. В данном случае неприводимые представления называются четным и нечетным, и говорят, что соответствующие функции имеют положительную или отрицательную четность.

5.22. Рассматривая функции вида $(x + iy)^n \exp(-r)$, получить шесть различных одномерных представлений точечной группы 6 (см. § 16). Эта группа состоит из вращений на $2\pi r/6$ радиан, где $r = 0, 1, 2, 3, 4, 5$.

5.23. Показать, что векторное пространство $\{x \exp(-r), y \exp(-r), z \exp(-r)\}$ инвариантно относительно полной группы вращений и что оно преобразуется по неприводимому представлению этой группы. Указание: если бы пространство было приводимым, то оно содержало бы инвариантный вектор. Рассматривая вращения на 90 и 180° вокруг осей x, y, z , показать, что такого вектора не существует.

§ 6. ПРИМЕНЕНИЕ К КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

В последнем параграфе мы ввели понятия представлений и векторных пространств; теперь мы установим, какое отношение эти понятия имеют к квантовой механике. Мы уже видели в § 3 и 5 [например, уравнения (3.7) -- (3.9)], что собственные функции гамильтониана, принадлежащие одному уровню энергии, преобразуются друг в друга преобразованием симметрии гамильтониана; это наводит на мысль, что различные инвариантные векторные пространства относятся к разным уровням энергии. Теперь мы используем понятия и результаты последнего параграфа, чтобы воплотить такого рода соображения в три строгие теоремы.

Теорема 1. *Если гамильтониан инвариантен относительно преобразований симметрии группы \mathfrak{G} , то собственные функции, принадлежащие одному уровню энергии, образуют базис некоторого представления \mathfrak{G} .*

Пусть q_i ($i = 1, 2, \dots$) — координаты, в которых записан гамильтониан \mathcal{H} , и пусть $\psi(q_i)$ — собственные функции, принадлежащие уровню энергии E :

$$\mathcal{H}\psi(q_i) = E\psi(q_i). \quad (6.1)$$

Если T — преобразование симметрии группы \mathfrak{G} , то

$$T\mathcal{H} = \mathcal{H}.$$

Пусть также

$$T\psi(q_i) = \psi'(q_i).$$

Тогда, действуя преобразованием T на обе части уравнения (6.1), получаем

$$\mathcal{H}\psi'(q_i) = E\psi'(q_i).$$

т. е. $\psi'(q_i)$ есть собственная функция, принадлежащая тому же уровню энергии E , что и $\psi(q_i)$. Аналогично, любая собственная функция, принадлежащая E , преобразуется в другую собственную функцию преобразованием группы \mathcal{G} . Кроме того, если ψ_1 и ψ_2 являются собственными функциями, принадлежащими E , то это справедливо и для $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$. Таким образом, все собственные функции, принадлежащие одному уровню энергии, образуют векторное пространство, инвариантное относительно группы \mathcal{G} , и, следовательно, образуют базис представления \mathcal{G} . Это доказывает теорему.

Важность этой теоремы заключается в том, что мы можем обозначать и описывать уровень энергии и его собственные функции, просто называя связанное с ними представление. Ясно, что это не дает нам всех сведений, которые мы хотели бы иметь о собственных функциях, например подробности об их численных значениях. Однако эта теорема указывает те свойства симметрии волновых функций, которые часто представляют собой все то, что является существенным при установлении правил отбора для переходов и других качественных характеристик.

Рассмотрим, например, гамильтониан атома лития с тремя электронами, включающий зависящие от спина члены, которые нет необходимости подробно выписывать. Так как все электроны одинаковы, этот гамильтониан инвариантен относительно группы \mathfrak{F}_3 перестановок (4.22) координат электронов. В § 4 показано, что группа \mathfrak{F}_3 изоморфна точечной группе 32, и, следовательно, любое представление группы 32 автоматически является также представлением группы \mathfrak{F}_3 . Поэтому \mathfrak{F}_3 содержит три различных (т. е. не эквивалентных) неприводимых представления Γ , \mathcal{J} и \mathcal{A} табл. 3 (см. задачу 5.6). Согласно теореме 1, собственные функции, связанные с одним уровнем энергии, образуют векторное пространство, инвариантное относительно группы \mathfrak{F}_3 , и это векторное пространство может быть разложено на подпространства, каждое из которых преобразуется по одному из представлений Γ , \mathcal{J} , \mathcal{A} . Волновая функция, преобразующаяся по представлению \mathcal{A} , является антисимметричной в обычном квантовомеханическом смысле, т. е. изменяет знак, если переставить координаты любых двух электронов (см. задачу 6.1). В настоящее время известно экспериментально, что эти антисимметричные состояния, соответствующие представлению \mathcal{A} , являются единственными состояниями, существующими в природе, так что классификация волновых функций по неприводимым представлениям группы \mathfrak{F}_3 очень важна.

В качестве другого примера рассмотрим гамильтониан (3.2) свободного атома. Он инвариантен относительно группы преобразований, состоящей из тождественного преобразования и пространственной инверсии Π (3.11). Эта группа содержит только два одномерных неприводимых представления, которые соответствуют умножению функции при преобразовании инверсии на $+1$ или -1 в зависимости от того, имеет ли эта функция положительную или отрицательную четность (см. задачу 5.21). Как и в предыдущем примере, собственные функции, связанные с каждым уровнем энергии атома, могут быть преобразованы таким образом, чтобы каждая собственная функция имела или положительную, или отрицательную четность. Это, например, ведет к следующему правилу отбора для оптических переходов: начальные и конечные состояния должны иметь противоположную четность. Аналогично, ниже мы увидим, что квантовые числа момента количества движения L , S , J , m_L , m_S , m_J являются просто обозначениями неприводимых представлений группы вращений.

Следствие теоремы 1. *Если гамильтониан инвариантен относительно преобразований группы \mathfrak{G} , то собственные функции гамильтониана, преобразующиеся по одному из неприводимых представлений \mathfrak{G} , принадлежат одному и тому же уровню энергии.*

Из теоремы 1 следует, что векторное пространство собственных функций, принадлежащих одному уровню, или неприводимо, или может быть разложено на подпространства, каждое из которых преобразуется по неприводимому представлению группы \mathfrak{G} . Поэтому невозможно, чтобы собственные функции, принадлежащие одному и тому же неприводимому векторному пространству, относились к различным уровням энергии; это и доказывает настоящее следствие теоремы 1.

В качестве тривиального примера рассмотрим волновую функцию атома водорода в состоянии $2p$

$$\psi_x = xf(r), \quad \psi_y = yf(r), \quad \psi_z = zf(r), \quad (6.2)$$

где $f(r)$ — некоторая функция r ([122], § 16). Гамильтониан атома водорода инвариантен относительно всех вращений, и можно показать, что функции (6.2) преобразуются по неприводимому представлению группы вращения (см. § 8 или задачу 5.23). Следовательно, они принадлежат одному и тому же уровню энергии.

Это следствие говорит о том, что собственные функции, принадлежащие одному и тому же неприводимому векторному пространству, с необходимостью принадлежат одному и тому же уровню энергии. Естественно возникает вопрос: всегда ли собственные функции, принадлежащие различным неприводимым векторным пространствам, принадлежат разным уровням энергии? Вообще говоря, ответ состоит в том, что они не обязательно принадлежат разным уровням

энергии. Однако, если мы систематически находим, что с каждым уровнем энергии связано несколько неприводимых векторных пространств, то должно существовать некоторое свойство симметрии, которое производит это вырождение. Поэтому если бы мы включили *все* возможные преобразования симметрии в группу \mathcal{G} , то следовало бы ожидать, что различные неприводимые векторные пространства собственных функций будут обладать разной энергией просто потому, что не останется свойств симметрии, которые могли бы сделать их энергию равной. Это заключение подтверждается опытом, хотя в некоторых случаях, как уже отмечалось в § 4, нелегко было отыскать все преобразования симметрии гамильтониана. Тем не менее несколько случайных вырождений может оставаться. Например, два уровня энергии, соответствующие разным неприводимым представлениям, могут пересечься в магнитном поле при изменении последнего; поэтому для специального значения поля они являются вырожденными. Случайные вырождения могут встречаться также среди уровней энергии в кристаллах (см. задачу 26.8). Мы можем систематизировать наше заключение следующим определением: *случайное* вырождение есть такое вырождение, которое не обусловлено каким-либо свойством симметрии гамильтониана в смысле теоремы 1. С этим определением имеем следующую теорему:

Теорема 2. *Если группа \mathcal{G} включает в себя все возможные преобразования симметрии гамильтониана, то собственные функции каждого уровня энергии преобразуются по неприводимому представлению группы \mathcal{G} , не считая случайного вырождения.*

Доказательство: Собственные функции одного неприводимого векторного пространства наверняка вырождены согласно следствию теоремы 1. Более того, они преобразуются только друг через друга и не связаны никаким преобразованием симметрии с какой-либо собственной функцией из другого подпространства. Следовательно, по определению, любое остающееся вырождение является случайным.

Влияние возмущения

В квантовой механике часто удобно разбить рассматриваемый полный гамильтониан \mathcal{H} на относительно простую часть \mathcal{H}_0 и возмущение \mathcal{H}_p

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_p. \quad (6.3)$$

Тогда можно детально изучить собственные функции и уровни энергии \mathcal{H}_0 и, исходя из этого, можно рассчитать, как влияет на них добавление \mathcal{H}_p к гамильтониану. Это особенно удобно, если возможно так выбрать \mathcal{H}_0 и \mathcal{H}_p , чтобы сделать возмущение собствен-

ных функций и уровней энергии сравнительно малым. При этом более простой вид \mathcal{H}_0 по сравнению с \mathcal{H}_p обычно означает, что \mathcal{H}_0 обладает более высокой степенью симметрии. Например, легче рассчитать уровни энергии электрона в сферически симметричном поле, чем в поле, произвольно изменяющемся в любом направлении. Если \mathcal{H}_0 обладает более высокой симметрией, чем \mathcal{H} , то это означает, вообще говоря, что уровни энергии гамильтониана \mathcal{H}_0 являются более вырожденными, поскольку он инвариантен относительно большего числа преобразований симметрии, приводящих к большему числу функций с одинаковой энергией (см. теорему 1). Таким образом, \mathcal{H}_p стремится произвести расщепление этих уровней.

Теорема 3. *Если в обозначениях (6.3) \mathcal{H} , \mathcal{H}_0 и \mathcal{H}_p все инвариантны относительно преобразований симметрии группы \mathfrak{G} и если собственные функции некоторого уровня энергии \mathcal{H}_0 преобразуются по представлению $D = D^{(1)} + D^{(2)} + \dots + D^{(n)}$, где $D^{(i)}$ — неприводимые составляющие D , то наибольшее расщепление, которое может вызвать возмущение \mathcal{H}_p — это расщепление на n уровней. Собственные функции каждого из этих расщепленных уровней преобразуются по некоторой сумме представлений $D^{(i)}$, так что каждое $D^{(i)}$ относится к одному из расщепленных уровней.*

Рассмотрим собственные функции и уровни энергии гамильтониана

$$\mathcal{H}_\varepsilon = \mathcal{H}_0 + \varepsilon \mathcal{H}_p,$$

где ε изменяется от 0 до 1. Такое изменение можно осуществить физически, например уменьшением до нуля магнитного поля, либо его можно рассматривать как чисто математический прием. Для произвольного $\varepsilon \neq 0$ рассмотрим уровень энергии E_α . Собственные функции этого уровня преобразуются по некоторому неприводимому представлению $D^{(\alpha)}$ или, если \mathfrak{G} не содержит всех элементов симметрии \mathcal{H} , по некоторому приводимому представлению $D^{(\alpha)} + D^{(\alpha')} + \dots$. Так как ε изменяется непрерывно, уровни энергии и собственные функции будут также меняться непрерывно; поэтому представления $D^{(\alpha)}$ и т. д. не могут скачком перейти в некоторое другое (неэквивалентное) представление. Следовательно, при стремлении ε к нулю может произойти только объединение нескольких уровней энергии в один уровень, которому отвечает представление $D^{(1)} + D^{(2)} + \dots + D^{(n)}$, в точности соответствующее компонентам $D^{(\alpha)}$, $D^{(\beta)}$, $D^{(\gamma)}$, ..., $D^{(\nu)}$, относящимся к объединившимся уровням. Проследивая тот же процесс в обратном направлении, мы можем сказать, что вырожденный уровень расщепляется посредством \mathcal{H}_p самое большее на n уровней, относящихся к n неприводимым компонентам от $D^{(1)}$ до $D^{(n)}$. Это доказывает теорему. Согласно

теореме 2, если группа \mathfrak{G} включает в себя все преобразования симметрии \mathcal{H} (но не \mathcal{H}_0), то расщепление будет максимально допустимым, исключая возможность некоторых случайных вырождений упомянутого выше типа. Следует также отметить, что вывод теоремы является строгим и не зависит от малости \mathcal{H}_p .

В качестве примера рассмотрим свободный атом водорода с электроном на $2p$ -уровне или любой атом или ион с одним электроном на p -уровне вне заполненной квантовой оболочки ([122], § 38). Гамильтониан электрона

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - eV(r),$$

где $V(r)$ — сферически симметричный потенциал, обусловленный протоном или соответственно замкнутой оболочкой остова иона. Собственная функция p -уровня имеет вид (6.2). Если теперь весь атом или ион помещается в электрическое поле с потенциалом $V_{32}(\mathbf{r})$, который обладает тригональной симметрией, соответствующей точечной группе 32 , то следует включить в гамильтониан электрона \mathcal{H} член

$$\mathcal{H}_p = -eV_{32}(\mathbf{r}).$$

Если бы атом или ион находились в кристалле, то потенциал мог бы быть обусловлен окружающими атомами (см. задачу 4.6). Таким образом, \mathcal{H}_p , \mathcal{H}_0 и $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_p$ все являются инвариантными относительно точечной группы 32 . Выше мы видели, что в свободном состоянии при отсутствии \mathcal{H}_p три собственные функции (6.2) соответствуют одинаковой энергии. Однако они преобразуются по приводимому представлению $\Delta = \Gamma + \mathcal{J}$ (5.16) группы 32 , так что, согласно теореме 3, мы можем ожидать, что \mathcal{H}_p расщепит трехкратно вырожденный уровень \mathcal{H}_0 на невырожденный уровень (\mathcal{J}) и двукратно вырожденный уровень (Γ). В § 10 мы увидим, что волновая функция многоэлектронного атома или иона в состоянии P ([122], § 38) преобразуется при вращениях в точности таким же образом, как функции x , y , z . Следовательно, они также преобразуются по представлению Δ группы 32 , и когда атом или ион помещается в электрическое поле тригонального кристалла, можно ожидать, что P -уровень расщепится, как и прежде, на один однократно вырожденный и один двукратно вырожденный уровни. На эту картину накладывается $(2S + 1)$ -кратное вырождение электрона по спину и эффекты спин-орбитального взаимодействия.

Резюме

Если гамильтониан \mathcal{H} инвариантен относительно преобразований группы \mathfrak{G} , то собственные функции, принадлежащие одному уровню энергии E , образуют базис представления D группы \mathfrak{G} . Это пред-

ставление можно использовать, чтобы охарактеризовать уровень энергии E . Если \mathfrak{G} включает в себя все преобразования симметрии \mathcal{H} , то D неприводимо, не считая случайного вырождения. Если \mathcal{H}_0 и \mathcal{H}_p оба инвариантны относительно группы \mathfrak{G} , где \mathcal{H}_p — возмущение \mathcal{H}_0 , то \mathcal{H}_p может расщепить уровень энергии E_0 невозмущенного гамильтониана \mathcal{H}_0 в соответствии с числом неприводимых компонент в соответствующем представлении D .

Следовательно, две приведенные теоремы подводят базу под примеры 1 и 2 в § 1 на использование свойств симметрии, и остается только применить этот метод к конкретным системам, изучая их преобразования симметрии и соответствующие представления. Рассмотрение третьего аспекта использования свойств симметрии, упомянутого в § 1, а именно, расчета матричных элементов и правил отбора, мы отложим до § 13.

Задачи

6.1. Волновая функция ψ трех электронов преобразуется по представлению \mathcal{A} (см. табл. 3) группы \mathfrak{S}_3 (см. задачу 5.6). Показать подробно, что она антисимметрична в обычном квантовомеханическом смысле, т. е. меняет знак при обмене координат двух электронов или при перестановке, соответствующей нечетному числу таких обменов, и остается инвариантной при перестановке, соответствующей четному числу таких обменов.

6.2. Проверить, что пять волновых функций d -состояния

$$2(x \pm iy)zf(r), \quad (x \pm iy)^2 f(r), \quad \sqrt{\frac{2}{3}}(3z^2 - r^2)f(r) \quad (6.4)$$

образуют базис векторного пространства, инвариантного относительно собственных и несобственных вращений вокруг осей x , y и z . Заметим, что это не является полностью очевидным из того факта, что все они второй степени по x , y , z , поскольку имеется шестая комбинация $x^2 + y^2 + z^2$. Она преобразуется по другому представлению при вращениях и, следовательно, не перемешивается с d -функциями.

6.3. Исходя из задачи 6.2 и уравнений (5.20) и (5.21), показать, что пятикратно вырожденный уровень иона в D -состоянии (пренебрегая вырождением по спину) расщепляется на один однократно и два двукратно вырожденные уровни, когда ион помещается в электрическое поле кристалла с треугольной симметрией точечной группы 32 . Это имеет место в случае иона Cu^{++} во фторосиликате меди $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [13].

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ СВОБОДНОГО АТОМА

Цель этой главы состоит в том, чтобы на примере краткого изложения теории свободного атома или иона пояснить применение теории групп в квантовой механике. В § 7–9 мы изучим специальные группы преобразований симметрии, которые нам понадобятся, и способы обращения с представлениями этих групп. В § 10–12 мы используем теоремы § 6 для классификации уровней энергии и их волновых функций и для обсуждения расщепления уровней при различных возмущениях. В § 13 мы подробно рассмотрим упомянутый в § 1 третий аспект применения теории групп, а именно, расчет матричных элементов и правил отбора. По существу мы дадим строгий вывод обычных свойств, присущих векторной модели атома [108], и зложим основы для общего подхода, который позволит в принципе рассчитать любой уровень энергии, вероятность перехода и т. д. Литература к этой главе включена в список книг по теории групп, помещенный в конце книги.

§ 7. НЕКОТОРЫЕ ПРОСТЫЕ ГРУППЫ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Циклические группы

Простейшим типом группы является циклическая группа \mathfrak{C}_n n -го порядка, элементами которой являются $E, A, A^2, \dots, A^{n-1}$, где $A^n = E$. Пусть $D_{i,j}(A')$ есть представление \mathfrak{C}_n ; $D_{i,j}(A)$ всегда можно привести к диагональной матрице

$$\Lambda = \text{диаг} [\lambda_1, \lambda_2, \dots] = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & & \\ \vdots & \vdots & & \\ \vdots & \vdots & & \end{bmatrix}$$

с помощью эквивалентного преобразования (5.15) [92, 140]. Так как элемент A' всегда должен представляться матрицей $[D(A)]^r$, то то же самое преобразование преобразует также $D(A')$ в $\Lambda^r = \text{диаг} [\lambda_1^r, \lambda_2^r, \dots]$. Следовательно, представление D приводится к сумме одномерных

представлений, и мы заключаем, что все неприводимые представления \mathbb{G}_n являются одномерными. Кроме того, так как $A^n = E$, то $\lambda_m^n = 1$, откуда

$$\lambda_m = \exp \frac{2\pi i m}{n}. \quad (7.1)$$

Таким образом, \mathbb{G}_n имеет n различных неприводимых представлений. Примером группы \mathbb{G}_n является группа n вращений вокруг данной оси на угол $360^\circ/n$ или кратный ему. Группа перестановок \mathfrak{S}_2 второго порядка является циклической группой второго порядка; такой же группой является точечная группа $\bar{1}$, состоящая из инверсии $(x_i, y_i, z_i) = (-X_i, -Y_i, -Z_i)$ и тождественного преобразования, и точечная группа m , состоящая из отражения типа (3.12) и тождественного преобразования. Согласно (7.1), каждая из этих групп имеет два одномерных неприводимых представления, в которых тождественный элемент изображается $+1$, а другой элемент ± 1 . Эти представления называются соответственно симметричным, или четным, и антисимметричным, или нечетным.

Абелевы группы

Как упоминается в § 4, абелевой группой является такая группа, в которой любые два элемента коммутируют. Циклическая группа автоматически является абелевой, но не все абелевы группы изоморфны одной из циклических групп. Например, группа трансляций трехмерной кристаллической решетки не изоморфна циклической группе. Однако в приложении Д показано, что все группы коммутирующих матриц могут быть одновременно приведены к диагональной форме; поэтому все неприводимые представления абелевых групп являются одномерными.

Группа аксиальных вращений

Вращения (2.2) на все углы φ вокруг фиксированной оси образуют группу аксиальных вращений. Она является абелевой, так как поворот на угол φ_1 с последующим поворотом на угол φ_2 совпадает с поворотом на угол φ_2 с последующим поворотом на угол φ_1 , если все повороты совершаются вокруг той же оси. Таким образом, все неприводимые представления являются одномерными. Пусть $\chi(\varphi)$ представляет вращение на угол φ в одном из таких неприводимых представлений. Тогда

$$\chi(\varphi_1)\chi(\varphi_2) = \chi(\varphi_1 + \varphi_2), \quad (7.2)$$

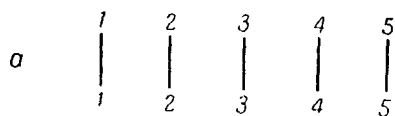
причем $\chi(2\pi) = \chi(0)$. Решение этого уравнения имеет вид

$$\chi(\varphi) = e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7.3)$$

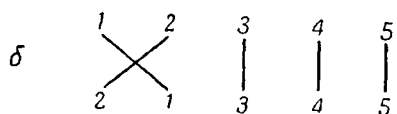
На него удобно ссылаться как на m -е представление, или представление $\exp(im\varphi)$, причем последнее обозначение является предпочтительным, когда важен знак экспоненты. Таким образом, существует бесконечное число одномерных представлений, и каждое представление приводится к их сумме.

Группа перестановок \mathfrak{S}_n

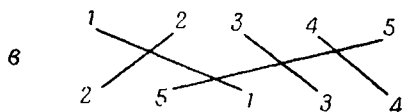
Эта группа не является абелевой для $n > 2$, и теория таких представлений не является простой. Здесь мы докажем только, что для любого n всегда имеется два одномерных представления а именно,



симметричное и антисимметричное. Эти два представления являются единственными представлениями, которые нас будут интересовать; другие неприводимые представления имеют размерность больше единицы.



Рассмотрим две строки цифр (фиг. 4, a) и действие на диаграмму перестановки пары соседних цифр в нижней строке. Переставляя цифры 1 и 2, получаем диаграмму фиг. 4 b , в которой имеется одно пересечение линий, соединяющих одинаковые цифры в двух строках. Дальнейшие перестановки приводят к новым пересечениям, однако в результате любой перестановки всегда появляется или исчезает одно пересечение. Например, на диаграмме фиг. 4, b перестановка цифр 3 и 4 добавила бы, а перестановка цифр 5 и 1 устранила бы



Фиг. 4. Четные и нечетные перестановки.

одно пересечение. Следовательно, исходя из расположения $(1\ 2\ 3\ 4\ 5)$ в нижней строке и совершая нечетное (или четное) число перестановок, мы получаем диаграмму с нечетным (или четным) числом пересечений. Таким образом, любое данное расположение можно однозначно классифицировать как нечетное или четное. Рассмотрим теперь преобразование перестановки $P(ij \dots)$

$$(x_1, y_1, z_1) = (X_i, Y_i, Z_i),$$

$$(x_2, y_2, z_2) = (X_j, Y_j, Z_j),$$

$$(x_3, y_3, z_3) = \dots \dots \dots$$

$$\dots \dots \dots \dots \dots \dots$$

(7.4)

n наборов координат (x_k, y_k, z_k) , где k изменяется от 1 до n . Это преобразование можно получить, как и выше, путем последовательности элементарных преобразований, в которых обменивается только пара „соседних“ наборов координат. Как и выше, это преобразование может быть классифицировано как нечетное или четное в зависимости от того, является ли число элементарных перестановок нечетным или четным. Рассмотрим теперь произведение P_2P_1 двух преобразований перестановки. Если P_1 и P_2 эквивалентны соответственно последовательностям n_1 и n_2 элементарных перестановок, то результирующее преобразование P_2P_1 эквивалентно $n_1 + n_2$ элементарным перестановкам. Таким образом, если оба числа n_1 и n_2 четные, то P_2P_1 является четным преобразованием перестановки. Тогда получаем следующий остов таблицы умножения для перестановок:

$$\begin{aligned} (\text{нечетная}) \times (\text{нечетная}) &= (\text{четная}), \\ (\text{четная}) \times (\text{четная}) &= (\text{четная}), \\ (\text{четная}) \times (\text{нечетная}) &= (\text{нечетная}), \\ (\text{нечетная}) \times (\text{четная}) &= (\text{нечетная}). \end{aligned} \tag{7.5}$$

Из (7.5) сразу видно, что существует одномерное представление группы \mathfrak{P}_n , в котором каждая четная перестановка изображается $+1$, а каждая нечетная перестановка изображается -1 . Это представление называется *антисимметричным представлением*. Как всегда, имеется также единичное представление, которое называется здесь *симметричным представлением* и каждый элемент изображается $+1$. Если n больше двух, то имеются, кроме того, неприводимые представления большей размерности (см. задачу 5.6).

Резюме

Все представления абелевых групп являются одномерными, причем представления циклических групп и группы аксиальных вращений особенно просты. Группа перестановок любого порядка всегда имеет симметричное и антисимметричное представления.

Задачи

7.1. Рассмотреть группу, состоящую из всех вращений, которые кратны повороту на угол $2\pi/n$ радиан, и выпisać число, изображающее поворот на угол φ в m -м неприводимом представлении. Устремляя n к бесконечности, получить таким образом представления группы аксиальных вращений.

7.2. Полагая в (7.2) $\varphi_1 = \varphi$, $\varphi_2 = \varphi + \delta\varphi$, получить дифференциальное уравнение для $\chi(\varphi)$ и показать, что (7.3) дает единственные однозначные решения (7.2).

7.3. Классифицировать все преобразования перестановки групп \mathfrak{P}_3 и \mathfrak{P}_4 на четные и нечетные и проверить остов таблицы умножения (7.5).

7.4. Показать, что точечная группа 222 (см. § 16) является абелевой. Получить все неприводимые представления этой группы, показав, что каждый элемент может быть представлен только ± 1 .

§ 8. НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПОЛНОЙ ГРУППЫ ВРАЩЕНИЙ

Операторы бесконечно малых вращений

Прежде чем приступить к выводу неприводимых представлений полной группы вращений, удобно выразить все вращения через три оператора I_x, I_y, I_z , которые называются операторами бесконечно малых вращений. Тогда мы можем в дальнейшем ограничить свое внимание просто этими тремя операторами вместо того, чтобы иметь дело с произвольными вращениями вокруг произвольных осей. Рассмотрим преобразование вращения $R(\alpha, \xi)$ на угол α вокруг оси ξ . С его помощью мы можем определить оператор I_ξ бесконечно малого вращения

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{R(\alpha, \xi) - 1}{\alpha} = iI_\xi, \quad (8.1)$$

или

$$R(\alpha, \xi) \approx 1 + i\alpha I_\xi, \quad \text{когда } \alpha \ll 1, \quad (8.2)$$

где мы написали 1 для тождественного преобразования E . Строго говоря, оператором бесконечно малого вращения следовало бы называть iI_ξ , однако общепринято и более удобно пользоваться I_ξ . Преобразование $R(\alpha, \xi)$ можно выразить через I_ξ для произвольного угла α , который не обязательно является малым, так как вращение на угол α равно n последовательным вращениям на угол α/n . Таким образом, согласно (8.2),

$$R(\alpha, \xi) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + i \frac{\alpha}{n} I_\xi \right)^n = 1 + i\alpha I_\xi + \frac{(i\alpha I_\xi)^2}{2!} + \frac{(i\alpha I_\xi)^3}{3!} + \dots \quad (8.3a)$$

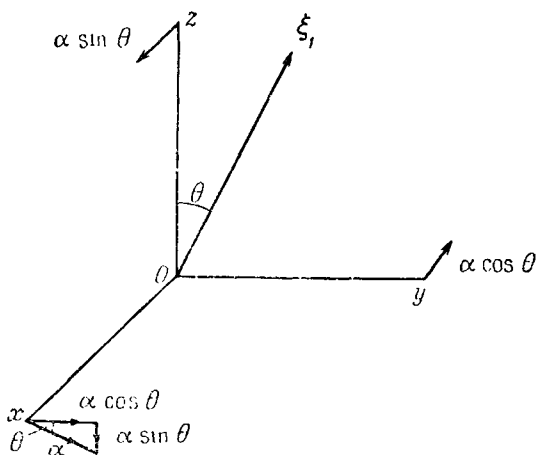
Этот ряд можно формально просуммировать, и мы получим

$$R(\alpha, \xi) = \exp(i\alpha I_\xi). \quad (8.3b)$$

Однако это выражение следует рассматривать лишь как сокращенное обозначение для ряда (8.3a), и в любом частном случае экспоненту следует разложить в ряд, прежде чем действовать ею на функцию.

Рассмотрим теперь $R(\alpha, \xi_1)$, где α очень мало, а ξ_1 есть ось, расположенная в плоскости yz под углом θ к оси z (фиг. 5). Это

вращение приближенно, с точностью до членов, линейных по α , равно последовательности вращений на угол $\alpha \cos \theta$ вокруг оси z и на угол $\alpha \sin \theta$ вокруг оси y . Это можно видеть на фиг. 5, где показано действие оператора $R(\alpha, \xi_1)$ на три точки x, y, z , расположенные на единичном расстоянии от центра на координатных осях. Оператор $R(\alpha \cos \theta, z)$ смещает x и y на величину $\alpha \cos \theta$, а $R(\alpha \sin \theta, y)$ смещает z и x на величину $\alpha \sin \theta$. Полное смещение x в плоскости, перпендикулярной к ξ_1 , равно α ; поэтому, когда α мало, действие



Фиг. 5. Изменение осей координат при малом повороте $R(\alpha, \xi_1)$, где ξ_1 лежит в плоскости yz .

последовательности вращений $R(\alpha \sin \theta, y)$ и $R(\alpha \cos \theta, z)$ на все три координатные оси эквивалентно вращению $R(\alpha, \xi_1)$. Отсюда имеем

$$R(\alpha, \xi_1) = R(\alpha \sin \theta, y) R(\alpha \cos \theta, z) + O(\alpha^2),$$

и, следовательно, из (8.1) и (8.3)

$$I_{\xi_1} = I_y \sin \theta + I_z \cos \theta. \quad (8.4)$$

Если теперь ξ есть ось с направляющими косинусами $l = \sin \theta \cos \varphi$, $m = \sin \theta \sin \varphi$, $n = \cos \theta$ с осями x, y, z , то

$$I_{\xi} = I' \sin \theta + I_z \cos \theta, \quad \text{где } I' = I_x \cos \varphi + I_y \sin \varphi,$$

т. е. имеем

$$I_{\xi} = I_x \cos \varphi + I_y \sin \varphi + n I_z. \quad (8.5)$$

В самом деле, операторы бесконечно малых вращений складываются подобно единичным векторам. Этот результат соответствует тому

факту, что малые вращения складываются в первом приближении как векторы и что угловые скорости в механике складываются векторно [53, 95]. Разумеется, вращения на конечные углы не складываются как векторы, так как они даже не коммутируют [см. уравнение (4.5) и задачу 8.1]. В заключение отметим, что с помощью (8.5) и (8.3) любое вращение можно выразить через операторы бесконечно малых вращений I_x , I_y , I_z .

Коммутационные соотношения

Рассмотрим теперь физическое вращение $\text{Rot}(\alpha, \xi_1)$, где α не мало, а ось ξ_1 показана на фиг. 5. Это вращение можно также осуществить, совершая сначала вращение на угол θ вокруг оси Ox , которое переводит ось ξ_1 в положение, параллельное оси Oz , затем поворачивая на угол α вокруг оси Oz и, наконец, возвращая ξ_1 в ее первоначальное положение вращением на угол $-\theta$ вокруг оси Ox . Таким образом,

$$\text{Rot}(\alpha, \xi_1) = \text{Rot}(-\theta, x) \text{Rot}(\alpha, z) \text{Rot}(\theta, x).$$

Согласно § 2, физическое вращение на угол $+\alpha$ математически эквивалентно вращательному преобразованию координат на угол $-\alpha$. Следовательно, для преобразований координат ¹⁾

$$R(-\alpha, \xi_1) = R(\theta, x) R(-\alpha, z) R(-\theta, x). \quad (8.6)$$

Выражая это соотношение через операторы бесконечно малых вращений и используя (8.3) и (8.4), получаем

$$1 - i\alpha(I_y \sin \theta + I_z \cos \theta) + O(\alpha^2) = \\ = [1 + i\theta I_x + O(\theta^2)][1 - i\alpha I_z + O(\alpha^2)][1 - i\theta I_x + O(\theta^2)]. \quad (8.7)$$

Поскольку (8.6) справедливо для всех α и θ , можно выразить (8.7) в виде ряда по степеням θ и α и приравнять коэффициенты при $\theta\alpha$. Это дает

$$-iI_y = I_x I_z - I_z I_x. \quad (8.8a)$$

Из соображений симметрии получаем также

$$\begin{aligned} -iI_x &= I_z I_y - I_y I_z, \\ -iI_z &= I_y I_x - I_x I_y. \end{aligned} \quad (8.8b)$$

Если ввести обозначения

$$I_+ = I_x + iI_y, \quad I_- = I_x - iI_y, \quad (8.9)$$

¹⁾ Это соотношение можно выписать непосредственно, однако автор считает, что легче представить себе последовательность физических вращений, чем последовательность преобразований координат.

то эти коммутационные соотношения принимают вид

$$\begin{aligned} I_z I_+ - I_+ I_z &= I_+, \\ I_z I_- - I_- I_z &= -I_-, \\ I_+ I_- - I_- I_+ &= 2I_z. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Неприводимые представления ¹⁾

В § 4 упоминалось, что все собственные вращения вокруг всех осей, проходящих через точку, образуют полную группу вращений. В самом деле, нетрудно проверить, что при этом удовлетворяются все свойства группы (см. задачи 8.2 и 8.3). Рассмотрим произвольное векторное пространство \mathfrak{N} , инвариантное относительно полной группы вращений, и начнем разлагать его на неприводимые составляющие (подпространства). Поскольку любое вращение может быть выражено через I_x , I_y , I_z , нет необходимости рассматривать произвольное вращение, а можно иметь дело только с этими тремя операторами. Более точно, из (8.3) и (8.5) следует, что если пространство инвариантно и неприводимо относительно I_x , I_y , I_z , то оно также инвариантно и неприводимо относительно всех вращений и наоборот. Разложим сначала \mathfrak{N} на неприводимые части по отношению к группе аксиальных вращений вокруг оси z . Пусть u_m - любой вектор, преобразующийся по m -му представлению (7.3)²⁾. Тогда

$$R(\varphi, z) u_m = e^{im\varphi} u_m,$$

откуда, согласно (8.1),

$$I_z u_m = m u_m. \quad (8.11)$$

Если u_m преобразуется по m -му представлению группы аксиальных вращений, то $I_+ u_m$ и $I_- u_m$ принадлежат соответственно к $(m+1)$ -му и $(m-1)$ -му представлениям, так как из (8.11) и (8.10) следует

$$I_z (I_+ u_m) = (I_+ I_z + I_+) u_m = (m+1) I_+ u_m \quad (8.12a)$$

и аналогично

$$I_z (I_- u_m) = (m-1) I_- u_m. \quad (8.12b)$$

При разложении \mathfrak{N} на неприводимые части по отношению к группе аксиальных вращений обозначим через j наибольшее значение m , которое встречается среди неприводимых составляющих, и пусть u_j будет вектором, соответствующим этому значению m . Так как \mathfrak{N}

¹⁾ Приведенный здесь вывод близко соответствует выводу, данному Ван-дер-Варденом [140].

²⁾ Для векторов пространства \mathfrak{N} удобно использовать обозначение u вместо φ , чтобы избежать путаницы с углом φ .

инвариантно относительно вращений, то $I_+ u_j$ также принадлежит \mathfrak{H} и, согласно (8.12а), имеет значение m , равное $j + 1$. Однако, так как j равно наибольшему значению m в \mathfrak{H} , то мы должны иметь $I_+ u_j = 0$. С другой стороны, повторным применением I_- можно определить из u_j последовательность векторов u_m с $m = j, j - 1, j - 2, \dots$, таких, что

$$u_{m-1} = \alpha_m I_- u_m. \quad (8.13)$$

Согласно (8.12б), u_m соответствует собственное значение m оператора I_z ; α_m является ненулевой численной постоянной, которую мы определим ниже из условия нормировки всех u_m . Согласно (8.12а), вектор $I_+ u_{m-1}$ соответствует собственному значению m оператора I_z . Мы докажем теперь из определения (8.13), что этот вектор пропорционален u_m . Сначала положим

$$I_+ u_m = c_m \alpha_{m+1} u_{m+1}, \quad (8.14)$$

где c_m — неопределенная постоянная. Тогда, согласно (8.13),

$$\begin{aligned} I_+ u_{m-1} &= \alpha_m I_+ I_- u_m = \alpha_m I_- I_+ u_m + 2\alpha_m I_z u_m = \\ &= \alpha_m I_- c_m \alpha_{m+1} u_{m+1} + 2m \alpha_m u_m = \\ &= (c_m + 2m) \alpha_m u_m. \end{aligned} \quad (8.15)$$

Таким образом, если равенство (8.14) справедливо для одного значения m , то благодаря (8.15) оно также справедливо для значения $m - 1$. Но (8.14) справедливо для $m = j$ с $c_j = 0$, так что методом индукции можно показать, что оно справедливо для всех m . Кроме того, можно вычислить значение c_m , так как, согласно (8.15),

$$c_{m-1} = c_m + 2m.$$

Решение этого разностного уравнения с граничным условием $c_j = 0$ имеет вид ¹⁾

$$c_m = j(j+1) - m(m+1). \quad (8.16)$$

Далее, если \mathfrak{H} имеет конечную размерность, то последовательность векторов u_m должна обрываться при некотором m , т. е. при некотором значении m вектор $u_m = 0$, но $u_{m+1} \neq 0$. Следовательно, $I_+ u_m = 0$, что благодаря (8.16) может иметь место, только если $m = -j - 1$ (исключая уже рассмотренный случай $m = j$). Таким образом, последним в последовательности векторов является u_{-j} , а число векторов равно $2j + 1$. Это число должно быть целым, поэтому j равно целому или полуцелому числу.

¹⁾ Решение разностных уравнений рассматривается в учебниках алгебры (см., например, [38]).

Постоянные α_m можно теперь вычислить из условия нормировки всех u_m . Согласно приложению В (лемма 2), любое вращение типа $R(\pm \theta, x)$ оставляет инвариантным скалярное произведение двух произвольных векторов u и v или u и Rv . Поэтому

$$\begin{aligned} \int u^* R(\theta, x) v d\tau &= \int R(-\theta, x) [u^* R(\theta, x) v] d\tau = \\ &= \int [R(-\theta, x) u]^* [R(-\theta, x) R(\theta, x) v] d\tau = \\ &= \int [R(-\theta, x) u]^* v d\tau, \end{aligned}$$

где $d\tau$ — элемент объема. Это соотношение справедливо для любого θ . Следовательно, мы можем подставить (8.3) вместо R и приравнять коэффициенты при θ . Тогда получим

$$\int u^* (I_x v) d\tau = \int (I_x u)^* v d\tau. \quad (8.17a)$$

Аналогичный результат справедлив и для I_y , так что

$$\int u^* (I_y v) d\tau = \int (I_y u)^* v d\tau. \quad (8.17b)$$

Теперь из (8.13), (8.14) и (8.17) получаем

$$\begin{aligned} \int u_m^* u_m d\tau &= \alpha_{m+1} \int (I_- u_{m+1})^* u_m d\tau = \\ &= \alpha_{m+1} \int u_{m+1}^* I_+ u_m d\tau = \\ &= c_m (\alpha_{m+1})^2 \int u_{m+1}^* u_{m+1} d\tau. \end{aligned}$$

Следовательно, все u_m будут одновременно нормированы, если выбрать $\alpha_{m+1} = (c_m)^{-1/2}$, а (8.13) и (8.14) примут вид

$$\begin{aligned} I_+ u_m &= ([j(j+1) - m(m+1)]^{1/2}) u_{m+1} = \\ &= [(j-m)(j+m+1)]^{1/2} u_{m+1}, \\ I_- u_m &= [j(j+1) - m(m-1)]^{1/2} u_{m-1} = \\ &= [(j+m)(j-m+1)]^{1/2} u_{m-1}, \\ I_z u_m &= m u_m. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Кроме того, u_m ортогональны друг другу, так как они преобразуются по различным неприводимым представлениям группы аксиальных вращений. Это сразу следует из приложения В (лемма 5) или из того факта, что при разложении векторного пространства на различные неприводимые подпространства, последние всегда можно сделать ортогональными друг другу (см. § 5). Это также очень просто дока-

зять непосредственно, так как, согласно приложению В (лемма 2),

$$\int u_m^* u_\mu d\tau = \int R(\alpha, z) [u_m^* u_\mu] d\tau = e^{i\alpha(\mu-m)} \int u_m^* u_\mu d\tau,$$

откуда

$$\int u_m^* u_\mu d\tau = 0, \quad \text{если} \quad m \neq \mu.$$

Согласно (8.18), векторное пространство $\mathfrak{R}^{(j)}$ ($u_j, u_{j-1}, \dots, u_{-j}$) инвариантно относительно преобразований I_+ , I_- и I_z и, следовательно, также инвариантно относительно всех вращений. Мы покажем теперь, что оно, кроме того, неприводимо. Допустим, что $\mathfrak{R}^{(j)}$ содержит инвариантное подпространство r ; тогда r также было бы инвариантным относительно группы аксиальных вращений вокруг оси z и, следовательно, система векторов u_m образовывала бы базис этого пространства. Но из одного u_m операторы I_+ , I_- порождают все другие векторы, так что r может быть равным только всему пространству $\mathfrak{R}^{(j)}$. Таким образом, векторы u_m , $m = j, j-1, \dots, -j$, преобразующиеся в соответствии с (8.18), образуют базис неприводимого представления полной группы вращений. Различные неприводимые представления $D^{(j)}$ задаются допустимыми значениями $j = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ и имеют размерность $2j + 1$. Если пространство $\mathfrak{R}^{(j)}$ преобразуется по представлению $D^{(j)}$, то мы можем рассматривать специальный набор базисных векторов, удовлетворяющих (8.18), в качестве стандартных базисных векторов.

В этом разделе мы начали с произвольного векторного пространства \mathfrak{R} и приступили к его разложению на неприводимые подпространства. Это привело естественно к вышеописанному определению неприводимых представлений. Однако следует отметить, что здесь мы имеем, кроме того, систематический способ отыскания неприводимых составляющих в \mathfrak{R} , исходя из u_j с наибольшим значением m . Отыскав одно неприводимое подпространство, мы можем затем сделать ортогональными к нему все остальные векторы и начать снова этот процесс в оставшемся векторном пространстве. Таким образом, \mathfrak{R} постепенно полностью разлагается на неприводимые подпространства. Более подробно эта схема описывается в следующем параграфе, где она непосредственно используется.

Примеры

Сферические функции можно определить различными способами, но обычно они появляются в квантовой механике как решения уравнения

$$\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y = \lambda Y, \quad (8.19)$$

соответствующие собственному значению $\lambda = -l(l+1)$ ([122], § 14. Здесь θ, φ - сферические координаты (см. задачу 3.2). Сферические функции являются частными решениями (8.19), имеющими вид

$$Y_{lm} = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (8.20)$$

где N_{lm} - численный нормирующий множитель, P_l^m - присоединенный полином Лежандра и m принимает $2l+1$ значений, равных $l, l-1, \dots, -l$. Оператор в (8.19) инвариантен относительно вращений, так как он совпадает с угловой частью лапласиана ∇^2 , и, следовательно, Y_{lm} для данного l образуют базис инвариантного векторного пространства $\mathfrak{R}^{(l)}$ (см. § 6, теорема 1). Согласно (8.20), Y_{lm} принадлежат m -му представлению группы аксиальных вращений вокруг оси z ; следовательно, Y_{lm} ортогональны друг другу, а $\mathfrak{R}^{(l)}$ имеет размерность $2l+1$. Теперь из одного из этих векторов, скажем Y_{ll} , мы можем, используя (8.18), определить $(2l+1)$ векторов Y_{lm} . Они образуют базис инвариантного подпространства $\mathfrak{R}^{(l)}$, которое должно быть равным всему пространству, потому что оно имеет ту же размерность $2l+1$. Таким образом, *сферические функции преобразуются по неприводимому представлению $D^{(l)}$ полной группы вращений*. Более того, поскольку Y_{lm} принадлежат m -му представлению группы аксиальных вращений, Y_{lm} преобразуются точно по (8.18), если мы выберем правильные фазовые множители [31]. Произведение $r^l Y_{lm}$ можно, кроме того, представить в виде полинома от x, y, z степени l . Например,

$$\begin{aligned} rY_{1,1} &= N(x+iy), & rY_{1,0} &= -N\sqrt{2}z, \\ rY_{1,-1} &= -N(x-iy), & N &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}, \\ r^2Y_{2,2} &= M\frac{1}{4}\sqrt{6}(x+iy)^2, & r^2Y_{2,1} &= -M\frac{1}{2}\sqrt{6}(x+iy)z, \\ r^2Y_{2,0} &= M\frac{1}{2}(3z^2-r^2), & r^2Y_{2,-1} &= M\frac{1}{2}\sqrt{6}(x-iy)z, \\ r^2Y_{2,-2} &= M\frac{1}{4}\sqrt{6}(x-iy)^2, & M &= \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (8.21)$$

Следовательно, эти функции преобразуются по неприводимому представлению $D^{(1)}$ и $D^{(2)}$, а знаки были выбраны так, что они совпадают со стандартными базисными векторами. Так, x, y, z также преобразуются по представлению $D^{(1)}$, но не как стандартные базисные векторы.

Интересной чертой представлений $D^{(j)}$ для *полуцелого* j является то, что они являются *двухзначными*. Под этим мы понимаем следующее. В § 7 мы вывели неприводимые представления (7.3) группы аксиальных вращений и заключили, что m должно быть целым из-за условия $\chi(2\pi) = \chi(0)$ и благодаря тому, что $\chi(0)$, соответствующее отсутствию вращения, должно равняться единице. Однако для стандартных базисных векторов u_m (8.11), (8.18), преобразующихся по $D^{(j)}$, имеем

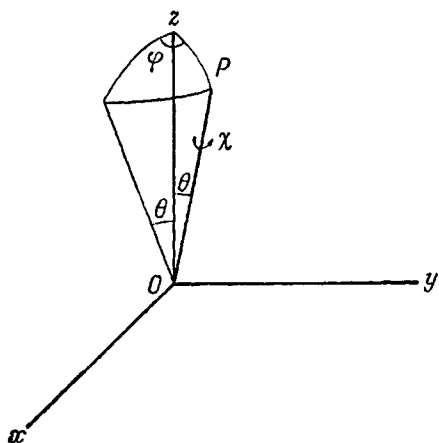
$$R(\varphi, z) u_m = \exp(im\varphi) u_m,$$

где m равно полуцелому числу при полуцелом j . В частности,

$$R(2\pi, z) u_m = -u_m,$$

так что поворот на 2π вокруг оси z изменяет знак перед всеми u_m . Так как вращение $R(2\pi, z)$ физически эквивалентно полному отсутствию вращения, мы видим,

что тождественное преобразование изображается двумя матрицами: единичной матрицей E и, кроме того, матрицей $-E$. Подобным же образом, комбинируя любое вращение R с тождественным преобразованием, получаем, что R представляется двумя матрицами $D^{(j)}(R)$ и $-D^{(j)}(R)$. Это не приводит к трудностям в квантовой механике, так как волновые функции ψ и $-\psi$ всегда изображают квантовомеханически одно и то же физическое состояние системы. Поэтому мы можем рассматривать матрицы $\pm D^{(j)}(R)$



Фиг. 6. Эйлера углы χ , ψ , φ .

как индуцирующие одинаковые преобразования над базисными векторами. Ясно, что u_m не может быть обычной однозначной функцией x, y, z , поскольку

$$R(2\pi, z) f(x, y, z) = f(x, y, z).$$

В самом деле, ниже мы увидим, что представления $D^{(j)}$ с полуцелым j возникают только в связи со спиновыми функциями.

Теперь мы покажем, как можно в принципе рассчитать матрицу $D^{(j)}(R)$, которая представляет любое данное вращение R в представлении $D^{(j)}$. Если $R = R(\alpha, \xi)$ есть вращение на угол α вокруг

оси ξ , то матрица $D^{(j)}(R)$ полностью определяется формулами (8.18), (8.9), (8.5) и (8.3). При рассмотрении таких общих вращений обычно удобно не иметь дело с углом α и направляющими косинусами оси ξ , а выразить вращение параметрически через три угла Эйлера φ , θ , χ , определенные на фиг. 6. Любое вращение можно рассматривать как поворот оси z до направления OP , образующего полярные углы φ , θ , с последующим вращением на угол χ вокруг этой оси. Таким образом, если физическое вращение $\text{Rot}(\alpha, \xi)$ соответствует углам Эйлера (φ, θ, χ) , то из фиг. 6 мы имеем

$$\text{Rot}(\alpha, \xi) = \text{Rot}(\varphi, z) \text{Rot}(\theta, y) \text{Rot}(\chi, z).$$

Отметим, что направление OP не совпадает с осью ξ ; оно является направлением, в которое переходит ось Oz при вращении $R(\alpha, \xi)$. В § 2 мы видели, что физическое вращение на угол α математически эквивалентно вращательному преобразованию координат на угол $-\alpha$. Следовательно,

$$\begin{aligned} R(-\alpha, \xi) &= R(-\varphi, z) R(-\theta, y) R(-\chi, z), \\ R(\alpha, \xi) &= [R(-\alpha, \xi)]^{-1} = \\ &= R(\chi, z) R(\theta, y) R(\varphi, z). \end{aligned} \quad (8.22)$$

Мы можем теперь найти матрицу, представляющую $R(\alpha, \xi)$, с помощью трех параметров φ , θ , χ . Для определенности рассмотрим $D^{(1/2)}$. Из (8.18) имеем

$$I_+ = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad I_- = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad I_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad (8.23)$$

т. е.

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad I_y = \frac{1}{2i} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad I_x^2 = I_y^2 = I_z^2 = \frac{1}{4} \mathbf{1},$$

где мы для краткости записали I_+ вместо $D^{(1/2)}(I_+)$ и т. д. и $\mathbf{1}$ вместо единичной матрицы E . Согласно (8.3), матрица, изображающая $R(\varphi, z)$, имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{D}^{(1/2)}(\varphi, z) &= \mathbf{1} + \sum_n \frac{(i\varphi I_z)^n}{n!} = \\ &= \mathbf{1} + \mathbf{1} \sum_{n \text{ четн}} \frac{\left(\frac{1}{2} i\varphi\right)^n}{n!} + 2I_z \sum_{n \text{ нечетн.}} \frac{\left(\frac{1}{2} i\varphi\right)^n}{n!} = \\ &= \mathbf{1} \cos \frac{1}{2} \varphi + 2I_z i \sin \frac{1}{2} \varphi = \begin{bmatrix} e^{i\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi/2} \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Аналогично

$$D^{(1/2)}(\theta, \varphi) = \mathbf{1} \cos \frac{\theta}{2} + 2 I_y i \sin \frac{\theta}{2} = \\ = \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{bmatrix}.$$

Следовательно, согласно (8.22),

$$D^{(1/2)}(\alpha, \xi) = \pm \begin{bmatrix} e^{i\chi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\chi/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi/2} \end{bmatrix} = \\ = \pm \begin{bmatrix} e^{i(\chi+\varphi)/2} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & e^{i(\chi-\varphi)/2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ -e^{-i(\chi-\varphi)/2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & e^{-i(\chi+\varphi)/2} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{bmatrix}. \quad (8.24)$$

Здесь знаки „ \pm “ написаны потому, что $j = 1/2$. Действительно, можно показать в явном виде, что добавление 2π к углам χ или φ изменяет знак этой матрицы.

Связь с моментом количества движения

Операторы бесконечно малого вращения могут быть непосредственно выражены через координаты. Если f — функция нескольких наборов координат x_n, y_n, z_n , то, используя обозначения (5.3), согласно (2.2), имеем

$$R(\alpha, z) f(x_n, y_n, z_n) = \\ = f(x_n \cos \alpha - y_n \sin \alpha, x_n \sin \alpha + y_n \cos \alpha, z_n) = \\ = f(x_n, y_n, z_n) + \alpha \sum_n \left(x_n \frac{\partial f}{\partial y_n} - y_n \frac{\partial f}{\partial x_n} \right) + O(\alpha^2),$$

откуда благодаря (8.1) получаем

$$I_{z \text{ орб.}} = -i \sum_n \left(x_n \frac{\partial}{\partial y_n} - y_n \frac{\partial}{\partial x_n} \right). \quad (8.25)$$

Здесь мы написали $I_{z \text{ орб.}}$, потому что, как будет видно в § 11, I_z может также действовать на спиновые координаты электрона. До тех пор пока мы не вводим спиновых координат, I_z и $I_{z \text{ орб.}}$ могут рассматриваться как идентичные операторы. В сферических координатах

$$I_{z \text{ орб.}} = -i \sum_n \frac{\partial}{\partial \varphi_n}. \quad (8.26)$$

Далее, квантовомеханический оператор z -составляющей орбитального момента L равен ([122], § 14)

$$L_z = -i\hbar \sum_n \left(x_n \frac{\partial}{\partial y_n} - y_n \frac{\partial}{\partial x_n} \right) = -i\hbar \sum_n \frac{\partial}{\partial \varphi_n}, \quad (8.27)$$

откуда, согласно (8.25) и (8.26), получаем

$$L_z = \hbar I_{z \text{ орб.}} \quad \text{и т. д.} \quad (8.28)$$

Этот результат является специальным случаем общего соотношения

$$p = \hbar I_q, \quad (8.29)$$

найденного Дираком для оператора импульса p , канонически сопряженного координате q . Это соотношение доказывается в приложении Е. Наиболее простым примером этого соотношения является обычный линейный импульс

$$p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x},$$

где i появляется при определении оператора бесконечно малого преобразования, как в (8.1). Соотношение (8.29) имеет очень большое значение при рассмотрении момента, обусловленного спином электрона. В случае момента, обусловленного орбитальным движением, мы имеем классическое выражение $L_z = x p_y - y p_x$, из которого выводится (8.27); тем самым мы подтвердили (8.28). Однако в случае спинового момента не существует классической аналогии, и единственным удовлетворительным путем его определения является формула (8.29) ([122], § 24; [36], § 37). Поэтому, предвосхищая результаты, мы можем определить вектор полного момента J следующим образом:

$$J_x = \hbar I_x, \quad J_y = \hbar I_y, \quad J_z = \hbar I_z, \quad (8.30)$$

где I_x, I_y, I_z действуют на все орбитальные (или пространственные) координаты x_n, y_n, z_n и все спиновые координаты (см. § 11).

Если мы преобразуем функцию многих координат x_n, y_n, z_n , то можно рассматривать преобразования вращения $R_n(\alpha, \xi)$ этих координат x_n, y_n, z_n , считая все другие координаты x_m, y_m, z_m фиксированными. Эти преобразования не являются преобразованиями симметрии гамильтониана (3.2). В этом случае

$$R(\alpha, \xi) = R_1(\alpha, \xi) R_2(\alpha, \xi) \dots R_n(\alpha, \xi) \dots \quad (8.31)$$

Соответственно мы можем определить бесконечно малые преобразования $I_{\xi n}$ и $I_{\xi n \text{ орб.}}$ в зависимости от того, действуют они или не действуют на спиновые координаты. Тогда, согласно (8.31) и (8.2),

$$I_{\xi} = \sum_n I_{\xi n}, \quad I_{\xi \text{ орб.}} = \sum_n I_{\xi n \text{ орб.}} \quad (8.32)$$

Последнее разложение очевидно из (8.25) и (8.26). По аналогии с (8.28) и (8.30) определим векторы моментов $l_n (l_{xn}, l_{yn}, l_{zn})$ и $j_n (j_{xn}, j_{yn}, j_{zn})$ n -й частицы следующим образом:

$$l_{xn} = h I_{xn \text{ орб.}}, \quad j_{xn} = h I_{xn} \quad \text{и т. д.} \quad (8.33)$$

Эти операторы не следует путать с квантовыми числами l и j . Кроме того, из (8.32) имеем

$$L = \sum l_n, \quad J = \sum j_n \quad (8.34)$$

Пусть $\psi_m^{(j)}$ — волновая функция, преобразующаяся при вращениях по представлению $D^{(j)}$. Тогда, согласно (8.18),

$$(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2) \psi_m^{(j)} = \left(\frac{1}{2} l_+ l_- + \frac{1}{2} l_- l_+ + l_z^2 \right) \psi_m^{(j)} = j(j+1) \psi_m^{(j)}. \quad (8.35)$$

Таким образом, $\psi_m^{(j)}$ описывает собственное состояние полного момента с собственным значением $\sqrt{j(j+1)}h$ и с z -компонентой mh . Аналогично, если функция преобразуется при вращении только пространственных координат (при фиксированных спиновых координатах) по представлению $D^{(l)}$, то она соответствует состоянию с орбитальным моментом $\sqrt{l(l+1)}h$.

Литература

Более подробное рассмотрение с несколько иной точки зрения бесконечно малых вращений, эйлеровых углов, представления $D^{(1/2)}$ и его отношения к параметрам Кейли — Клейна можно найти в книге Голдстейна [53] (гл. 4). Что касается неприводимых представлений группы вращений, то здесь также имеется три различных основных подхода, которые представлены в работах Ван-дер-Вардена [140], Вейля [143], Вигнера [144], Мурнагана [98] и Бёрнера [15].

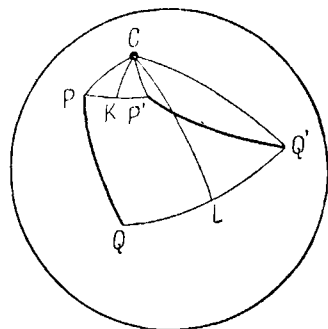
Резюме

Неприводимые представления полной группы вращений обозначаются $D^{(j)}$, где j — целое или полуцелое число. $D^{(j)}$ имеет размерность $2j + 1$; базисные векторы обычно выбираются так, чтобы они преобразовывались в соответствии с (8.18), и нумеруются индексом $m = j, j - 1, \dots, -j$. Волновая функция, преобразующаяся по $D^{(j)}$, описывает состояние с полным моментом $\sqrt{j(j+1)} \hbar$.

Задачи

8.1. Взять книгу в некотором определенном положении и применить последовательно вращения $\text{Rot}(90^\circ, x)$ и $\text{Rot}(90^\circ, y)$ вокруг двух перпендикулярных осей Ox, Oy . Показать, что окончательное положение книги зависит от порядка применения вращений, но что в любом случае это положение не соответствует одному вращению на угол $\sqrt{2} 90^\circ$ вокруг оси, делящей угол между Ox и Oy пополам, как это можно было бы ожидать, если бы вращения складывались подобно векторам.

8.2. Доказать, что всегда существует только одно вращение $\text{Rot}(\gamma, C)$, действие которого совпадает с действием двух последовательных заданных вращений $\text{Rot}(\alpha, A)$ и $\text{Rot}(\beta, B)$. Указание: предположить, что $\text{Rot}(\alpha, A)$ и $\text{Rot}(\beta, B)$ смещают дугу PQ на сфере единичного радиуса в положение $P'Q'$ (фиг. 7). Тогда KC, LC являются правильными биссектрисами дуг PP' и QQ' ; $\angle PCQ = \angle P'CQ'$ и $\angle PCP' = \angle QCQ' = \gamma$.



Фиг. 7. Сложение вращений.

8.3. Используя результат задачи 8.2, проверить, что все преобразования вращения координат удовлетворяют постулатам группы в § 4.

8.4. Пусть \mathbf{r} является радиусом-вектором точки P в твердом теле. Показать, что если тело вращается вокруг начала координат, то \mathbf{r} переходит в $\mathbf{r}' = \mathbf{T} \cdot \mathbf{r}$, где \mathbf{T} есть диадный тензор

$$\mathbf{v}\mathbf{v} + (\mathbf{E} - \mathbf{v}\mathbf{v}) \cos \theta + [\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}] \sin \theta,$$

θ — угол вращения, \mathbf{v} — единичный вектор вдоль оси вращения и \mathbf{E} — единичный тензор ([95], стр. 36; [150], стр. 242). Исходя из этого, показать, что $\text{Rot}(\pi/2, x) \text{Rot}(\pi/2, y) = \text{Rot}(2/3\pi, \xi)$, где ось ξ одинаково наклонена к положительным направлениям осей x, y, z . Какому одному вращению эквивалентны $\text{Rot}(\pi/2, y) \text{Rot}(\pi/2, x)$?

8.5. Нарисовать такую фигуру, из которой справедливость уравнения (8.5) вытекает непосредственно, таким же образом, как (8.4) следует из фиг. 5. Доказать (8.5) аналитически, используя тензоры, вид которых дан в задаче 8.4.

8.6. Вычислить коэффициенты при $\theta^2 x$ в обеих частях уравнения (8.7) и показать, что они равны.

8.7. Исходя из записанных в декартовых координатах операторов I_+ , I_- , I_z [см. (8.25)], выразить их в сферических координатах, используя соотношения между двумя системами координат (см. задачу 3.2).

8.8. Проверить непосредственно, что I_+ , I_- , I_z , выраженные в декартовых координатах, удовлетворяют коммутационным соотношениям [см. (8.25)]. Проверить также, что этим соотношениям удовлетворяют матрицы (8.23).

8.9. Выразить I_+ , I_- , I_z в декартовых координатах по аналогии с (8.25) и, исходя из этого, проверить, что функции (8.21) преобразуются как стандартные базисные векторы (8.18) по неприводимому представлению $D^{(1)}$ группы вращений. В частности, проверить справедливость равенств $I_+(x + iy) = I_-(x - iy) = 0$ и (8.35).

8.10. Исходя из определения (8.1), показать, что

$$I_{\xi} u v = (I_{\xi} u) v + u (I_{\xi} v),$$

т. е. что, действуя на произведение функций uv , I_{ξ} ведет себя как однократное дифференцирование.

8.11. Векторы $u_{+1/2}$, $u_{-1/2}$ (сокращенно u_+ , u_-) преобразуются как стандартные векторы (8.18) по представлению $D^{(1/2)}$ группы вращений. Показать, используя результаты задачи (8.10), что векторы

$$u_m = \frac{u_+^{j+m} u_-^{j-m}}{[(j+m)!(j-m)!]^{1/2}}$$

преобразуются как стандартные базисные векторы по неприводимому представлению $D^{(j)}$.

8.12. Применить метод, использованный при выводе (8.24), для расчета представления $D^{(1)}(\theta, x)$, относящегося к стандартным базисным векторам. Проверить результат, выписав матрицу, которая представляет действие $R(\theta, x)$ на функции x , y , z , и затем преобразовав ее к представлению, относящемуся к стандартным базисным векторам, используя (5.15).

8.13. Показать, что (8.24) является унитарной матрицей с детерминантом $+1$ и, с другой стороны, что любую унитарную матрицу 2×2 можно записать в форме (8.24).

8.14. Выразить оператор (8.35) в сферических координатах. Какое отношение он имеет к лапласиану ∇^2 ? Исходя из этого, проверить справедливость (8.35) для сферических функций.

8.15. Рассмотрим

$$\begin{bmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -z & y + ix \\ y - ix & z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a^* & -b \\ b^* & a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -z' & y' + ix' \\ y' - ix' & z' \end{bmatrix},$$

где $U_R = \begin{bmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{bmatrix}$ — унитарная матрица с детерминантом $+1$, а x, y, z — действительны. Доказать, что: а) x', y', z' действительны, б) $x'^2 + y'^2 + z'^2 = x^2 + y^2 + z^2$ и в) $(\tilde{U}_1 \tilde{U}_2)^* = \tilde{U}_2^* \tilde{U}_1^*$. Отсюда показать, что имеется гомоморфизм (см. приложение Б) между матрицами U_R и преобразованиями вращения R координат от (x, y, z) к (x', y', z') .

8.16. В выражении (8.1) iI_{ξ} является действительным оператором в том смысле, что $iI_{\xi}\psi$ — действительная величина, если ψ — действительная функция. Исходя из этого, взять равенство, комплексно сопряженное (8.18), и показать, что функции u_m^* преобразуются при вращениях точно так же, как функции $(-1)^{j-m} u_{-m}$.

8.17*. Рассмотреть связь между полной группой вращений и группой унитарных матриц 2×2 с детерминантом $+1$. Показать, что эту связь можно использовать для вывода неприводимых представлений полной группы вращений [140].

8.18. Вывести общее выражение для элементов матрицы $D_{\alpha\beta}^{(j)}(\chi, \theta, \varphi)$, осуществляющей вращение на эйлеровы углы χ, θ, φ [см. (8.22)] в представлении $D^{(j)}$. Применить ответ к вращению $R(\theta, \chi)$ и сравнить с результатом задачи 8.12. Указание: использовать задачу 8.11 и уравнение (8.24).

§ 9. РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ $D^{(j)} \times D^{(j')}$ НА НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Произведение представлений

В квантовой механике часто возникает необходимость в перемножении волновых или других функций друг на друга. Например, иногда удобно выразить двухэлектронную волновую функцию $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ через произведение $\psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2)$ двух одноэлектронных функций ψ_1, ψ_2 . Аналогично, при подсчете квантовомеханического матричного элемента

$\int \psi_i^* x \psi_j d\tau$ перемножаются три функции. Рассмотрим в этой связи векторы $u_2, u_1, u_0, u_{-1}, u_{-2}$ и v_1, v_0, v_{-1} , преобразующиеся как стандартные базисные векторы соответственно по представлениям $D^{(2)}$

и $D^{(1)}$ группы вращений. Мы можем построить $5 \times 3 = 15$ различных произведений $u_m v_\mu$, которые преобразуются друг в друга при вращениях и поэтому образуют базис представления группы вращений. Это представление обозначается символически как $D^{(2)} \times D^{(1)}$.

Разложение произведения представлений

Векторное пространство размерности 15, базис которого образуют произведения $u_m v_\mu$, называется произведением пространств. Это произведение и представление $D^{(2)} \times D^{(1)}$ можно теперь разложить на неприводимые части, используя метод предыдущего параграфа, который мы можем кратко изложить следующим образом:

1) Разлагаем пространство в соответствии с группой аксиальных вращений вокруг оси z , так чтобы каждый базисный вектор принадлежал представлению $\exp(iM\varphi)$ с некоторым значением M .

2) Выбираем вектор (или один из векторов) U_J с наибольшим значением M , которое обозначаем через J .

3) Используя оператор I_- и (8.18), определяем векторы $U_J, U_{J-1}, \dots, U_{-J}$, преобразующиеся по представлению $D^{(J)}$.

4) Ортогонализируем по отношению к U_M все другие векторы. Это можно сделать, не объединяя функции с различными M , так как такие функции автоматически являются ортогональными.

5) Повторяем операции от второй до четвертой в оставшемся векторном пространстве до тех пор, пока все пространство не будет разложено. На каждой стадии остающееся векторное пространство, согласно приложению В (лемма 3), по-прежнему будет инвариантным относительно группы вращений.

В рассматриваемом случае пространство $(\dots, u_m v_\mu, \dots)$ является уже разложенным по отношению к группе аксиальных вращений вокруг оси z , так как

$$R(\varphi, z) u_m v_\mu = (e^{im\varphi} u_m) (e^{i\mu\varphi} v_\mu) = e^{i(m+\mu)\varphi} u_m v_\mu. \quad (9.1a)$$

Поэтому базисные векторы $u_m v_\mu$ имеют значения

$$\boxed{M = m + \mu.} \quad (9.1b)$$

Приведем все базисные векторы с выписанными внизу значениями M :

$$M = \begin{array}{cccccc} u_2 v_1 & u_2 v_0 & u_2 v_{-1} & u_1 v_1 & u_1 v_0 & u_1 v_{-1} \\ 3 & 2 & 1 & 2 & 1 & 0 \end{array}$$

$$M = \begin{array}{cccccc} u_0 v_1 & u_0 v_0 & u_0 v_{-1} & u_{-1} v_1 & u_{-1} v_0 & u_{-1} v_{-1} \\ 1 & 0 & -1 & 0 & -1 & -2 \end{array}$$

$$M = \begin{array}{ccc} u_{-2} v_1 & u_{-2} v_0 & u_{-2} v_{-1} \\ -1 & -2 & -3 \end{array}$$

Вектор $U_3 = u_2 v_1$ имеет наибольшее значение M , равное 3; из него, используя (8.18), можно построить вектор U_2 с $M=2$. Он не совпадает ни с $u_2 v_0$, ни с $u_1 v_1$, а представляет собой их линейную комбинацию. Сейчас нас не интересует конкретный вид правильной линейной комбинации. Важно то, какова бы ни была эта линейная комбинация, с помощью четвертой операции мы получим еще один линейно независимый вектор, скажем U'_2 , ортогональный U_2 , потому что значение $M=2$ дважды встречается в таблице. Подобное рассмотрение применимо к другим значениям M . Таким образом, мы можем выписать систему векторов U_M с $M=3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$, преобразующихся по представлению $D^{(3)}$. После этого останется набор векторов U'_M со значениями $M=2, 1, 1, 0, 0, 1, -1, 2$. Аналогично из них можно построить набор, преобразующийся по представлению $D^{(2)}$, и затем набор, преобразующийся по $D^{(1)}$, в результате чего будут использованы все 15 линейно независимых векторов. Таким образом,

$$D^{(2)} \times D^{(1)} = D^{(3)} + D^{(2)} + D^{(1)}.$$

Аналогично, если два набора векторов преобразуются по $D^{(j)}$ и $D^{(j')}$, то результирующее пространство, преобразующееся по представлению $D^{(j)} \times D^{(j')}$, содержит один раз значение $M = \pm(j + j')$, дважды $M = \pm(j + j' - 1)$, трижды $M = \pm(j + j' - 2)$ и т. д. Значения M , для которых $-|j - j'| \leq M \leq |j - j'|$ содержатся $2j + 1$ раз, если $j \geq j'$, и $2j' + 1$ раз, если $j' \geq j$. Поступая описанным выше способом, можно найти базисные векторы, преобразующиеся по представлениям $D^{(J)}$ с $J = j + j', j + j' - 1, \dots, |j - j'|$; следовательно,

$$D^{(j)} \times D^{(j')} = D^{(j+j')} + D^{(j+j'-1)} + D^{(j+j'-2)} + \dots + D^{(|j-j'|)}. \quad (9.2)$$

Например,

$$\begin{aligned} D^{(2)} \times D^{(1/2)} &= D^{(5/2)} + D^{(3/2)}, \\ D^{(1)} \times D^{(1)} \times D^{(1)} &= D^{(1)} \times (D^{(2)} + D^{(1)} + D^{(0)}) = \\ &= D^{(3)} + D^{(2)} + D^{(1)} + D^{(2)} + D^{(1)} + D^{(0)} + D^{(1)}. \end{aligned} \quad (9.3)$$

Новые базисные векторы

В простых случаях не возникает трудностей, если мы со всеми подробностями применяем описанный выше метод (операции 1—5) для фактического нахождения базисных векторов, преобразующихся по различным неприводимым представлениям $D^{(j)}$. Например, если каждый из наборов u_1, u_0, u_{-1} и v_1, v_0, v_{-1} преобразуется по пред-

ставлению $D^{(1)}$, то произведение представлений имеет вид $D^{(1)} \times D^{(1)} = D^{(2)} + D^{(1)} + D^{(0)}$. Имеется только один вектор $U_2^{(2)} = u_1 v_1$ с $M = 2$. Исходя из задачи 8.10 и уравнения (8.18), можно определить другой вектор $U_1^{(2)}$, действуя на $U_2^{(2)}$ оператором I_- :

$$I_- U_2^{(2)} = (I_- u_1) v_1 + u_1 (I_- v_1) = 2^{1/2} (u_0 v_1 + u_1 v_0) = 2U_1^{(2)}$$

по определению (8.18).

Таким путем мы получим следующие базисные векторы $U_M^{(J)}$, преобразующиеся по представлениям $D^{(2)}$, $D^{(1)}$ и $D^{(0)}$:

$$\begin{aligned} U_2^{(2)} &= N_2 u_1 v_1, \\ U_1^{(2)} &= \left(\frac{N_2}{\sqrt{2}} \right) (u_0 v_1 + u_1 v_0), \\ U_0^{(2)} &= \left(\frac{N_2}{\sqrt{6}} \right) (u_{-1} v_1 + 2u_0 v_0 + u_1 v_{-1}), \end{aligned} \quad (9.4a)$$

$$\begin{aligned} U_{-1}^{(2)} &= \left(\frac{N_2}{\sqrt{2}} \right) (u_{-1} v_0 + u_0 v_{-1}), \\ U_{-2}^{(2)} &= N_2 u_{-1} v_{-1}; \\ U_1^{(1)} &= \left(\frac{N_1}{\sqrt{2}} \right) (u_0 v_1 - u_1 v_0), \\ U_0^{(1)} &= \left(\frac{N_1}{\sqrt{2}} \right) (u_{-1} v_1 - u_1 v_{-1}), \end{aligned} \quad (9.4b)$$

$$\begin{aligned} U_{-1}^{(1)} &= \left(\frac{N_1}{\sqrt{2}} \right) (u_{-1} v_0 - u_0 v_{-1}); \\ U_0^{(0)} &= \left(\frac{N_0}{\sqrt{3}} \right) (u_{-1} v_1 + u_1 v_{-1} - u_0 v_0). \end{aligned} \quad (9.4b)$$

Здесь N_2 , N_1 , N_0 — нормировочные постоянные.

Если (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2) — компоненты двух обычных векторов¹⁾ \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , то, согласно (8.21), можно положить

$$\begin{aligned} u_1 &= x_1 + iy_1, & u_0 &= -\sqrt{2}z_1, & u_{-1} &= -(x_1 - iy_1), \\ v_1 &= x_2 + iy_2, & v_0 &= -\sqrt{2}z_2, & v_{-1} &= -(x_2 - iy_2). \end{aligned} \quad (9.5)$$

Составляющая (9.4b), преобразующаяся по представлению $D_0^{(0)}$, в этом случае равна $-(2\sqrt{3}/3)(x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2)$, т. е. пропорциональна скалярному произведению $(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2)$. Составляющие $U_M^{(1)}$ равны

¹⁾ Под „обычным вектором“ мы понимаем вектор в обычном трехмерном пространстве, подобный радиусу-вектору \mathbf{r} частицы, в отличие от более общего понятия вектора в обобщенном векторном пространстве.

$-(z_1 x_2 - z_2 x_1) \pm i(y_1 z_2 - y_2 z_1)$ и $-i\sqrt{2}(x_1 y_2 - x_2 y_1)$; поэтому, согласно (8.21), величины

$$(y_1 z_2 - y_2 z_1), (z_1 x_2 - z_2 x_1), (x_1 y_2 - x_2 y_1)$$

преобразуются при вращениях так же, как компоненты (x, y, z) обычного вектора. Как и следовало ожидать, они являются составляющими векторного произведения $[\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2]$. Рассмотрим теперь компоненты T_{ij} тензора второго ранга. По определению они преобразуются так же, как произведения $r_{1i} r_{2i}$, где $r_{1i} = x_1, y_1, z_1$ при $i = 1, 2, 3$ и т. д. Следовательно, девять величин T_{ij} образуют векторное пространство размерности девять, которое преобразуется по представлению $D^{(1)} \times D^{(1)} = D^{(2)} + D^{(1)} + D^{(0)}$. Компонента $D^{(0)}$ является скаляром $T_{11} + T_{22} + T_{33}$, а величины $T_{23} - T_{32}, T_{31} - T_{13}, T_{12} - T_{21}$ преобразуются как обычный вектор по представлению $D^{(1)}$ [95]. Остальные пять линейно независимых комбинаций $T_{23} + T_{32}, T_{31} + T_{13}, T_{12} + T_{21}, T_{11} - T_{22}, T_{22} - T_{33}$ преобразуются по $D^{(2)}$ и образуют симметричный тензор второго ранга с равной нулю суммой диагональных элементов.

Иногда удобно представить соотношения (9.4) в другой форме. Решая их как систему уравнений относительно $u_m v_\mu$, получаем

$$\begin{aligned} u_0 v_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{U_1^{(2)}}{N_2} + \frac{U_1^{(1)}}{N_1} \right), \\ u_0 v_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{\sqrt{2} U_0^{(2)}}{N_2} - \frac{U_0^{(0)}}{N_0} \right), \\ u_0 v_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{U_{-1}^{(2)}}{N_2} - \frac{U_{-1}^{(1)}}{N_1} \right) \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (9.6)$$

Коэффициенты Вигнера

Коэффициенты в (9.4) и (9.6) являются частными случаями некоторых общих коэффициентов, известных как коэффициенты Вигнера, Пусть

$$u_m, \quad -j \leq m \leq j \quad \text{и} \quad v_{m'}, \quad -j' \leq m' \leq j'$$

есть два набора стандартных базисных векторов, преобразующихся, согласно (8.18), по представлениям $D^{(j)}$ и $D^{(j')}$. Тогда с помощью описанного выше метода можно найти в пространстве произведений $u_m v_{m'}$ несколько наборов векторов

$$U_M^{(j)} = N_j \sum_{m, m'} (j j' m m' | JM) u_m v_{m'}, \quad (9.7)$$

преобразующихся по представлению $D^{(J)}$, где, согласно (9.2), $J = j + j'$, $j + j' - 1, \dots, |j - j'|$. Коэффициенты $(jj'mm'|JM)$ называются коэффициентами Вигнера; они известны также как коэффициенты Клебша - Гордона, или коэффициенты векторной связи моментов. Поскольку наш метод построения $U_M^{(J)}$ является однозначным, то, следовательно, отвлекаясь от численного множителя N_J , введенные таким способом коэффициенты Вигнера являются однозначно определенными. Это является наиболее важным их свойством: они не зависят от конкретной природы векторов u_m и $v_{m'}$, которые, в частности, могут быть сложными многоэлектронными функциями. Например, мы показали из (9.1), что

$$(jj'mm'|JM) = 0, \quad \text{если } M \neq m + m'.$$

Между прочим, если бы выбранные базисные векторы u_r , v_s , U_t не преобразовывались стандартным образом по (8.18), а имели бы некоторые другие определенные трансформационные свойства, то связывающие их коэффициенты по-прежнему, за исключением N_J , однозначно определялись бы этими трансформационными свойствами. Эти коэффициенты зависели бы не от специального вида функций, а только от их трансформационных свойств. Например, в случае (9.4) мы могли бы использовать в качестве базисных векторов $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ вместо стандартных линейных комбинаций (9.5) и это привело бы к несколько отличным, но по-прежнему однозначно определенным коэффициентам.

Как и раньше, уравнения (9.7) можно обратить. Это дает

$$\left[u_m v_{m'} = \sum_{J, M} (jj'mm'|JM) \left(\frac{1}{N_J} \right) U_M^{(J)} \right] \quad (9.8)$$

Однако не очевидно, что коэффициенты в (9.8) совпадают с коэффициентами в (9.7); в § 20 мы докажем, что при подходящем выборе N_J этого всегда можно добиться [см., например, (9.4) и (9.6)]. В § 20 мы выведем также общую формулу для $(jj'mm'|JM)$, но она слишком громоздка для непосредственного использования, поэтому в приложении II дается таблица коэффициентов Вигнера.

Резюме

Если два набора векторов u_m и $v_{m'}$ преобразуются по представлениям $D^{(j)}$ и $D^{(j')}$, то базис произведения пространств образуют векторы $u_m v_{m'}$, преобразующиеся по представлению $D^{(j)} \times D^{(j')}$, которое разлагается на составляющие $D^{(J)}$ согласно (9.2). Если все

базисные векторы выбираются стандартным способом в соответствии с (8.18), то эти векторы, преобразующиеся по различным представлениям $D^{(j)}$, выражаются через $u_m v_{m'}$ с помощью коэффициентов Вигнера.

Задачи

9.1. Исходя из (9.2) выписать неприводимые составляющие

$$D^{(j)} \times D^{(0)}, D^{(l)} \times D^{(1/2)}, D^{(1/2)} \times D^{(1/2)}, D^{(1/2)} \times D^{(1/2)} \times D^{(1/2)}.$$

9.2. Дать подробный вывод всех векторов (9.4) и (9.6) и проверить, что соотношения между ними содержат одинаковые коэффициенты, независимо от того, в каком виде [(9.7) или (9.8)] записаны эти соотношения.

9.3. Найти векторы $U_M^{(j)}$ в пространстве $u_m v_{m'}$, где u_m и $v_{1/2}$, $v_{-1/2}$ преобразуются как стандартные базисные векторы соответственно по представлениям $D^{(l)}$ и $D^{(1/2)}$.

9.4. Что произойдет с векторами (9.4) и (9.5), если положить $x_1, y_1, z_1 = x_2, y_2, z_2$? Показать, что этот результат является частным случаем следующей ниже общей теоремы, и привести другие иллюстрации. *Теорема:* если система линейно независимых векторов φ_i и другая система линейно зависимых векторов ψ_i (т. е. линейно зависящих друг от друга, но не от φ_i) преобразуются с помощью одинаковых матриц при преобразованиях некоторой группы и если φ_i преобразуются по приводимому представлению $D^{(a)} + D^{(b)} + \dots + D^{(s)}$, то ψ_i преобразуются по представлению $\Sigma D^{(r)}$, где $D^{(r)}$ — некоторые из неприводимых представлений системы $D^{(2)}, \dots, D^{(s)}$. Доказательство этой теоремы приведено в книге Вандер-Вардена [140].

9.5. Показать, что коэффициенты Вигнера $(jj' mm' | JM) = 1$, если $M = m + m' = J = j + j'$.

9.6. Используя операторы I_+, I_-, I_z , показать, что $\sum_m (-1)^m u_{-m} v_m$ остается инвариантной при вращениях; здесь u_m и v_m — две системы функций, преобразующихся по представлению $D^{(j)}$. Заметим, что (9.4в) является частным случаем этого результата.

9.7. Показать алгебраически, что

$$\sum_{|J-J'|}^{J+J'} (2J+1) = (2J+1)(2J'+1).$$

В чем состоит значение этого результата в связи с уравнениями (9.2) и (9.7)?

9.8. Пусть T_{ij} — симметричный тензор второго ранга ($T_{ij} = T_{ji}$) с равной нулю суммой диагональных элементов. Показать, что его компоненты преобразуются при вращениях по неприводимому представлению $D^{(2)}$.

§ 10. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА СВОБОДНОГО АТОМА. ВЫРОЖДЕНИЕ ПО ОРБИТАЛЬНОМУ МОМЕНТУ

Полный гамильтониан \mathcal{H} свободного атома удобно разделить на три части:

$$\boxed{\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{орб.}} + \mathcal{H}_{\text{спин.}} + \mathcal{H}_{\text{ядра}},} \quad (10.1)$$

где

$$\boxed{\mathcal{H}_{\text{орб.}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j}^n \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{r_{ij}}.} \quad (10.2)$$

Здесь Ze — заряд ядра, а n — число электронов, которое не равно Z для ионизованного атома. Гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{спин.}}$ зависит от спина электрона и рассматривается в следующем параграфе; $\mathcal{H}_{\text{ядра}}$ учитывает движение ядра, его конечные размеры, отклонение потенциала вблизи и внутри ядра от чисто кулоновского поля, а также спин ядра, магнитный и квадрупольные моменты и т. д. Влияние $\mathcal{H}_{\text{ядра}}$ столь мало, что мы в этой главе полностью им пренебрегаем, однако вернемся к его рассмотрению в § 21.

Но даже простейшая часть гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ (10.2) не имеет собственных функций, которые можно точно представить в удобной замкнутой форме, хотя в настоящее время с помощью вычислительных машин можно получить численные решения с высокой степенью точности. Следовательно, мы по необходимости будем иметь дело с приближенными методами и теорией возмущений. В частности, волновые функции, которые мы получим, будут представлять собой только первые члены в полном разложении волновой функции, но для многих целей этого будет вполне достаточно. Однако важно понимать, что это не означает, что вся теория является приближенной. Теоремы § 6 позволяют сделать строгие утверждения о трансформационных свойствах волновых функций, даже если они представляют собой неизвестные очень сложные многоэлектронные функции. Следовательно, все, что зависит только от трансформационных свойств, можно рассматривать точно. Примерами такого рода являются вырождения уровней энергии, качественные черты расщепления уровней под влиянием возмущения, правила отбора для переходов

между различными уровнями, введение спинового момента и относительная интенсивность групп спектральных линий. В этой связи мы будем выписывать волновые функции лишь для иллюстрации. С другой стороны, если мы хотим вычислить такие величины, как фактическая энергия определенного уровня или абсолютная интенсивность спектральной линии, то требуется знание волновой функции. Следовательно, в этой связи нужно выписывать приближенно волновые функции и иметь систематические методы расчета более точных волновых функций, когда в этом есть необходимость.

Короче говоря, главные черты теоретико-группового рассмотрения в этой главе состоят в следующем: 1) строгие соображения, зависящие от свойств симметрии, четко отделяются от приближений, присущих любой данной волновой функции, 2) в частности, рассмотрение спинового момента проводится строго, 3) метод, вообще говоря, применим к атому с любым числом электронов.

Самосогласованное поле

Начнем рассмотрение гамильтониана (10.1) обычным квантово-механическим способом: сначала рассмотрим большие члены $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$, затем учтем в качестве возмущения малые члены и далее в определенной последовательности еще меньшие члены. В первом приближении будем считать, что каждый электрон движется независимо в заданном среднем поле, создаваемом другими электронами. Волновая функция такого независимого движения ψ представляет собой произведение одноэлектронных пространственных волновых функций φ_i :

$$\psi = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_n(\mathbf{r}_n). \quad (10.3)$$

Используем теперь вариационный принцип, чтобы определить такие φ_i , которые соответствуют наилучшему приближению ψ к правильной волновой функции. Этот принцип гласит: чем меньше энергия E , соответствующая волновой функции ψ ,

$$E = \frac{\int \psi^* \mathcal{H}_{\text{орб.}} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau}, \quad (10.4)$$

тем ближе ψ к точной собственной функции $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ ¹⁾. Можно рассчитать наименьшую энергию для случая, когда ψ ищется в виде (10.3). Оказывается, что φ_i подчиняются при этом системе n уравнений

¹⁾ Это очень грубая формулировка вариационного принципа, но она достаточна для наших целей (см. [122], § 27).

Хартри ([122], § 38)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}_i), \quad (10.5a)$$

$$V_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{Zc^2}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \varphi_j(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_j. \quad (10.5b)$$

Как и предполагалось, потенциальная энергия V_i является средним значением (10.5б) электростатической потенциальной энергии, обусловленной электронами и ядром. Поле, которому соответствует потенциал V_i , называется самосогласованным полем, поскольку энергия для каждого φ_i зависит от всех других φ_j ; поэтому мы должны получить одновременно самосогласованную систему решений φ_i всех уравнений. Потенциал $V_i(\mathbf{r}_i)$, определяемый выражением (10.5б), не является точно сферически симметричным, но для целей практических вычислений можно добиться сферической симметрии усреднением по всем направлениям при фиксированных r_i ; мы будем предполагать, что такое усреднение сделано. Тогда (10.5) является инвариантом вращательных преобразований, так что мы получаем вырожденные системы собственных функций, преобразующихся по представлению $D^{(l_i)}$. Эти функции имеют вид ([122], § 14)

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i) = f_{n_i l_i}(r_i) Y_{l_i m_i}(\theta_i, \varphi_i), \quad (10.6)$$

где сферические функции $Y_{l_i m_i}$ указывают на то, что φ_i преобразуются по представлению $D^{(l_i)}$. Если радиальная волновая функция f имеет $n_i - l_i - 1$ узлов, то она характеризуется *главным квантовым числом* n_i и *орбитальным квантовым числом* l_i . Последнее название связано с тем фактом, что, согласно (8.35), φ_i соответствует момент $\sqrt{l_i(l_i+1)}\hbar$. Вместо использования l орбитальное состояние обычно характеризуется с помощью спектроскопических обозначений символом px , где n - главное квантовое число и x - одна из букв s, p, d, f, g, h, \dots для $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ (10.7)

Состояние вида (10.3) обозначается символом типа $(1s)^2 2s(2p)^2$, где показатели степени указывают число электронов в состояниях $1s$ и $2p$. Собственные значения энергии E_i уравнения (10.5), вообще говоря, возрастают в последовательности $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, \dots$, причем состояние $1s$ обладает наиболее низкой энергией, так как оно соответствует наиболее близкой к ядру орбите. Таким образом, следовало бы ожидать, что для получения в (10.3) значения ψ , соответствующего наименьшей энергии, надо взять все φ_i , отвечающие состоянию $1s$. Однако, как мы увидим в § 12, принцип Паули спасает атом от разрушения таким путем.

Спектроскопические обозначения не характеризуют полностью состояние или систему состояний (10.3), так как при этом каждое m_l остается произвольным. Например, обозначение $(1s)^2 2s (2p)^2$ соответствует целой системе

$$(2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \dots (2l_i + 1) \dots \quad (10.8)$$

волновых функций (10.3), соответствующих всем возможным сочетаниям m_{li} . Поскольку состояния (10.6) вырождены, все они обладают одинаковой энергией (10.4). Совокупность таких состояний называется *конфигурацией*, и это название иногда также применяется к их энергии. Все волновые функции (10.3) одной конфигурации являются собственными функциями гамильтониана со сферически симметричным самосогласованным полем

$$\mathcal{H}_{\text{с. с. с. п.}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_i(r_i). \quad (10.9)$$

Все они принадлежат одному и тому же собственному значению $\mathcal{H}_{\text{с. с. с. п.}}$; это следует из того факта, что гамильтониан (10.9) инвариантен относительно независимых вращений одних лишь координат каждого электрона в отдельности x_i, y_i, z_i . Все эти волновые функции с разными значениями $m_{li} = l_i$ могут быть построены из одной функции путем использования операторов $(I_-)_{i \text{ орб.}}$ (8.32) и соотношений (8.18).

Уровни энергии $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$

Поскольку конфигурация волновых функций (10.3) состоит из вырожденных собственных функций $\mathcal{H}_{\text{с. с. с. п.}}$, мы получаем уровни энергии $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$, рассматривая

$$\mathcal{H}_{\text{э. с.}} = \mathcal{H}_{\text{орб.}} - \mathcal{H}_{\text{с. с. с. п.}} \quad (10.10)$$

как возмущение. Эта величина представляет собой разность между действительным электростатическим взаимодействием электронов и их энергией в самосогласованном поле. Она производит расщепление каждой конфигурации, поскольку теперь полный гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ не является больше инвариантом относительно вращения координат каждого электрона в отдельности x_i, y_i, z_i ; поэтому вырождение (10.8) больше не имеет места. Однако $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ является инвариантом относительно *одновременного* вращения всех координат x_i, y_i, z_i . При этих вращениях волновая функция (10.3) преобразуется по видимому представлению

$$D^{(l_1)} \times D^{(l_2)} \times \dots \times D^{(l_n)} = \sum D^{(L)}, \quad (10.11)$$

так что, согласно теореме 3 (см. § 6), конфигурация расщепляется на систему уровней, соответствующих различным значениям L в (10.11). Например, конфигурация $(1s)^2 2s 2p 3p$ дает уровни с $L=2, 1$ и 0 .

Используя коэффициенты Вигнера (9.7), можно выписать линейные комбинации, преобразующиеся по представлению $D^{(L)}$. Сначала мы объединим $\varphi_1(\mathbf{r}_1)$ и $\varphi_2(\mathbf{r}_2)$, образовав функции

$$\sum_{m_{l_1}, m_{l_2}} (l_1 l_2 m_{l_1} m_{l_2} | L_2 M_2) \varphi_{n_1 l_1 m_{l_1}}(\mathbf{r}_1) \varphi_{n_2 l_2 m_{l_2}}(\mathbf{r}_2),$$

преобразующиеся по представлению $D^{(L_2)}$, где $D^{(l_1)} \times D^{(l_2)} = \sum D^{(L_2)}$ (9.2). Затем, объединяя эти функции с $\varphi_3(\mathbf{r}_3)$, построим функции, преобразующиеся по представлению $D^{(L_3)}$, где $D^{(L_2)} \times D^{(l_3)} = \sum D^{(L_3)}$. Затем эти функции объединим с $\varphi_4(\mathbf{r}_4)$ и т. д. до тех пор, пока мы не достигнем $L_n = L$. Окончательно получим волновые функции

$$\begin{aligned} \psi_{LM_L} = \sum (l_1 l_2 \dots | L_2 \dots) (L_2 l_3 \dots | L_3 \dots) (L_3 l_4 \dots | L_4 \dots) \dots \\ \dots (L_{n-1} l_n \dots | LM_L) \varphi_{m_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{m_2}(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_{m_n}(\mathbf{r}_n). \end{aligned} \quad (10.12)$$

Здесь для простоты опущены все индексы, кроме наиболее важных. Сумма берется по всем комбинациям m_i , таким, что $\sum m_i = M_L$. Хотя волновые функции (10.12) имеют правильные свойства симметрии, нет причин считать их собственными функциями $\mathcal{H}_{\text{орб. и.}}$ вообще говоря, правильные собственные функции следует писать в виде

$$\begin{aligned} \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \alpha_0 [\psi_{LM_L} \text{ в формуле (10.12)}] + \\ + \sum \alpha_n (\psi_{LM_L} \text{ из других конфигураций}). \end{aligned} \quad (10.13)$$

Здесь $\alpha_0 \approx 1$, а другие коэффициенты α_n обычно малы. Примешивание волновых функций других конфигураций называется *конфигурационным взаимодействием*. Так как полная волновая функция должна преобразовываться по представлению $D^{(L)}$, то в (10.13) могут давать вклад только члены с одинаковым L . Если разность энергии различных конфигураций сравнима с расщеплениями, производимыми $\mathcal{H}_{\text{э.с.}}$, то все соответствующие коэффициенты в (10.13) велики и при подсчете энергии различных уровней необходимо учитывать смешение конфигураций. Однако число таких конфигураций и значения L не могут измениться, так как, согласно теореме 3 (см. § 6), они зависят только от свойств симметрии. Иногда в (10.12) мы получаем из одной конфигурации две несвязанные системы функций с одинаковыми L . В этом случае мы должны взять их линейную комбинацию, чтобы получить приближенную собственную функцию, а в (10.13) обе системы появятся с большими коэффициентами.

Резюме

Уравнения Хартри (10.5) самосогласованного поля инвариантны относительно вращений координат x_i, y_i, z_i , поэтому их собственные функции преобразуются по представлениям $D^{(l_i)}$, а их уровни энергии $(2l_i + 1)$ -кратно вырождены. Гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{с.с.с.п.}}$ (10.9) сферически симметричного самосогласованного поля инвариантен относительно независимых вращений координат различных электронов, так что уровни энергии имеют вырождение (10.8). Гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ (10.2) инвариантен относительно одновременного вращения координат всех электронов; его собственные функции преобразуются по представлению $D^{(L)}$, а его уровни энергии $(2L + 1)$ -кратно вырождены, причем L дается выражением (10.11).

Задачи

10.1. Какие значения L могут быть в конфигурациях

$$(1s)^2 2p 3s 3d, \quad (1s)^2 (2s)^2 (2p)^2, \quad (1s)^2 (2s)^2 2p 3p, \quad (1s)^2 (2s)^2 (2p)^3?$$

10.2. Используя коэффициенты Вигнера (9.4), выписать волновые функции (10.12), преобразующиеся по представлению $D^{(0)}$ в конфигурации $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$.

10.3. Используя задачу 9.5, выписать волновую функцию ψ_{LM_L} с $L = M = 3$ в конфигурации $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$. Действуя оператором I_- и используя (8.18), построить другие волновые функции с $L = 3$.

10.4. Пусть атом находится в состоянии с $L = 0$. Показать, что он имеет сферически симметричное распределение заряда даже в том случае, если полностью учитывается конфигурационное взаимодействие.

10.5*. Рассмотреть вырождение состояний атома водорода. Заметим, что чисто кулоновская $(1/r)$ природа потенциала вводит дополнительную симметрию в гамильтониан, что в свою очередь приводит к добавочному вырождению [46].

§ 11. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА СВОБОДНОГО АТОМА С УЧЕТОМ СПИНА

Спин электрона

В 20-х годах были накоплены экспериментальные данные, которые указывали на то, что электрон не может быть правильно описан гамильтонианом $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ (10.2), или, точнее, равноценной ему

величиной в квантовой механике того времени. Это привело к необходимости сделать следующие дополнительные предположения о природе электрона, не имеющие аналогии в классической физике:

1. Каждый электрон обладает собственным (внутренним) моментом s величиной $\sqrt{3/4} \hbar$. Он называется спиновым моментом, или, сокращенно, спином.

2. Проекция s на любое направление может принимать значения только $\pm 1/2 \hbar$. Обычно для определенности выбирают ось z и описывают состояние электрона, используя дополнительную координату σ_z , причем $\sigma_z = \pm 1$ соответствует проекции $s_z = \pm 1/2 \hbar$. Эта координата называется координатой спина.

3. Влияние спина, вообще говоря, мало по сравнению с кулоновским отталкиванием между электронами, или более точно, по сравнению с самосогласованным полем (10.5).

4. Электрон имеет постоянный магнитный момент $(-e/mc)s$.

Электрон, вращающийся по орбите с орбитальным моментом l , имеет эффективный магнитный момент $(-e/2mc)l$, обусловленный чисто классической циркуляцией тока. Следовательно, мы видим, что отношение спинового магнитного момента к спиновому моменту в два раза больше, чем отношение орбитального магнитного момента к орбитальному моменту. Мы не будем здесь рассматривать отдельные эксперименты, такие, как опыты Штерна и Герлаха или наблюдение эффекта Зеемана в спектрах щелочных атомов (см., например, [16]), которые первоначально привели Гаудсмита и Уленбека [139] и других к этим предположениям. Достаточно сказать, что с течением времени убедились, что эти предположения описывают свойства электрона в полном согласии с экспериментом, исключая некоторые релятивистские и радиационные поправки.

В действительности приведенные выше предположения 1-4 не являются логически независимыми; поэтому достаточно сделать следующее гораздо более ограниченное предположение:

Электрон обладает некоторой внутренней (спиновой) степенью свободы, которая определяет его зависящие от направления свойства. Координата σ_z , описывающая эту внутреннюю степень свободы, может принимать только два значения $\sigma_z = \pm 1$. (11.1)

Из этого предположения мы выведем в данном параграфе существование спинового момента и его величину (предположения 1 и 2). В § 32 мы найдем релятивистское описание частиц, имеющих такой спиновый момент в обычном пространстве, и придем к уравнению Дирака, из которого следует магнитный момент и его взаимодействия (предположения 3 и 4). Мы не можем откладывать рассмотрение спин-орбитального взаимодействия и связанных с ним вопросов

до § 32, хотя это и было бы более логично. Поэтому мы предвосхитим в этом параграфе результаты 3 и 4 и будем основывать на них обсуждение спин-орбитальных сил.

Операторы спина

Согласно предположению, мы должны написать волновую функцию одного электрона в виде

$$\psi(x, y, z, \sigma_z), \quad (11.2)$$

так как она зависит не только от пространственных координат x , y , z , но и от спиновой координаты σ_z . Подействуем теперь на ψ оператором вращения $R(\alpha, \xi)$. Возвращаясь к фундаментальному определению того, что это означает (см. § 5), мы сначала отнесем ψ к новым осям OX , OY , OZ . Поскольку координата σ_z определяется по отношению к оси Oz , то она будет, следовательно, выражаться через новую координату σ_Z по отношению к новой оси OZ . Затем мы снова всюду заменим X , Y , Z , σ_Z на x , y , z , σ_z , чтобы получить $R\psi(x, y, z, \sigma_z)$. Из этого описания видно, что R можно разделить на два независимых преобразования

$$R(\alpha, \xi) = R_{\text{орб.}}(\alpha, \xi) R_{\text{спин.}}(\alpha, \xi), \quad (11.3)$$

где $R_{\text{орб.}}$ выражает только x , y , z в новой системе координат, а $R_{\text{спин.}}$ — только σ_z . Так же как в (8.2), вращения можно разложить по степеням α , вводя операторы бесконечно малых вращений; тогда (11.3) перейдет в

$$1 + i\alpha I_{\xi} + O(\alpha^2) = (1 + i\alpha I_{\xi \text{ орб.}} + \dots)(1 + i\alpha I_{\xi \text{ спин.}} + \dots).$$

Приравнивая коэффициенты при α , получаем

$$I_{\xi} = I_{\xi \text{ орб.}} + I_{\xi \text{ спин.}}, \quad (11.4)$$

где $I_{\xi \text{ орб.}}$ действует только на x , y , z , а $I_{\xi \text{ спин.}}$ только на σ_z .

Мы можем теперь показать, что электрон обладает спиновым (внутренним) моментом. Вследствие отсутствия классического аналога спину этот момент необходимо определить, исходя из фундаментального соотношения Дирака

$$P_q = \hbar I_q$$

[см. (8.29) или (E.2)]. Таким образом, полный момент электрона равен

$$\boxed{j_z = \hbar I_z = \hbar I_{z \text{ орб.}} + \hbar I_{z \text{ спин.}} = I_z + s_z \quad (\xi = x, y, z).} \quad (11.5)$$

где l_{ξ} — компоненты орбитального момента

$$l_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \text{ и т. д.}$$

определены в § 8 [см. (8.27)] и где

$$s_{\xi} = \hbar I_{\xi} \text{ спин.} \quad (\xi = x, y, z) \quad (11.6)$$

являются компонентами добавочного неклассического спинового момента \mathbf{s} . Величина спинового момента определяется соотношениями (11.14). Аналогично, полный момент нескольких электронов \mathbf{J} равен сумме полных орбитального и спинового моментов \mathbf{L} и \mathbf{S} :

$$J_{\xi} = \hbar I_{\xi} = \hbar I_{\xi} \text{ орб.} + \hbar I_{\xi} \text{ спин.} = L_{\xi} + S_{\xi}, \quad (11.7a)$$

где

$$L_{\xi} = \hbar I_{\xi} \text{ орб.} = \sum_i l_{\xi i} = \sum_i \hbar I_{\xi i} \text{ орб.}, \quad (11.76)$$

$$S_{\xi} = \hbar I_{\xi} \text{ спин.} = \sum_i s_{\xi i} = \sum_i \hbar I_{\xi i} \text{ спин.} \quad (\xi = x, y, z).$$

С другой стороны, \mathbf{J} можно разложить на сумму полных (орбитальных и спиновых) моментов \mathbf{j}_i отдельных электронов:

$$J_{\xi} = \hbar I_{\xi} = \sum_i \hbar I_{\xi i} = \sum_i j_{\xi i} = \sum_i (l_{\xi i} + s_{\xi i}) \quad (\xi = x, y, z). \quad (11.7b)$$

Спин-орбитальное взаимодействие

Теперь мы можем найти $\mathcal{H}_{\text{спин.}}$ — зависящую от спина часть полного гамильтониана (10.1), выразив ее через введенные выше операторы s_i . Рассмотрим электрон в поле ядра с координатами \mathbf{r} относительно ядра, которое считается неподвижным. Наблюдатель, движущийся вместе с электроном, видел бы ядро, летящее мимо него со скоростью $-\mathbf{v}$ и создающее в точке нахождения электрона магнитное поле $\mathbf{H} = (Ze/cr^3)[-v\mathbf{r}]$. Последнее взаимодействует с магнитным моментом электрона $\mathbf{m} = -es/mc$, давая вклад

$$-(\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}) = \frac{Ze^2}{m^2 c^2 r^3} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})$$

в полную энергию, т. е. в гамильтониан. Здесь мы положили $\mathbf{l} = m[\mathbf{r}\mathbf{v}]$. Поскольку нас интересует выражение для гамильтониана в системе, относительно которой атом покоится, то необходимо включить еще добавочный множитель $1/2$ [139]. Мы получаем также члены, соответствующие взаимодействию электронов друг с другом, и, таким образом, приходим к следующему вкладу в гамильтониан

([31], гл. VII, § 7 и [63]):

$$\mathcal{H}_{LS} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \sum_i \frac{\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i}{r_i^3} - \frac{e^2}{mc^2} \sum_{i \neq j} \sum_j \left[\frac{[(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)]}{r_{ij}^3} - \frac{1}{2} \frac{[(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{v}_i]}{r_{ij}^3} \right] \cdot \mathbf{s}_i \quad (11.8)$$

Этот вклад в $\mathcal{H}'_{\text{с.инн.}}$ называется спин-орбитальным взаимодействием, поскольку он зависит как от орбитального движения электронов, так и от спина. В § 32 мы увидим, каким образом спин-орбитальное взаимодействие одного электрона с правильной величиной спинового магнитного момента получается из релятивистского уравнения Дирака. Помимо этого, имеется спин-спиновое взаимодействие, которое является прямым магнитостатическим взаимодействием магнитных моментов электронов:

$$\mathcal{H}_{SS} = \frac{e^2}{m^2c^2} \sum_{i < j} \sum_j \frac{(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j)}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5}. \quad (11.9)$$

Сравним по величине с (11.8) и (11.9) является также классическое магнитное взаимодействие между электронными орбитами, если их рассматривать в качестве токов. Однако мы будем пренебрегать этим взаимодействием, так как оно приводит к не очень существенным поправкам.

Волновые функции, зависящие от спина

Переменная σ_z в ψ (11.2) может принимать только дискретные значения $\sigma_z = \pm 1$ в отличие от других меняющихся непрерывно переменных x , y , z . Существуют три обычных способа записи функции от дискретной переменной, подобной σ_z . Все эти три способа полностью эквивалентны, и мы будем пользоваться тем или иным из них в зависимости от рассматриваемого случая. Рассмотрим эти способы на примерах. Пусть $N(a)$ — число детей в определенном классе, возраст которых равен a годам. Тогда $N(a)$ является математически хорошо определенной функцией дискретной переменной a , которая, по определению, принимает только целые значения. Запись $N(a)$ и понимание под этим определенной функции от a является первым способом записи такой функции и соответствует форме (11.2) для ψ , использованной нами выше. Второй способ состоит в понимании под $N(a)$ таблицы значений, например,

$a =$	≤ 6	7	8	9	10	11	≥ 12
$N(a) =$	0	2	10	13	6	1	0

Это также полностью определяет функцию; аналогично можно выразить ψ (11.2) в виде двух компонент с помощью небольшой таблицы

$$\begin{aligned} \sigma_z &= +1 & -1, \\ \psi(x, y, z, \sigma_z) &= \psi_+(x, y, z) & \psi_-(x, y, z). \end{aligned}$$

Входящие сюда ψ_+ , ψ_- по-прежнему являются функциями непрерывных переменных x, y, z , но они являются двумя обычными, не зависящими друг от друга и от σ_z функциями. Таким образом, второй способ записи в компонентной форме имеет вид

$$\boxed{\psi(x, y, z, \sigma_z) = [\psi_+(x, y, z), \psi_-(x, y, z)],} \quad (11.10)$$

причем эти две компоненты относятся к значениям $\sigma_z = \pm 1$. Рассмотрим теперь радиус-вектор \mathbf{r} некоторой точки в обычном пространстве. Мы записываем это аналогично (11.10) посредством трех компонент как (x, y, z) . Однако иногда мы рассматриваем вектор \mathbf{r} как одно целое, и тогда он может быть записан в виде $x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$ с помощью трех единичных векторов $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ вдоль трех осей координат. Аналогично мы записываем

$$\boxed{\psi(x, y, z, \sigma_z) = \psi_+(x, y, z)u_+ + \psi_-(x, y, z)u_-,} \quad (11.11a)$$

где u_+, u_- — функции только σ_z , которые определяются так:

$$\boxed{u_+(\pm 1) = 1, \quad u_+(\mp 1) = 0, \quad u_-(\pm 1) = 0, \quad u_-(\mp 1) = 1.} \quad (11.12)$$

Ясно, что (11.11a), (11.12) есть та же самая функция ψ , определенная нашей таблицей. Это третий способ записи ψ (11.2); функции u_+ и u_- называются спинowymi функциями, или спинорами. Волновая функция ψ n электронов обычно записывается третьим способом в виде

$$\boxed{\psi = \sum_{\alpha, \beta, \dots, \gamma} \psi_{\alpha, \beta, \dots, \gamma}(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) u_{\alpha 1} u_{\beta 2} \dots u_{\gamma n},} \quad (11.11 б)$$

где суммирование ведется по всем 2^n расположениям $\alpha, \beta, \dots, \gamma$ n знаков „+“ и „-“ и $u_{\pm}(\sigma_{z1})$ сокращенно обозначается $u_{\pm 1}$ и т. д.

Трансформационные свойства спинowych функций

Поскольку все спиновые операторы s_v и т. д. определяются через операторы бесконечно малых вращений, то прежде, чем мы сможем подействовать ими на волновую функцию, мы должны выяснить, как

u_+ , u_- преобразуются при вращениях. Любую функцию от σ_z можно выразить через u_+ , u_- . В частности, это справедливо для функции $R\psi$, а также для Ru_+ и Ru_- . Поэтому мы всегда можем написать

$$\begin{aligned} Ru_+ &= au_+ + bu_-, \\ Ru_- &= cu_+ + du_-, \end{aligned} \quad (11.13)$$

так что u_+ , u_- преобразуются при вращениях друг через друга. Следовательно, они образуют базис представления группы вращений; этим представлением могут быть только $D^{(1/2)}$ или $D^{(0)} + D^{(0)}$, так как оно двумерное. В последнем случае u_+ и u_- были бы инвариантами относительно вращений, и мы не имели бы свойств, зависящих от направления, в противоположность нашему предположению (11.1). Следовательно u_+ , u_- преобразуются по представлению $D^{(1/2)}$; u_+ и u_- часто различают по их квантовому числу $m_s = \pm 1/2$.

Из этого заключения и (8.18), (8.35) имеем

$$\boxed{\begin{aligned} s_z u_+ &= \frac{1}{2} \hbar u_+, & s_z u_- &= -\frac{1}{2} \hbar u_-, \\ s^2 u_+ &= \frac{3}{4} \hbar^2 u_+, & s^2 u_- &= \frac{3}{4} \hbar^2 u_-, \end{aligned}} \quad (11.14)$$

так что u_+ , u_- соответствуют состояниям со спиновым моментом, равным $\sqrt{3/4} \hbar$ с проекциями $\pm 1/2 \hbar$ на ось z , как и утверждалось в начале этого параграфа.

Термы волновых функций

Сначала мы обобщим рассуждения § 10, учтя спин во всех волновых функциях. Так как $\mathcal{H}_{\text{с.с.п.}}$ (10.9) и $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ (10.2) не зависят от спина, их собственные волновые функции, зависящие от спина, можно получить умножением каждой из их орбитальных собственных функций на любое из 2^n произведений $u_{\alpha_1} u_{\beta_2} \dots u_{\nu_n}$, где $\alpha\beta, \dots, \nu$ — набор знаков „+“ и „-“, как в (11.16). Таким образом, собственные функции $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ равны

$$\psi = \psi_{LM_L \text{орб.}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) u_{\alpha_1} u_{\beta_2} \dots u_{\nu_n}. \quad (11.15)$$

Все эти 2^n функций вырождены в соответствии с тем фактом, что $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ не зависит от σ_{z_i} и является инвариантом относительно вращения $R_{\text{спин. } i}$ (11.3) отдельной i -й спиновой координаты. [Это можно сравнить с вырождением (10.8) в конфигурации.] Однако вместо использования в (11.15) простого произведения $u_{\alpha_1} u_{\beta_2} \dots u_{\nu_n}$, которое преобразуется по приводимому представлению

$$D^{(1/2)} \times D^{(1/2)} \times \dots \times D^{(1/2)} = \sum D^{(S)}, \quad (11.16)$$

мы можем сначала выбрать линейные комбинации U_{SM_S} , преобразующиеся по неприводимым представлениям $D^{(S)}$. Эти U_{SM_S} можно выписать, используя коэффициенты Вигнера так же, как в (10.12). Тогда вместо (11.15) собственные функции $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ записываются в виде

$$\psi(L, M_L, S, M_S) = \psi_{LM_L \text{орб.}} U_{SM_S} \quad (11.17)$$

и для заданных L и S они образуют $(2L+1)(2S+1)$ -кратно вырожденную систему состояний, называемую *термом*. Это вырождение соответствует тому факту, что $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ является инвариантом относительно одновременного вращения всех пространственных или всех спиновых координат. Если бы мы объединили данную $\psi_{LM_L \text{орб.}}$ с каждой U_{SM_S} , то получили бы 2^n волновых функций (11.17), которые являются линейными комбинациями функций (11.15). Причина, по которой мы предпочитаем пользоваться функциями вида (11.17), заключается в том, что принцип Паули не позволяет использовать в (11.17) для каждого L все значения S , встречающиеся в (11.16). Действительно, в следующем параграфе мы увидим, что данное значение L объединяется только с *одним* значением S в (11.16) и, таким образом, приводит к появлению только одного терма, а не нескольких. В спектроскопических обозначениях термы характеризуются буквами S, P, D, F, G и т. д. соответственно для $L=0, 1, 2, 3, 4$, аналогично (10.7). Значение S указывается левым верхним индексом $2S+1$. Например, терм с $S=1, L=2$ записывается как 3D . Верхний индекс произносится „синглет“, „дублет“, „триплет“ и т. д.

Расщепление, обусловленное $\mathcal{H}_{\text{спин.}}$

К какому расщеплению приведет учет члена $\mathcal{H}_{\text{спин.}}$ в гамильтониане? Чтобы это определить, сначала нужно найти преобразования симметрии для $\mathcal{H}_{\text{спин.}}$. В § 8 было показано, что если

$$\xi = li + mj + nk$$

является единичным вектором вдоль некоторой оси $O\xi$, то

$$I_\xi = I_x + mI_y + nI_z. \quad (11.18)$$

Таким образом, если R является преобразованием к новым осям координат $O\xi, O\eta, O\zeta$, где

$$\xi = lx + my + nz,$$

то R преобразует I_x в I_ξ (11.18), и мы видим, что I_x, I_y, I_z ведут себя при вращениях подобно компонентам обычного вектора. Из определений (8.28), (8.30), (8.33), (11.5) и т. д. следует, что все компоненты моментов s_i, I_i, J и т. д. преобразуются при вращениях

подобно компонентам векторов, как мы и предвидели, вводя наши обозначения. Далее, $\mathcal{H}_{\text{спин}}$ содержит произведения векторов, например $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_j$ [см. (11.8) и (11.9)]. Следовательно, гамильтониан не является уже инвариантом относительно только пространственных или только спиновых вращений. Однако $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_j$ является инвариантом относительно одновременного вращения как обычных, так и спиновых координат, поскольку $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_j$ есть скалярное произведение двух векторов и преобразуется по тождественному представлению $D^{(0)}$; то же самое справедливо для всех частей $\mathcal{H}_{\text{спин}}$ (11.8) и (11.9). Следовательно, собственные функции $\mathcal{H}_{\text{орб.}} + \mathcal{H}_{\text{спин}}$ могут быть классифицированы согласно представлениям $D^{(J)}$ общей орбитально-спиновой группы вращений.

В частности, функции термина (11.17) преобразуются по представлению

$$D^{(L)} \times D^{(S)} = \sum D^{(J)} \quad (11.19a)$$

при одновременных пространственных и спиновых вращениях, где значения

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (11.19b)$$

даются соотношением (9.2). Следовательно, согласно теореме 3 (см. § 6), мы ожидаем, что терм расщепится на отдельные уровни, с разными значениями J , причем эти уровни все еще останутся $(2J + 1)$ -кратно вырожденными. В спектроскопических обозначениях значение J указывается индексом ввиду. Например, спин-орбитальное взаимодействие расщепляет терм 3D на уровни 3D_3 , 3D_2 и 3D_1 . Если мы хотим охарактеризовать уровень еще более полно, мы пишем впереди конфигурацию, из которой возникает данный терм.

Описанная выше методика особенно полезна в тех случаях, когда расщепление, производимое $\mathcal{H}_{\text{спин}}$, мало по сравнению с разностью энергий между терминами. При этом мы получаем хорошее приближение к собственным функциям, используя коэффициенты Вигнера для построения из функций $\psi(L, M_L, S, M_S)$ термина линейных комбинаций

$$\psi(L, S, J, M_J) = \sum_{M_L M_S} (L S M_L M_S | J M_J) \psi(L, M_L, S, M_S), \quad (11.20)$$

преобразующихся по представлению $D^{(J)}$. Этот случай называется *рессел-саундерсовской связью*, и такое приближение применимо главным образом к легким атомам. Однако сумма $\mathcal{H}_{\text{орб.}} + \mathcal{H}_{\text{спин}}$ не инвариантна относительно независимых вращений пространственных или спиновых координат, поэтому L, M_L, S, M_S не являются уже хорошими квантовыми числами для характеристики состояния. Что касается волновых функций, то это означает, что точные собственные функции не равны (11.20), а содержат дополнительно вклады

с теми же самыми J и M_J от других термов с различными L и S . В самом деле, в очень тяжелых атомах (и в случае ядерных сил) влияние $\mathcal{H}'_{\text{спин}}$ может оказаться большим, чем расщепление, обусловленное $\mathcal{H}'_{\text{э.с.}}$, так что волновые функции очень сильно перемешиваются. В этом случае лучшее приближение нулевого порядка к правильным собственным функциям, которое называется *jj-связью*, получается следующим образом. В приближении сферически симметричного самосогласованного поля все члены в (11.8) исчезают, за исключением членов, которые сводятся к

$$\mathcal{H}'_{\text{спин}} = \sum \xi(r_i) (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i),$$

где

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_i}{dr}.$$
(11.21)

Это можно вывести прямо из (11.8) или более просто из уравнения Дирака, как это сделано в (32.36). Мы также пренебрегаем \mathcal{H}_{SS} (11.9). В этом приближении сумма $\mathcal{H}_{\text{э.с.с.п.}} + \mathcal{H}'_{\text{спин}}$ инвариантна относительно одновременных вращений пространственных и спиновых координат отдельных электронов, и собственные функции этого гамильтониана представляют собой произведения

$$\psi_{j_1 m_{j_1}}(\mathbf{r}_1, \sigma_{z1}) \psi_{j_2 m_{j_2}}(\mathbf{r}_2, \sigma_{z2}) \cdots \psi_{j_n m_{j_n}}(\mathbf{r}_n, \sigma_{zn}). \quad (11.22)$$

Здесь зависящие от спина одноэлектронные волновые функции $\psi_{j m_j}$ преобразуются по представлению $D^{(l)} \times D^{(1/2)} = \sum D^{(j)}$. Произведения (11.22) преобразуются по представлению

$$D^{(j_1)} \times D^{(j_2)} \times \cdots \times D^{(j_n)} = \sum D^{(J)},$$

и мы можем использовать коэффициенты Вигнера, так же как в (10.12), для нахождения линейных комбинаций $\psi(j_1, j_2, \dots, j_n; J, M_J)$, преобразующихся по представлению $D^{(J)}$. Если теперь, применяя в качестве возмущения оставшийся гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{э.с.}} + \mathcal{H}'_{\text{спин}} - \mathcal{H}_{\text{спин}}$, расщепить конфигурацию (11.22), то мы получим волновые функции нулевого порядка. При этом, конечно, как и в случае (10.13), произойдет некоторое смещение конфигураций.

Четность

Как отмечалось в § 3, $\mathcal{H}_{\text{орб}}$ инвариантен относительно пространственной инверсии Π (3.11). Но Π коммутирует с любым вращением R , т. е. $\Pi R = R \Pi$. Следовательно, если (ψ_1, \dots, ψ_n) — век-

торное пространство, инвариантное относительно Π и преобразующееся при вращениях неприводимым образом, то матрицы $D(\Pi)$, представляющие Π , коммутируют со всеми неприводимыми матрицами $D(R)$, представляющими вращения. Согласно лемме Шура (см. приложение Г), имеем $D(\Pi) = \omega E$, где E — единичная матрица. Поскольку Π^2 представляет собой тождественное преобразование, для однозначных представлений имеем $\omega = 1$ или $\omega = -1$; при этом говорят, что соответствующие функции ψ , такие, что $\Pi\psi = \psi$ или $\Pi\psi = -\psi$, имеют *положительную или отрицательную четность*. Что касается функций u_+ и u_- , то Πu_+ и Πu_- должны снова выражаться через u_+ , u_- так же, как в (11.13); таким образом, векторное пространство (u_+, u_-) инвариантно относительно Π . Однако в этом случае оно преобразуется при вращениях по двузначному представлению $D^{(1/2)}$. Тождественное преобразование представляется двумя матрицами E и $-E$, так что

$$\Pi u_+ = \omega u_+, \quad \Pi u_- = \omega u_-, \quad (11.23a)$$

где $\omega = 1, -1, i$ или $-i$. Можно проверить апостериори, что все имеющие физический смысл результаты, которые выводятся, используя преобразование Π , например правила отбора, совершенно не зависят от того, какое значение ω выбрать в (11.23a). Кратко причина этого заключается в том¹⁾, что физически наблюдаемые величины содержат произведения типа $\psi_i^* \psi_j$ и поэтому $\Pi(\psi_i^* \psi_j)$ содержит множитель $(\omega^* \omega)^n$, где n — число электронов. Этот множитель всегда равен единице для любого значения ω в (11.23a). Поэтому для простоты мы положим, что

Спинорные функции u_+ , u_- имеют положительную четность: $\omega = 1$.

(11.23б)

Чтобы определить четность волновых функций, которые мы написали, отметим сначала, что сферические гармоники Y_{lm} могут быть представлены в виде полинома степени l по x/r , y/r , z/r (см. § 8) и поэтому имеют четность $(-1)^l$. Следовательно, конфигурационные волновые функции (10.3) имеют четность

$\omega = (-1)^{\sum l_i}$

(11.24)

То же самое правило применяется к их линейным комбинациям ψ_{LM_L} (10.12). Далее, так как $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ инвариантен относительно Π , то его собственные функции имеют определенную четность, так что

¹⁾ См. также [175]. — *Прим. ред.*

конфигурационное смещение в (10.13) может иметь место только между конфигурациями с одинаковой четностью. Если мы учитываем в (11.17) спиновые функции U_{SM_S} , то четность по-прежнему равна (11.24), так как мы уже сделали предположение, что все спиновые функции имеют положительную четность. Гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{спин}}$ также инвариантен относительно Π , так как все l_i и s_i не меняются при отражении (см. приложение E). Таким образом, суммарный гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{орб.}} + \mathcal{H}_{\text{спин}}$ инвариантен относительно Π , и его собственным функциям $\psi(L, S, J, M_J)$ (11.20) можно приписать определенную четность (11.24), которая определяется той конфигурацией, из которой образуется данный уровень. Это справедливо независимо от того, насколько сильно перемешаны конфигурации и термы в волновых функциях.

Резюме

Введен спин электрона и выведены свойства спинового момента. Оператор $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ инвариантен относительно независимого вращения всех пространственных координат или всех спиновых координат в отдельности, так что собственные функции $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ преобразуются при таких вращениях по представлениям $D^{(L)}$ и $D^{(S)}$. Следовательно, уровни энергии $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$, называемые термами, характеризуются квантовыми числами L и S и имеют вырождение кратности $(2L + 1) \times (2S + 1)$. Гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{орб.}} + \mathcal{H}_{\text{спин}}$ инвариантен относительно одновременных вращений всех пространственных и спиновых координат, и мы получаем систему собственных функций, преобразующихся по представлению $D^{(J)}$ (11.19). Уровень, характеризуемый значением J , является $(2J + 1)$ -кратно вырожденным. Полный гамильтониан инвариантен относительно пространственной инверсии Π , и поэтому четность, определяемая (11.24), также является точным квантовым числом.

Задачи

11.1. Доказать, что $s_x u_+ = \frac{1}{2} \hbar u_-$, $s_x u_- = \frac{1}{2} \hbar u_+$. Показать, что если волновую функцию (11.10) записать в виде столбца $\begin{bmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{bmatrix}$, то тогда любой оператор одного электрона необходимо записать в виде матрицы 2×2 . В частности, показать, что для получения матрицы одноэлектронного гамильтониана надо умножить не зависящую от спина часть на единичную двухрядную матрицу $\mathbf{1}$ и положить в зависящей от спина части

$$s_x = \frac{1}{2} \hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad s_y = \frac{1}{2} \hbar \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad s_z = \frac{1}{2} \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

Эти матрицы без множителя $1/2\hbar$ известны как спиновые матрицы Паули σ_x , σ_y , σ_z . Показать, что они обладают свойством $\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z$ и т. д., $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1$.

11.2. Выразить функцию $\sigma_z(\psi_+u_+ + \psi_-u_-)$ в компонентной форме:

1) когда σ_z рассматривается как матрица $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$ в смысле задачи 11.1 и 2) когда σ_z рассматривается в качестве координаты, как в (11.11а). Исходя из этого, показать, что двойной смысл σ_z не может привести к недоразумениям.

11.3. Пусть нормированная чисто спиновая функция u является такой, что $u = 1$, когда компонента \mathbf{s} вдоль оси ξ равна $1/2\hbar$, где ось $O\xi$ образует с осью z полярные углы θ , φ . Выразить u через u_+ , u_- .

11.4. Пусть известно, что у электрона в состоянии ψ с равной вероятностью спин направлен параллельно или антипараллельно оси z в любой заданной точке \mathbf{r} . Какой вид имеет ψ , выраженная через u_+ , u_- ?

11.5. Какие значения может иметь S для атома с тремя электронами? Выписать спиновые функции U_{SM_S} для $S = 3/2$ (использовать метод задачи 10.3).

11.6. Показать, что $\sum_{L=S}^{L+S} (2J+1) = (2L+1)(2S+1)$, и объяснить это с точки зрения вырождения термина.

11.7. Показать, что терм S ($L=0$) не обязательно имеет положительную четность.

11.8. Исходя из заданной конфигурации, показать, что при использовании приближенной рессел-саундерсовской связи и jj -связи получаются одинаковые значения J .

11.9. Показать, что вектор \mathbf{r}_1 меняет, а вектор $[\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2]$ не меняет знак при пространственной инверсии Π . Такие векторы называются соответственно истинными векторами и псевдовекторами. Определить, какие из перечисленных ниже векторов являются истинными, а какие — псевдовекторами: скорость, импульс, градиент, момент, спин, сила, электрическое поле, магнитное поле, магнитный векторный потенциал, магнитный момент. (Заметим, что, согласно нашему определению, векторное произведение $[\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2]$ имеет компоненты $y_1z_2 - y_2z_1$ и т. д. как в левой, так и в правой системах координат. Аналогично, чтобы найти трансформационные свойства электрического и магнитного полей, мы требуем, чтобы уравнения Максвелла имели одинаковый вид в левой или правой системах координат.) Показать, что гамильтониан атома инвариантен относительно Π , когда учитывается взаимодействие между электронами и ядром (см. § 21) и взаимодей-

ствие с однородным магнитным полем. Вывести отсюда, что четность является точным квантовым числом для описания состояния атома при таких условиях, но что это было бы не так, если бы спин-орбитальное взаимодействие имело вид $\lambda \sum \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{s}_i$ [89]. Рассмотреть также атом, взаимодействующий с произвольным зависящим от времени электромагнитным полем, и показать, что четность всей системы (атом, поле и источники поля) не меняется со временем (см. задачу 30.2). В частности, проверить это для случая, когда атом совершает излучательный дипольный переход ([122], § 32, 35, 36).

§ 12. ВЛИЯНИЕ ПРИНЦИПА ЗАПРЕТА ПАУЛИ

Антисимметричные волновые функции

До сих пор мы не учитывали того факта, что $\mathcal{H}_{\text{орб.}} + \mathcal{H}_{\text{спин.}}$ инвариантно относительно группы перестановок \mathfrak{F}_n координат электронов. Пусть ψ — некоторая собственная функция $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ или $\mathcal{H}_{\text{орб.}} + \mathcal{H}_{\text{спин.}}$. Если P — любая перестановка координат $\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}$, то, согласно § 6, $P\psi$ также является собственной функцией, относящейся к той же энергии. Таким путем мы можем получить очень большое число вырожденных собственных функций, и это приведет к увеличению кратности вырождений, рассмотренных в двух предыдущих параграфах, в $n!$ раз. Предположим, например, что, используя уравнения Хартри, мы получили приближенную собственную функцию гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$

$$\psi = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) \varphi_{2p, m}(\mathbf{r}_2) u_{+1} u_{+2},$$

соответствующую конфигурации $1s2p$ атома гелия. В действительности мы имеем совокупность вырожденных функций, соответствующих трем возможным значениям $m = 1, 0, -1$ и двум значениям $\pm 1/2$ для каждого из m_{s1} и m_{s2} . Действуя преобразованием P_{12} , которое обменивает координаты $x_1, y_1, z_1, \sigma_{z1}$ и $x_2, y_2, z_2, \sigma_{z2}$, мы получаем из каждой такой функции новую функцию $P_{12}\psi$, так что полное число вырожденных функций равно $3 \times 2^2 \times 2 = 24$. Они могут быть рассортированы согласно неприводимым представлениям группы \mathfrak{F}_2 . Очевидно, что по симметричному и антисимметричному представлениям (см. § 7) преобразуются соответственно линейные комбинации

$$\Psi_s = \psi + P_{12}\psi, \quad \Psi_a = \psi - P_{12}\psi. \quad (12.1)$$

В § 7 показано, что для любого числа n электронов группа \mathfrak{F}_n всегда имеет антисимметричное представление. *Принцип запрета Паули утверждает, что в природе реализуются только такие состояния, которым соответствуют волновые функции, пре-*

образующиеся по этим антисимметричным представлениям. Этот принцип можно вывести из того факта, что электрон имеет спин, равный $1/2$ [см. текст выше уравнения (32.27)]. В нашем примере с двумя электронами принцип запрета исключает половину возможных волновых функций, а именно функции типа Ψ_s (12.1). Когда $n > 2$, уменьшение числа волновых функций еще более ощутимо: всего лишь $1/n!$ часть общего числа функций антисимметрична. Следовательно, при вычислениях для атома с несколькими электронами оказывается нецелесообразным пытаться отыскивать большое число волновых функций, чтобы потом отбросить большинство из них в соответствии с принципом Паули. Значительно удобнее, следуя Слетеру [130], с самого начала ограничиться антисимметричными функциями. Из любой функции ψ можно всегда образовать антисимметричную функцию Ψ , аналогичную (12.1), а именно,

$$\Psi = A\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P \delta_P P\psi. \quad (12.2)$$

Здесь под оператором антисимметризации A понимается действие на ψ перестановки P с последующим умножением на $\delta_P = \pm 1$ в зависимости от того, четна или нечетна перестановка (см. § 7), затем суммирование по всем P группы \mathfrak{S}_n и умножение на нормировочный множитель. Если ψ представляет собой просто произведение одноэлектронных функций, то Ψ может быть записано в виде детерминанта. В более общем случае, когда ψ является суммой произведений, Ψ представляется суммой детерминантов.

Волновые функции конфигураций

Теперь мы изменим несколько рассуждения, проведенные в § 10 и 11, и применим их только к антисимметричным волновым функциям. С самого начала необходимо учитывать спин, так как принцип запрета относится к перестановкам всех координат, а не только пространственных координат в отдельности. Таким образом, по аналогии с (10.3) волновую функцию первого приближения мы можем записать в виде одного детерминанта:

$$\Psi = A\varphi_1(\mathbf{r}_1) u_{\alpha 1} \varphi_2(\mathbf{r}_2) u_{\beta 2} \dots \varphi_n(\mathbf{r}_n) u_{\gamma n} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) u_{\alpha 1} & \varphi_2(\mathbf{r}_1) u_{\beta 1} & \dots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2) u_{\alpha 2} & \varphi_2(\mathbf{r}_2) u_{\beta 2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}. \quad (12.3)$$

Как и прежде, $\alpha\beta, \dots, \gamma$ означает некоторую последовательность знаков „+“ и „-“. Мы пока не будем учитывать взаимодействие $\mathcal{H}_{\text{спинн.}}$. Несмотря на то, что наша функция значительно проще истинной собственной функции гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$, мы можем ее использовать, как в (10.4), для определения ожидаемого значения энергии E . Как и раньше, мы можем получить лучшую волновую функцию, минимизируя E путем вариации функций φ_n , причем ее форма (12.3) должна сохраняться. Это дает систему уравнений, аналогичных (10.5), из которой могут быть определены функции φ_n . Эти уравнения называются уравнениями самосогласованного поля Хартри — Фока [57] и имеют вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \varphi_j(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] \varphi_i(\mathbf{r}_i) - \sum_{j \parallel i} \left[\int \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \varphi_i(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] \varphi_j(\mathbf{r}_i) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}_i). \quad (12.4a)$$

В них, как и раньше, входит средний электростатический потенциал. Последний член в левой части представляет собой так называемый обменный член, который не имеет классического аналога. Суммирование в этом члене выполняется только по электронам, имеющим параллельные спины, т. е. $\sigma_{zi} = \sigma_{zj}$. Ясное толкование его физического смысла дано Слетером [132]. Если потенциал и обменные члены не являются сферически симметричными, то при выполнении практических вычислений их обычно следует усреднить по всем направлениям. Тогда (12.4a) инвариантно относительно вращений только координат x_i, y_i, z_i , и волновые функции имеют вид (10.6), преобразуясь по представлению $D^{(l)}$. Это приводит к тому, что индивидуальные энергии E_i и общая энергия E , соответствующая Ψ , становятся независимыми от m_{li} и m_{si} , хотя через самосогласованное поле они зависят от l_i и главных квантовых чисел n_i . Из этого следует, что волновая функция (12.3), соответствующая полной энергии всего атома, полностью определяется заданием квантовых чисел n_i, l_i . Соответствующий уровень называется конфигурацией и кратность его вырождения равна

$$2^n (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \dots (2l_n + 1). \quad (12.4б)$$

Между детерминантом Ψ (12.3) и простым произведением волновых функций Хартри (10.3) имеется одно важное различие. Произведение не содержит ограничений в выборе квантовых чисел n_i, l_i, m_i . Но когда Ψ имеет форму детерминанта, видно, что эта функция обращается в нуль, если два электрона, скажем i -й и j -й, находятся в состояниях с одинаковыми квантовыми числами n, l, m_l, m_s , т. е., например,

если $\varphi_1(\mathbf{r})u_\alpha = \varphi_2(\mathbf{r})u_\beta$. Это происходит потому, что j -й и i -й столбцы детерминанта становятся одинаковыми, вследствие чего он обращается в нуль. Следовательно, в применении к волновым функциям типа (12.3), имеющим форму детерминанта, принцип запрета означает, что *определенную орбиту с заданным набором квантовых чисел n, l, m_l, m_s может занимать только один электрон*. Это существенно ограничивает число волновых функций в конфигурации. Например, в конфигурации $(1s)^2 2s (2p)^2$ ориентирование спинов $m_{s1} = m_{s2} = 1/2$ или $m_{s1} = m_{s2} = -1/2$ исключено. Кроме того, из антисимметрии волновой функции следует

$$\Psi\left(m_{s1} = \frac{1}{2}, m_{s2} = -\frac{1}{2}\right) = -\Psi\left(m_{s1} = -\frac{1}{2}, m_{s2} = \frac{1}{2}\right)$$

(где все другие квантовые числа у обеих функций предполагаются одинаковыми), так как эти две волновые функции являются детерминантами, которые отличаются только перестановкой двух первых столбцов. Таким образом, эти две комбинации квантовых чисел не дают линейно независимых функций. Аналогично $m_{l4} = m_{l5} = 1, m_{s4} = m_{s5} = 1/2$ исключено, но $m_{l4} = 1, m_{l5} = 0, m_{s4} = m_{s5} = 1/2$ допустимо.

Периодическая система элементов

Принцип запрета ограничивает не только число состояний конфигурации, но также и число возможных конфигураций. Например, конфигурация $(1s)^3$ запрещена, так как возможны только две $1s$ -функции, которые соответствуют $m_l = 0, m_s = \pm 1/2$. Подобно этому существуют две $2s$ -функции ($l = 0$), шесть $2p$ -функций ($l = 1$) и вообще $2(2l + 1)$ функций с главным квантовым числом n и орбитальным квантовым числом l . Это дает $1s$ -оболочку, $2s$ -оболочку, $2p$ -оболочку и т. д. Мы можем теперь выписать конфигурации, соответствующие состояниям с наименьшей энергией, для наиболее легких атомов. В водороде единственный электрон находится в состоянии

Таблица 4

Конфигурации элементов

H	$1s$	Li	$1s^2 2s$	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s$
He	$1s^2$	Be	$1s^2 2s^2$	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
		B	$1s^2 2s^2 2p$	Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$
		C	$1s^2 2s^2 2p^2$	Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
		N	$1s^2 2s^2 2p^3$	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
		O	$1s^2 2s^2 2p^4$	S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
		F	$1s^2 2s^2 2p^5$	Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
		Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

с наименьшей энергией, а именно в $1s$ -состоянии. В ядре мы имеем второй $1s$ -электрон, который заполняет $1s$ -оболочку. В ядре третий электрон должен попасть на орбиту, соответствующую следующему а основным уровню, а именно на $2s$ -орбиту. Таким путем мы можем построить конфигурации, представленные в табл 4. Отметим сходство между конфигурациями в последовательностях Li, Be, ..., F, Ne и Na, Mg, ..., Cl, Ar. Они отличаются только замкнутыми оболочками $(2s)^2(2p)^6$, которые, как следует из химической инертности неона, являются очень стабильными образованиями по сравнению с менее прочными связями дополнительных электронов, которым приходится занимать орбиты, соответствующие более высокой энергии. Эти электроны обуславливают химические свойства элементов и называются валентными электронами. Таким путем может быть объяснена вся периодическая система элементов (см., например, [131]).

Классификация термов

Как и в § 11, можно установить, что все антисимметричные волновые функции Ψ вида (12.3), относящиеся к одной конфигурации, преобразуются при вращении пространственных переменных по представлению

$$D^{(l_1)} \times D^{(l_2)} \times \dots \times D^{(l_n)} = \sum D^{(L)} \quad (12.5a)$$

и при вращениях в спиновом пространстве по представлению

$$D^{(1/2)} \times D^{(1/2)} \times \dots \times D^{(1/2)} = \sum D^{(S)}. \quad (12.5b)$$

Используя коэффициенты Вигнера, мы можем разложить векторное пространство на неприводимые составляющие по отношению к обеим этим группам и образовать $(2L+1)(2S+1)$ линейных комбинаций $\Psi(L, M_L, S, M_S)$. Они преобразуются по представлениям $D^{(L)}$ и $D^{(S)}$ соответственно при пространственных и спиновых вращениях. Каждый такой набор линейных комбинаций (или соответствующая ему энергия) называется, как указано в § 11, *термом*. Образова линейные комбинации детерминантов, мы, конечно, сохраняем антисимметричность волновой функции.

Следуя Слетеру [130], мы можем переупорядочить все термы, образованные из данной конфигурации, которые допустимы принципом запрета. Это делается, как и в § 9, путем группировки всевозможных величин M_L и M_S так, чтобы они образовывали полные термы. Действуя вращением на все пространственные переменные при фиксированных σ_{z_i} , согласно (12.3) и (10.6), получаем

$$R_{\text{орб.}}(\varphi, z)\Psi = \exp(i\varphi \sum m_{L_i})\Psi = \exp(iM_L\varphi)\Psi.$$

Таким образом,

$$M_L = \sum m_{li}, \quad M_S = \sum m_{si}. \quad (12.5в)$$

В конфигурации типа $(1s)^2 2s (2p)^2$ заполненная оболочка, подобная $(1s)^2$, никогда не дает вклада в величины M_L и M_S . Это происходит вследствие того, что в пределах одной оболочки состояния могут быть сгруппированы в пары с квантовыми числами m_l, m_s и $-m_l, -m_s$, а в замкнутой оболочке все эти состояния заполнены. Поэтому при классификации состояний конфигурации $(1s)^2 2s (2p)^2$ следует выписывать квантовые числа $(n_i, l_i, m_{li}, m_{si})$ только для трех электронов вне замкнутой оболочки [т. е. $2s (2p)^2$]. Таким способом мы можем выписать все состояния, допустимые принципом запрета. Они представлены в табл. 5, где „+“ и „-“ означают $\pm 1/2$, а все

Таблица 5

Классификация волновых функций конфигурации $(1s)^2 2s (2p)^2$

	M_L	M_S	Терм*
$(200+)(211+)(211-)$	2	$1/2$	a
$(200+)(211+)(210+)$	1	$3/2$	b
$(200+)(211+)(210-)$	1	$1/2$	a
$(200+)(211+)(21-1+)$	0	$3/2$	b
$(200+)(211+)(21-1-)$	0	$1/2$	a
$(200+)(211-)(210+)$	1	$1/2$	b
$(200+)(211-)(21-1+)$	0	$1/2$	b
$(200+)(210+)(210-)$	0	$1/2$	d
$(200-)(211+)(210+)$	1	$1/2$	c
$(200-)(211+)(21-1+)$	0	$1/2$	c

* $a - {}^2D: L=2, S=1/2$;
 $b - {}^4P: L=1, S=3/2$;
 $c - {}^2P: L=1, S=1/2$;
 $d - {}^2S: L=0, S=1/2$.

состояния с отрицательными M_L или M_S опущены. Их можно получить простым преобразованием из состояний с положительными M_L и M_S . Для группировки M_L и M_S в терм мы выбираем наибольшее M_L и наибольшее связанное с ним M_S , а именно, $M_L = 2$, $M_S = 1/2$. Из соответствующей волновой функции с помощью операторов $I_{-orb.}$, $I_{-спин.}$ мы можем получить все волновые функции, относящиеся к терму с $L=2$, $S=1/2$, т. е. к терму 2D . К нему

относятся M_L и M_S , отмеченные буквой a в табл. 5, и соответствующие отрицательные значения. Продолжая этот процесс для остальных состояний, получаем также другие термы, приведенные в табл. 5.

Две орбиты, имеющие одинаковое l , называют *эквивалентными*, если они, кроме того, имеют одинаковые n . Если бы мы в предыдущем примере взяли две неэквивалентные p -орбиты, например конфигурацию $(1s)^2 2s 2p 3p$, то это могло бы привести к возникновению новых состояний, кроме тех, которые приведены в табл. 5. Например, детерминант $(2\ 0\ 0+)(2\ 1\ 1+)(3\ 1\ 1+)$ для конфигурации $2s 2p 3p$ не равен нулю, а детерминант $(2\ 0\ 0+)(2\ 1\ 1+)(2\ 1\ 1+)$ для конфигурации $2s(2p)^2$ обращается в нуль.

В качестве другого примера рассмотрим конфигурацию $(2p)^4$. Каждой совокупности квантовых чисел с полными квантовыми числами M_{LA} , M_{SA} , например $(2\ 1\ 1+)(2\ 1\ 1\) (2\ 1\ 0+)(2\ 1\ 1\ -)$ мы можем поставить в соответствие две оставшиеся орбиты $(2\ 1\ 0-)(2\ 1\ -1+)$, требуемые для заполнения оболочки. Они имеют полные квантовые числа $M_{LB} = -M_{LA}$, $M_{SB} = -M_{SA}$, так как у заполненной оболочки $M_L = M_S = 0$. Поскольку в любом терме величины $\pm M_L$ и $\pm M_S$ входят парами, терм, который может быть образован из конфигурации $(2p)^4$, должен быть таким же, как терм, образованный из конфигурации $(2p)^2$. Подобно этому одинаковые термы дают конфигурации $(2p)^5$ и $2p$. Это же имеет место для конфигураций $(nd)^x$ и $(nd)^{10-x}$ и т. д.

В табл. 6 приведены термы, образованные из некоторых конфигураций, состоящих только из эквивалентных электронов вне замкнутой оболочки. Конфигурация, состоящая только из замкнутых оболочек, имеет лишь одно состояние с $M_L = M_S = 0$, т. е. дает терм 1S .

Таблица 6

Термы простых конфигураций

s	2S
s^2, p^6 или d^{10}	1S
p или p^5	2P
p^2 или p^4	$^3P, ^1D, ^1S$
p^3	$^4S, ^2D, ^2P$
d или d^9	2D
d^2 или d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$

Принцип запрета не затрагивает четности, которая рассматривалась в § 11, и понятие четности (11.24) применимо для всех состояний, полученных из одной конфигурации.

Уровни энергии

Как упоминалось выше, в некотором приближении в уравнениях Хартри — Фока (12.4) все детерминантные волновые функции (12.3), относящиеся к одной конфигурации, имеют одинаковую энергию¹⁾. С другой стороны, $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ инвариантно относительно независимых вращений всех пространственных или всех спиновых координат. Следовательно, волновые функции могут быть сгруппированы в термы, преобразующиеся по представлениям $D^{(L)}$ и $D^{(S)}$ (12.5), причем различные термы в этом приближении имеют разные энергии. Приближенные волновые функции являются линейными комбинациями детерминантов (12.3), образованных из конфигурации, к которой относятся термы, однако, строго говоря, они содержат также небольшие вклады от других конфигураций. Эти вклады должны соответствовать тем же самым L и S , так что полная волновая функция по-прежнему преобразуется точно по представлениям $D^{(L)}$ и $D^{(S)}$. Это значительно ограничивает число возможных взаимодействий между конфигурациями. Имеются также дальнейшие ограничения, например взаимодействующие конфигурации должны иметь одинаковую четность.

Для подробного ознакомления с вычислением энергий термов мы отсылаем читателя к книге Кондона и Шортли [31]. Однако и на основании качественных рассуждений можно понять, почему энергии различных термов, относящихся к одной конфигурации, различаются по величине. Действительно, термы с различными L имеют разные пространственные распределения плотности заряда и в силу этого разные энергии электростатического взаимодействия. Но почему различаются энергии термов с одинаковым L , но с различными S , если гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ не зависит от спиновых переменных (например, у термов 1P и 2P , приведенных в табл. 5)? Ответ на этот вопрос заключается в том, что принцип Паули существенно связан со спиновыми переменными: он налагает требование антисимметричности по всем переменным, включая и спиновые переменные σ_{zi} . Рассмотрим детерминант Ψ (12.3), в котором два электрона с номерами i и j

¹⁾ На самом деле не существует единого гамильтониана, аналогичного $\mathcal{H}_{\text{с.с.с.п.}}$ (10.9), собственные функции которого имеют вид детерминантов Хартри — Фока. Однако, делая дальнейшие приближения для обменных членов в (12.4), Слетер получил в приближении центрального поля гамильтониан вида

$$\mathcal{H}_{\text{Слетер}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum \nabla_i^2 + \sum V(r_i),$$

собственные функции которого — детерминанты. Эти функции близко аппроксимируют волновые функции Хартри — Фока. Все такие функции, относящиеся к одной конфигурации, соответствуют одному и тому же собственному значению энергии [132, 111].

имеют параллельные спины, т. е. $m_{si} = m_{sj}$. Если оба электрона находятся в одной точке $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$, то

$$P_{ij}\Psi(\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j) = \Psi(\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j). \quad (12.6)$$

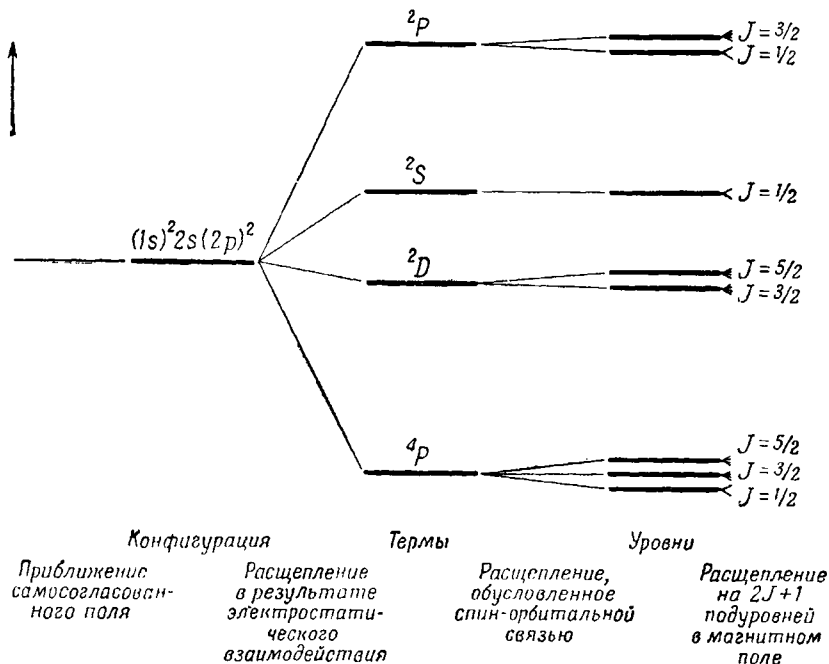
С другой стороны, в соответствии с принципом запрета $P_{ij}\Psi = -\Psi$, и мы получаем $\Psi(\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j) = 0$. Это означает, что *вероятность нахождения в одной точке двух электронов с параллельными спинами равна нулю*. Для электронов с различными направлениями спинов свойство (12.6), очевидно, уже не будет иметь места, и в этом случае $\Psi \neq 0$ при $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$. Таким образом, принцип запрета автоматически удерживает электроны с параллельными спинами в стороне друг от друга, что уменьшает энергию их электростатического взаимодействия. Среди всех состояний, приведенных в табл. 5, только в одном с $M_S = 3/2$ спины всех трех электронов параллельны, и, следовательно, можно ожидать, что оно соответствует наименьшей энергии. Другие состояния, относящиеся к тому же терму, конечно, должны иметь такую же низкую энергию. В общем случае *в любой конфигурации терму с наименьшей энергией соответствует максимальное число параллельных спинов, т. е. наибольшее значение S . Терму с наименьшей энергией соответствует, кроме того, наибольшее возможное значение L* . Это утверждение носит название правила Гунда. Правило для величины L можно уяснить, рассматривая состояние с максимальным значением M_L . Оно образуется главным образом из таких детерминантов, у которых величины m_{li} положительны. При этом орбитальные моменты электронов стремятся ориентироваться так, чтобы электроны обращались вокруг ядра в одном направлении. Это дает им возможность, вращаясь, находиться как можно дальше друг от друга (с противоположных сторон ядра), что приводит к снижению энергии их электростатического взаимодействия. С другой стороны, электроны, движущиеся вокруг ядра в противоположных направлениях (противоположные m_l), встречаются друг с другом во время каждого оборота. В результате значительную часть времени они проводят вблизи друг друга, что приводит к увеличению электростатического взаимодействия. Строго говоря, это правило применимо лишь к наименьшему терму конфигурации.

Как и в § 11, учет в гамильтониане члена $\mathcal{H}_{\text{спин}}$ приводит к расщеплению каждого терма, согласно

$$D^{(L)} \times D^{(S)} = \sum D^{(J)}, \quad (12.7)$$

на уровни, характеризуемые квантовыми числами J , M_J и четностью. В легких атомах $\mathcal{H}_{\text{спин}}$ дает малое расщепление по сравнению с расстоянием между термами (случай рессел-саундерсовской связи). С помощью коэффициентов Вигнера можно выписать волновые функции

нулевого приближения $\Psi(L, S, J, M_J)$. Однако следует иметь в виду, что точные волновые функции содержат примеси других термов. Уровень с минимальным значением J имеет наименьшую энергию, если конфигурация соответствует оболочке, заполненной меньше чем наполовину. В противном случае наименьшей энергии соответствует максимальное значение J . На фиг. 8 изображена схема



Фиг. 8. Уровни энергии конфигурации $(1s)^2 2s(2p)^2$.

уровней энергии для конфигурации $(1s)^2 2s(2p)^2$. Уровни других конфигураций расположены значительно выше или ниже приведенных, и поэтому не изображены на этой схеме.

Резюме

Принцип запрета требует, чтобы волновые функции всех физически реализуемых состояний были антисимметричными по отношению к одновременным перестановкам пространственных и спиновых переменных. Это существенно ограничивает число допустимых конфигураций и степень вырождения каждой конфигурации. Существует систематический способ получения допустимых конфигураций и термов.

Задачи

12.1. Основной терм иона Mp^{++} имеет конфигурацию $(3d)^5$. Какой уровень наименьший? Какие конфигурации могут примешиваться к этому состоянию?

12.2. Какие термы можно получить из конфигураций $(2p)^3$, $(2p)^2 3p$ и $2p 3p 4p$?

12.3. Конфигурация состоит из двух незаполненных оболочек. Показать, как можно определить ее терм, получая сначала термы из каждой оболочки отдельно, а затем комбинируя их.

12.4. Выписать спиновые функции U_{SM_S} (11.17) для двух электронов и показать, что состояния с $S=1$ и $S=0$ являются соответственно симметричными и антисимметричными относительно перестановок. Показать, что все волновые функции $\Psi(L, M_L, S, M_S)$ термов гелия могут быть записаны в виде произведения симметричной (антисимметричной) пространственной волновой функции на антисимметричную (симметричную) спиновую функцию. Выписать все термы, которые дает основная конфигурация гелия, и начертить схему энергетических уровней [140]. Рассмотреть, как можно применить аналогичный (но более сложный) способ, когда число электронов больше двух (см. § 28, а также [145]).

12.5. Проверить соотношение (12.6) на примере простой двух-электронной волновой функции.

12.6. Выписать гамильтониан \mathcal{H} для атома, находящегося во внешнем постоянном магнитном поле, направленном вдоль оси z [122]. Показать, что \mathcal{H} инвариантен относительно вращений вокруг оси z и что уровень, характеризуемый квантовым числом J , должен расщепляться на $2J+1$ уровней. Являются ли J и M_J точными квантовыми числами при наличии поля?

§ 13. ВЫЧИСЛЕНИЕ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРАВИЛА ОТБОРА

Матричные элементы

Все физические величины в квантовой механике представляются в виде матричных элементов или выражаются через них. Матричный элемент является выражением вида ¹⁾

$$M_{ij} = \int \psi_i^* Q \psi_j d\tau, \quad (13.1)$$

¹⁾ Если функции ψ_i, ψ_j зависят от спина, то мы будем включать в символ $\int \dots d\tau$ также суммирование по значениям ± 1 всех спиновых переменных σ_z , полагая для каждого электрона $u_\alpha^* u_\beta = \delta_{\alpha\beta}$.

в которое входит оператор Q и две волновые функции ψ_i, ψ_j . Например, если мы вычисляем энергетические уровни, то соответствующим оператором является гамильтониан или часть гамильтониана, рассматриваемая как возмущение. Через матричные элементы выражаются вероятности переходов между энергетическими уровнями с испусканием или поглощением излучения, а также коэффициенты разложения одних волновых функций по другим. В этом параграфе мы установим *правила отбора*, которые определяют, какие из матричных элементов не обращаются в нуль. Мы покажем также, как найти соотношение между матричными элементами для различных i и j .

Без ограничения общности мы можем считать, что ψ_i и ψ_j принадлежат системе нормированных и ортогональных функций ψ_n , которые преобразуются определенным образом в соответствии с неприводимыми представлениями некоторой группы. Таким образом,

$$\int \psi_m^* \psi_n d\tau = \delta_{mn}, \quad (13.2)$$

где символ Кронекера δ_{mn} определяется выражением (A.15). Разложим теперь функцию $Q\psi_j$ по полной системе функций ψ_n :

$$Q\psi_j = \sum_n M_{nj} \psi_n. \quad (13.3)$$

Умножая на ψ_i^* и интегрируя, получаем с учетом (13.2), что *коэффициенты разложения M_{ij} представляют собой матричные элементы* (13.1). Наоборот, если мы имеем произвольную функцию φ_j и разложим ее по полной системе функций ψ_i , то коэффициенты разложения являются как раз матричными элементами $\int \psi_i^* \varphi_j d\tau$.

В соответствии с этим мы будем рассматривать их с двух точек зрения — как матричные элементы и как коэффициенты разложения — в зависимости от того, какая из них более удобна в том или ином случае.

Фундаментальная теорема

Вместо того чтобы нумеровать функции ψ_n одним индексом n , разобьем их на совокупности, которые преобразуются по неприводимым представлениям $D^{(\mu)}$ некоторой группы \mathcal{G} . Если при этом представление $D^{(\mu)}$ встречается несколько раз, как, например, для атома водорода, где все волновые функции типа $2p, 3p, 4p, \dots$ преобразуются по представлению $D^{(1)}$ группы вращений, то мы будем пользоваться индексом r , чтобы указать на r -ю систему функций, преобразующихся по представлению $D^{(\mu)}$. Различные функции в пределах такой совокупности будут отличаться нижними индексами,

например i или j . Сами функции мы будем выбирать таким образом, чтобы отдельные представления $D^{(\mu, r)}$ с различными r являлись не только эквивалентными, но и полностью тождественными. Вместо функций $Q\psi_i$ (13.3) мы начнем рассмотрение с некоторой системы функций $\varphi_j^{(\lambda)}$, преобразующихся по представлению $D^{(\lambda)}$ группы \mathfrak{G} , и разложим их по функциям ψ :

$$\varphi_j^{(\lambda)} = \sum_r \sum_{\mu} \sum_i M_{ij}^{(\mu, r)} \psi_i^{(\mu, r)}. \quad (13.4)$$

Все величины M являются здесь матричными элементами

$$M_{ij}^{(\mu, r)} = \int \psi_i^{(\mu, r)*} \varphi_j^{(\lambda)} d\tau. \quad (13.5)$$

Но правая часть уравнения (13.4) должна преобразовываться точно так же, как и левая часть, а это означает, что в правую часть (13.4) могут входить только такие функции $\psi_i^{(\mu, r)}$, которые преобразуются по той же j -й строке того же неприводимого представления $D^{(\lambda)}$, по которой преобразуется и само $\varphi_j^{(\lambda)}$. Таким образом, (13.4) сводится к

$$\boxed{\varphi_j^{(\lambda)} = \sum_r a_{\lambda r} \psi_j^{(\lambda, r)}}. \quad (13.6)$$

Этот результат в сущности настолько хорошо известен и привычен в других случаях (например, при разложении в ряд Фурье четная функция может быть разложена только по косинусам и не содержит синусоидальных членов), что мы им неявно уже пользовались в (10.13) и в других случаях. Этот результат можно переформулировать для величин $M_{ij}^{(\mu, r)}$, и мы будем ссылаться на него как на *фундаментальную теорему* настоящего параграфа.

IA. Если $\mu \neq \lambda$, то $M_{ij}^{(\mu, r)} = 0$. Другими словами, функции, которые не преобразуются по $D^{(\lambda)}$, не могут внести никакого вклада в (13.4).

IB. Если $\mu = \lambda$, то $M_{ij}^{(\lambda, r)} = a_{\lambda r} \delta_{ij}$, т. е. в пределах одной совокупности функций $\psi_i^{(\lambda, r)}$ матрица M_{ij} равна единичной матрице, умноженной на $a_{\lambda r}$.

Доказательство. До сих пор мы пользовались лишь наводящими соображениями. Строгое же доказательство теоремы выглядит следующим образом. Если T — какое-либо преобразование группы \mathfrak{G} , то $T\varphi_j^{(\lambda)}$ может быть записано в двух формах:

$$T\varphi_j^{(\lambda)} = \sum_{\mu, r} \sum_{ik} M_{ij}^{(\mu, r)} D_{ki}^{(\mu)}(T) \psi_k^{(\mu, r)},$$

$$T\varphi_j^{(\lambda)} = \sum_i D_{ij}^{(\lambda)}(T) \varphi_i^{(\lambda)} = \sum_{\mu, r} \sum_{ik} D_{ij}^{(\lambda)}(T) M_{ki}^{(\mu, r)} \psi_k^{(\mu, r)}.$$

Сравнивая эти два выражения, мы видим, что матрица $M_{ij}^{(\mu,r)}$ для каждого μ, r удовлетворяет условию леммы Шура (см. приложение Г), из которого немедленно следуют результаты IA и IB, что и требовалось доказать.

В большинстве приложений потребуются два обобщения теоремы. Предположим, что вместо $\varphi_j^{(\lambda)}$ в (13.4) и (13.6) мы имеем линейную комбинацию

$$\Phi_j^{(\lambda)} = \sum_i P_{ij} \varphi_i^{(\lambda)},$$

которая не преобразуется стандартным образом как $\varphi_i^{(\lambda)}$ и $\psi_i^{(\lambda,r)}$. Из (13.4) и (13.6) имеем

$$\Phi_j^{(\lambda)} = \sum_r \sum_{\mu} \sum_i M_{ij}^{(\mu,r)} \psi_i^{(\mu,r)} = \sum_r \sum_i a_{\lambda,r} P_{ij} \psi_i^{(\lambda,r)},$$

т. е.

$$M_{ij}^{(\mu,r)} = \delta_{\lambda\mu} a_{\lambda,r} P_{ij}.$$

Таким образом, матричные элементы однозначно определяются величинами P_{ij} , за исключением множителя $a_{\lambda,r} \delta_{\lambda\mu}$, который одинаков для каждой совокупности функций ψ . Совокупностью функций мы называем функции $\psi_i^{(\mu,r)}$, $i = 1, 2, \dots$, образующие базис неприводимого представления $D^{(\mu)}$. Более того, величины P_{ij} определяют трансформационные свойства функции $\Phi_j^{(\lambda)}$, что следует непосредственно из (5.15). И наоборот, трансформационные свойства однозначно определяют коэффициенты P_{ij} , что можно легко показать методом задачи Г.2. Символически это можно изобразить следующим образом:

Трансформационные свойства $\Phi_j^{(\lambda)}$ $\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{Трансформационные} \\ \text{свойства } \Phi_j^{(\lambda)} \end{matrix}} \right\} \rightarrow P_{ij} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Матричные элементы } M_{ij}^{(\mu,r)}, \text{ за} \\ \text{исключением постоянного множи-} \\ \text{теля.} \end{array} \right.$

Точно так же, если используемые функции ψ не преобразуются стандартным образом, то мы можем учесть это обстоятельство аналогичным способом. Это дает первое обобщение фундаментальной теоремы:

ПА. Если $\Phi_j^{(\lambda)}$ и $\psi_i^{(\mu,r)}$ не преобразуются стандартным образом, а как-либо иначе, то утверждение IA по-прежнему применимо к этому случаю.

ПБ. Величины $M_{ij}^{(\mu,r)}$, за исключением постоянного множителя $a_{\lambda,r}$, также полностью определяются, поскольку их зависимость от i и j следует из трансформационных свойств $\Phi_j^{(\lambda)}$ и $\psi_i^{(\mu,r)}$.

Дальнейшее обобщение получается, если взять линейные комбинации

$$\Phi_j = \sum_i \sum_{\mu} P_{i\mu} \varphi_i^{(\mu)}$$

функций φ из различных неприводимых представлений. Они снова могут быть разложены по функциям ψ :

$$\Phi_j = \sum_r \sum_{\mu} \sum_i M_{ij}^{(\mu,r)} \psi_i^{(\mu,r)}. \quad (13.7)$$

Используя подстановку (13.6) и проводя аналогичные рассуждения, можно легко заключить, что

III А. Если функции Φ_j в левой части (13.7) преобразуются по приводимому представлению $D^{(\alpha)} + D^{(\beta)} + \dots + D^{(\epsilon)}$, то $M_{ij}^{(\mu,r)} = 0$ при условии, что $D^{(\mu)}$ не совпадает ни с одним из представлений $D^{(\alpha)}$, $D^{(\beta)}$, ..., $D^{(\epsilon)}$.

III Б. Если $D^{(\mu)}$ совпадает с одним из представлений $D^{(\alpha)}$, $D^{(\beta)}$, ..., $D^{(\epsilon)}$, которые все различны, то матричные элементы $M_{ij}^{(\mu,r)}$, за исключением постоянного множителя $a_{\mu,r}$, полностью определяются, поскольку их зависимость от i и j следует из трансформационных свойств функций Φ и ψ . Если не все $D^{(\alpha)}$, $D^{(\beta)}$, ..., $D^{(\epsilon)}$ различны и $D^{(\mu)}$ встречается среди них n раз, то $M_{ij}^{(\mu,r)}$ содержат n произвольных констант $a_{\mu,r}$, $a'_{\mu,r}$, $a''_{\mu,r}$, ...

Последний результат обусловлен тем, что линейные комбинации Φ_j содержат члены из n совокупностей функций $\varphi_i^{(\mu)}$, $\varphi'_i^{(\mu)}$, $\varphi''_i^{(\mu)}$, ... так что, согласно (13.6), матричные элементы содержат n констант $a_{\mu,r}$, $a'_{\mu,r}$, $a''_{\mu,r}$, ... Когда мы говорим, что эти константы являются „произвольными“, мы имеем в виду, что они не определяются одними свойствами симметрии, но могут зависеть от конкретного вида рассматриваемых функций.

Как указано в начале этого параграфа, наиболее обычное применение этих теорем заключается в установлении правил отбора для матричных элементов

$$M_{ij} = \int \psi_i^{(\lambda)*} Q_k^{(\mu)} \psi_j^{(\nu)} d\tau, \quad (13.8a)$$

где $\psi_i^{(\lambda)}$, $Q_k^{(\mu)}$ и $\psi_j^{(\nu)}$ преобразуются соответственно по неприводимым представлениям $D^{(\lambda)}$, $D^{(\mu)}$ и $D^{(\nu)}$. Согласно (13.3), эти матричные элементы получаются путем разложения функции $Q_k^{(\mu)} \psi_j^{(\nu)}$, которая преобразуется по $D^{(\mu)} \times D^{(\nu)}$, по функциям $\psi_i^{(\lambda)}$. Следовательно, тео-

рема III А, III Б дает

- А. M_{ij} в (13.8а) не равно нулю, только если в $D^{(\mu)} \times D^{(\nu)}$ содержится $D^{(\lambda)}$.
- Б. Если $D^{(\lambda)}$ содержится один (или n) раз, то M_{ij} однозначно определяются свойствами симметрии ψ и Q , за исключением постоянного множителя (или n произвольных констант).

(13.8б)

Представление $D^{(\lambda)}$ в (13.8б) должно быть неприводимым, в то время как $D^{(\mu)}$ и $D^{(\nu)}$ не обязательно неприводимы.

Можно рассуждать иначе: матричные элементы (13.8а) определяются разложением всего подынтегрального выражения $\psi_i^{(\lambda)*} Q_k^{(\mu)} \psi_j^{(\nu)}$ по любой полной системе функций, первая из которых есть единичная константа, которая, конечно, всегда преобразуется по единичному представлению. Теорема III А, III Б дает тогда правило отбора:

- А. M_{ij} в (13.8а) не обращается в нуль только в том случае, если $D^{(\lambda)*} \times D^{(\mu)} \times D^{(\nu)}$ содержит единичное представление.
- Б. Если единичное представление содержится один (или n) раз, то M_{ij} однозначно определяются свойствами симметрии ψ и Q с точностью до постоянного множителя (или n произвольных констант).

(13.8в)

В последней формулировке ни одно из представлений $D^{(\lambda)}$, $D^{(\mu)}$, $D^{(\nu)}$ не должно быть обязательно неприводимым, хотя практически этот случай встречается редко. Другое доказательство приведенных выше важных результатов дано в § 14; оно основано на свойствах групповых характеров.

Правила отбора для электрических дипольных переходов

Атом может совершить переход из одного квантового состояния в другое либо спонтанным образом, испуская квант излучения, либо под воздействием внешнего излучения. Мы ограничимся рассмотрением одного типа переходов — электрических дипольных переходов, для которых вероятность спонтанного и индуцированного излучения пропорциональна квадрату модуля матричного элемента ([122], § 35):

$$\langle i | r_\alpha | j \rangle = \int \psi_i^* r_\alpha \psi_j d\tau. \quad (13.9)$$

Здесь

$$r_1 = -\sqrt{\frac{1}{2}} \sum_n (x_n + iy_n), \quad r_{-1} = \sqrt{\frac{1}{2}} \sum_n (x_n - iy_n),$$

$$r_0 = \sum_n z_n, \quad (13.10)$$

а ψ_i и ψ_j — начальное и конечное состояния. Суммирование производится по всем электронам атома. В случае излучения, линейно поляризованного в направлении z , $\alpha = 0$, а в случае круговой поляризации излучения вокруг оси z $\alpha = 1, -1$. Для эффекта Зеемана (см. задачу 13.6) поляризованные линейно и по кругу излучения принято называть соответственно π - и σ -компонентами излучения.

Теперь не представляет труда выписать правила отбора, устанавливающие, когда $\langle i | r_\alpha | j \rangle$ может быть отличным от нуля. В § 12 показано, что вырожденные собственные функции атома преобразуются по представлениям $D^{(J)}$ группы вращений. Предположим, что ψ_i и ψ_j относятся к системам функций, характеризующимся соответственно $J = J_1$ и $J = J_2$. Тогда $r_\alpha \psi_j$ преобразуется по представлению

$$D^{(1)} \times D^{(J_2)} = D^{(J_2+1)} + D^{(J_2)} + D^{(J_2-1)}, \quad \text{если } J_2 \geq 1. \quad (13.11)$$

Согласно (13.8б), $\langle i | r_\alpha | j \rangle = 0$, если $J_1 \neq J_2 + 1, J_2, J_2 - 1$. Однако если $J_2 = 0$, то $D^{(1)} \times D^{(0)} = D^{(1)}$ и поэтому допустимо только $J_1 = 1$, а переходы с $J_1 = 0$ в $J_2 = 0$ невозможны. Мы можем объединить результаты в правило отбора

$$\boxed{\Delta J = 0, \pm 1, \text{ исключая случай } 0 \rightarrow 0.} \quad (13.12)$$

Предположим теперь, что ψ_i и ψ_j в (13.9) преобразуются по представлениям с M_{J_1} и M_{J_2} группы вращений вокруг оси z . Величина r_α преобразуется по представлениям с $M = 1, 0, -1$ при $\alpha = 1, 0, -1$, а весь матричный элемент — по представлению с $M = -M_{J_1} + \alpha + M_{J_2}$. Согласно (13.8в), получаем правило отбора

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta M_J &= \pm 1 \text{ для излучения с круговой поляризацией } (\alpha = \pm 1), \\ \Delta M_J &= 0 \text{ для излучения с линейной поляризацией } (\alpha = 0). \end{aligned}} \quad (13.13)$$

Подобным образом можно показать, что $\langle i | r_\alpha | j \rangle$ отлично от нуля только в том случае, когда начальное и конечное состояния имеют противоположную четность (11.24).

Для случая рессел-саундерсовской связи (см. § 11 и 12) в § 12 мы получили приближенные собственные функции¹⁾ $\psi(L, S, J, M_J)$,

¹⁾ В дальнейшем мы не будем следовать обозначениям, принятым в § 12, где для антисимметричных волновых функций используется прописная буква Ψ . Теперь все волновые функции мы считаем антисимметричными.

которые преобразуются по представлениям $D^{(L)}$ и $D^{(S)}$ при пространственных и спиновых вращениях. Величина r_α соответствует случаю $L=1$ и $S=0$, и по аналогии с (13.12)

$$\begin{aligned} \Delta L &= 0, \pm 1, \text{ исключая случай } 0 \rightarrow 0, \\ \Delta S &= 0. \end{aligned} \quad (13.14)$$

Но так как L и S не являются точными квантовыми числами, эти правила отбора выполняются для основного вклада в матричный элемент.

Вероятности переходов

До сих пор мы использовали только часть А фундаментальной теоремы, чтобы установить, какие из матричных элементов не равны нулю. Теперь мы можем использовать часть Б и вычислить относительные вероятности различных переходов. Рассмотрим матричные элементы между двумя состояниями $\psi_i = \psi(J=2, M_2)$ и $\psi_j = \psi(J=1, M_1)$. Согласно (13.8), все матричные элементы между этими двумя состояниями определяются с точностью до общего численного множителя трансформационными свойствами $\psi(J=2, M_2)$, r_α и $\psi(J=1, M_1)$. Следовательно, для вычисления относительных величин этих матричных элементов мы можем заменить эти функции на функции $U_{M_2}^{(2)}$, u_α , v_{M_1} (9.4), которые преобразуются совершенно аналогичным образом. Согласно (9.6),

$$\begin{aligned} \int U_1^{(2)*} u_0 v_1 d\tau &= \frac{V^{1/2}}{N_2}, \\ \int U_0^{(2)*} u_0 v_1 d\tau &= 0, \\ \int U_0^{(2)*} u_0 v_0 d\tau &= \frac{V^{2/3}}{N_2} \text{ и т. д.,} \end{aligned}$$

откуда получим относительные величины всех матричных элементов для $\alpha=0$ (табл. 7). Точно так же получаются относительные величины и для $\alpha=\pm 1$. В более общем случае, когда ψ_i и ψ_j преобразуются по $D^{(J_1)}$ и $D^{(J_2)}$, матричные элементы $\langle J_1 M_{J_1} | r_\alpha | J_2 M_{J_2} \rangle$ между данной парой состояний пропорциональны коэффициентам Вигнера:

$$\langle J_1 M_{J_1} | r_\alpha | J_2 M_{J_2} \rangle \sim (1 J_2 \alpha M_{J_2} | J_1 M_{J_1}), \quad (13.15)$$

что можно получить из (9.8) совершенно аналогичным образом.

Таблица 7

Относительные величины
 $\langle J=2, M_2 | r_0 | J=1, M_1 \rangle$

$M_1 \backslash M_2$	2	1	0	-1	-2
1	0	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	0	0
0	0	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	0
-1	0	0	0	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	0

Хотя соотношение (13.15) полностью определяет относительные величины матричных элементов, в целях иллюстрации применения фундаментальной теоремы мы вычислим их другим способом для переходов типа $\Delta J=0$ (13.12). Пусть ψ_i и ψ_j — две системы функций ψ_{M_1} и ψ_{M_2} , относящиеся к различным уровням энергии, но обе преобразующиеся по $D^{(J)}$. В § 11 показано, что, согласно (11.18), операторы бесконечно малых поворотов I_x, I_y, I_z преобразуются при вращениях как x, y, z . Из (8.21) следует, что операторы I_α , где

$$I_1 = -(I_x + iI_y), \quad I_0 = \sqrt{2}I_z, \quad I_{-1} = I_x - iI_y, \quad (13.16)$$

преобразуются подобно r_α (13.10). Следовательно, для вычисления матричных элементов мы можем заменить $\psi_{M_1}, r_\alpha, \psi_{M_2}$ на $\varphi_{M_1}, I_\alpha, \varphi_{M_2}$. Полагая

$$|\langle JM_1 | r_\alpha | JM_2 \rangle|^2 \sim \left| \int \varphi_{M_1}^* I_\alpha \varphi_{M_2} d\tau \right|^2$$

и пользуясь (8.18), получаем относительные вероятности переходов:

$$\alpha = 1, \quad M+1 \rightarrow M, \quad \text{относительная вероятность} = \\ = J(J+1) - M(M+1);$$

$$\alpha = 0, \quad M \rightarrow M, \quad \text{относительная вероятность} = 2M^2;$$

$$\alpha = -1, \quad M-1 \rightarrow M, \quad \text{относительная вероятность} = \\ = J(J+1) - M(M-1).$$

Теория возмущений

Пусть, так же как в § 6, гамильтониан $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_p$ состоит из главной или невозмущенной части \mathcal{H}_0 и малого возмущения \mathcal{H}_p . Если все уровни энергии E_{0r} гамильтониана \mathcal{H}_0 невырождены, то уровни

энергии \mathcal{H} равны ([122], § 25)

$$E_r = E_{0r} + \langle r | \mathcal{H}_p | r \rangle + \sum_{s \neq r} \frac{\langle r | \mathcal{H}_p | s \rangle \langle s | \mathcal{H}_p | r \rangle}{E_{0r} - E_{0s}} + \dots \quad (13.17)$$

Здесь мы пользуемся обозначениями Дирака (13.9); $\langle r | \mathcal{H}_p | s \rangle$ — матричный элемент \mathcal{H}_p , вычисленный по собственным функциям ψ_r и ψ_s оператора \mathcal{H}_0 . Три этих члена дают энергию соответственно в нулевом, первом и втором приближениях теории возмущений.

В книге Шиффа [122] показано, что если, как обычно и бывает, невозмущенные уровни энергии вырождены, то формула (13.17) становится неприменимой и теория возмущений на первый взгляд весьма усложняется, так как энергетические знаменатели в (13.17) обращаются в нуль. Чтобы избежать этого, необходимо выбрать такие линейные комбинации φ_r , φ_s собственных функций ψ гамильтониана \mathcal{H}_0 , которые удовлетворяют условию

$$\int \varphi_r^* \mathcal{H}_p \varphi_s d\tau = 0, \text{ когда } E_{0r} = E_{0s}. \quad (13.18)$$

Тогда формула (13.17) снова становится применимой, если матричные элементы вычисляются по новым функциям φ_r . К счастью, теория групп и фундаментальная теорема могут существенно помочь в выборе таких собственных функций гамильтониана \mathcal{H}_0 , которые удовлетворяют условию (13.18). Пусть \mathfrak{G} — группа всех преобразований симметрии гамильтониана \mathcal{H} . Тогда \mathcal{H}_p есть инвариант преобразований группы \mathfrak{G} и $\mathcal{H}_p \psi_s$ преобразуется точно так же, как ψ_s . Следовательно, если мы выберем функции ψ так, чтобы они преобразовывались по неприводимым представлениям группы \mathfrak{G} , и воспользуемся индексами μ , s , i и т. д., использованными в (13.4), то вследствие IA и IB можем написать

$$\langle \lambda r i | \mathcal{H}_p | \mu s j \rangle = \delta_{\lambda\mu} \delta_{ij} a_{rs}. \quad (13.19)$$

Таким образом, условие (13.18) автоматически выполняется, за исключением тех случаев, когда неприводимые составляющие $D^{(\lambda)}$ встречаются более одного раза в векторном пространстве одного из вырожденных уровней энергии гамильтониана \mathcal{H}_0 . Последнее наблюдается не часто, и в таких случаях не остается другого выбора, как решать секулярное уравнение n -го порядка, где n показывает, сколько раз представление $D^{(\lambda)}$ встречается в пространстве функций данного невозмущенного уровня. Следовательно, правильные значения уровней энергии обычно можно получить, применяя теорию возмущений для невырожденных состояний (13.17) к каждой совокупности состояний $\psi_i^{(\lambda r)}$ с теми же самыми значениями λ и i .

Относительные расщепления, обусловленные спин-орбитальной связью

Вычислим теперь в первом приближении энергии расщепления уровней, рассматривая спин-орбитальную связь \mathcal{H}_{LS} (11.8) как возмущение по отношению к вырожденным состояниям, соответствующим одному терму. Собственные функции терма могут быть разбиты на совокупности в соответствии либо с квантовыми числами L, S, M_L, M_S , либо с L, S, J, M_J , где L и S одни и те же для всего терма, а остальные числа нумеруют различные совокупности. В настоящем случае мы будем пользоваться первым из этих способов. Но при пространственных и спиновых вращениях моменты l_{ix} и L_x преобразуются совершенно одинаково (они инвариантны относительно спиновых вращений). Следовательно, из (13.8) вытекает, что в пределах состояний одного терма матричные элементы l_{ix} и L_x пропорциональны:

$$\langle LSM_L M_S | l_{ix} | LSM'_L M'_S \rangle \sim \langle LSM_L M_S | L_x | LSM'_L M'_S \rangle.$$

По той же причине пропорциональны матричные элементы операторов $[r_i v_j]_x$ и L_x, s_{kx} и S_x , а также $([r_i v_j] \cdot s_k)$ и $(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$. Таким образом, в пределах векторного пространства одного терма весь оператор \mathcal{H}_{LS} может быть записан в виде

$$\mathcal{H}_{LS} = \zeta(LS)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}), \quad (13.20)$$

где ζ — постоянная. Так как $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, то выражение (13.20) может быть также записано в виде

$$\mathcal{H}_{LS} = \frac{1}{2} \zeta(LS)(J^2 - L^2 - S^2). \quad (13.21)$$

Чтобы воспользоваться выражением (13.21) в качестве возмущения, мы должны выделить собственные функции терма $\psi(LSJM_J)$, которые преобразуются при вращениях по представлению $D^{(J)}$, так чтобы выполнялось условие (13.18). Тогда, используя (13.17) и (8.35), получаем

$$E(LSJM_J) = E_0 + \frac{1}{2} \zeta(LS)[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)], \quad (13.22)$$

где E_0 — энергия терма без учета спин-орбитальной связи.

Абсолютные величины спин-орбитальных расщеплений

Фундаментальная теорема дает возможность установить лишь *относительные* величины всех матричных элементов между двумя

векторными пространствами. Например, в случае спин-орбитальной связи для вычисления *абсолютной* величины расщепления (13.22) необходимо определить величину $\zeta(LS)$. Хотя в этой задаче не применяется теория групп, мы рассмотрим в качестве примера вычисление величины $\zeta(LS)$, поскольку она часто встречается в приложениях теории. В принципе здесь не возникает трудности. В § 12 показано, как из одноэлектронных волновых функций φ_i с помощью коэффициентов Вигнера можно построить волновые функции $\psi(LSJM_J)$ (пренебрегая взаимодействием конфигураций и термов). Тогда для определения $\zeta(LS)$ нужно было бы вычислить энергию одного такого состояния в каждом терме. Практически такие функции весьма сложны, и проще поступить несколько иначе. Вычислим *любой* матричный элемент или *сумму матричных элементов* двумя способами — исходя из (13.20) и с помощью исходного гамильтониана (11.21)

$$\mathcal{H}'_{\text{спин.}} = \sum \xi(r_i)(\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i),$$

а затем приравняем оба результата. Это дает несколько совместных уравнений, которым удовлетворяет искомая величина [в нашем случае величина $\zeta(LS)$].

Для удобства применения этого метода представим (13.20) в виде

$$\mathcal{H}_{LS} = \zeta(LS)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) = \zeta(LS) \left(\frac{1}{2} L_+ S_- + \frac{1}{2} L_- S_+ + L_z S_z \right). \quad (13.23)$$

Вычислим диагональные матричные элементы¹⁾ оператора \mathcal{H}_{LS} по функциям $\psi(LSM_L M_S)$. Действие оператора $L_- S_+$ на ψ , согласно (8.18), дает волновую функцию с $M'_S = M_S + 1$, $M'_L = M_L - 1$, которая ортогональна $\psi(LSM_L M_S)$. Следовательно, только последний член в (13.23) дает вклад в диагональный матричный элемент, и

$$\langle LSM_L M_S | \mathcal{H}_{LS} | LSM_L M_S \rangle = \zeta(LS) M_L M_S. \quad (13.24)$$

Подобным образом, используя (11.21), (12.2) и (12.3), получаем матричный элемент по однодетерминантным волновым функциям:

$$\langle n_i l_i m_{li} m_{si} | \mathcal{H}_{LS} | n_i l_i m_{li} m_{si} \rangle = \sum_i \zeta_{n_i l_i m_{li} m_{si}}, \quad (13.25)$$

$$\zeta_{n_i l_i} = 4\pi \int_0^\infty f_{n_i l_i}(r) \xi_i(r) f_{n_i l_i}(r) r^2 dr. \quad (13.26)$$

Здесь f — радиальная часть одноэлектронной орбиты, которая входит в (10.6), и (13.26) может быть вычислено, если известны реше-

¹⁾ Диагональным называется матричный элемент $\int \psi_i^* Q \psi_j d\tau$, если $\psi_i = \psi_j$.

ния уравнений Хартри -- Фока. Из (13.25) видно, что замкнутые электронные оболочки не дают вклада в матричные элементы оператора \mathcal{H}_{LS} .

Рассмотрим теперь конкретную конфигурацию $2p3p$. Она дает термы 3D , 3P , 1D , 1P , 3S , 1S , которые могут быть найдены по аналогии с термами, приведенными в табл. 5. В обозначениях табл. 5 волновая функция $\psi(L=2, S=1, M_L=2, M_S=1)$ терма 3D состоит из одного детерминанта $(2\ 1\ 1\ +)$ $(3\ 1\ 1\ +)$. Таким образом, из (13.24), (13.25) получаем

$$2\zeta({}^3D) = \frac{1}{2}\zeta_{2p} + \frac{1}{2}\zeta_{3p}. \quad (13.27)$$

Поскольку мы не можем непосредственно получить другие $\zeta(LS)$, необходимо воспользоваться теоремой, называемой правилом сумм. Пусть ψ_i , $i=1, \dots, n$ — система волновых функций и $\varphi_\alpha = \sum C_{i\alpha} \psi_i$ — n взаимно ортогональных линейных комбинаций. Пусть, далее, M_{ij} , $M'_{\alpha\beta}$ — матричные элементы любого оператора, вычисленные соответственно по ψ_i и φ_α . Тогда в матричных обозначениях $M' = \tilde{C}^* M C$. Если ψ_i и φ_α нормированы, т. е. $\int \psi_i^* \psi_i d\tau = \int \varphi_\alpha^* \varphi_\alpha d\tau = 1$, то $\tilde{C}^* C = E$ и C унитарно. Пользуясь результатом задачи А.7, получаем, что сумма диагональных матричных элементов $M'_{\alpha\alpha}$ равна сумме M_{ii} .

В нашем случае две волновые функции с $M_L=1$, $M_S=1$, соответствующие термам 3D и 3P , являются линейными комбинациями детерминантов $(2\ 1\ 1\ +)$ $(3\ 1\ 0\ +)$ и $(2\ 1\ 0\ +)$ $(3\ 1\ 1\ +)$. Поэтому, вычисляя диагональные матричные элементы (13.24) и (13.25) и пользуясь правилом сумм, получаем

$$\zeta({}^3D) + \zeta({}^3P) = \frac{1}{2}\zeta_{2p} + \frac{1}{2}\zeta_{3p}. \quad (13.28)$$

Аналогично можно получить уравнения для всех $\zeta(LS)$. В частности, из (13.27) и (13.28) имеем

$$\zeta({}^3D) = \zeta({}^3P) = \frac{1}{4}\zeta_{2p} + \frac{1}{4}\zeta_{3p}.$$

Таким образом, из (13.22) следует, что расщепление уровней 3D в $\frac{5}{3}$ раза больше, чем уровней 3P , — результат, который легко проверить экспериментально.

Резюме

Установлена фундаментальная теорема, которая по существу утверждает следующее. Если некоторая функция φ_i разлагается по полной системе функций ψ_j и если эта система разбивается на сово-

купности, преобразующиеся по неприводимым представлениям некоторой группы, то каждый из членов разложения должен преобразовываться полностью аналогично разлагаемой функции φ_i . Коэффициенты разложения представляют собой матричные элементы, и, следовательно, многие из них равны нулю. Правила отбора указывают, какие из матричных элементов не равны нулю. Относительные величины последних также могут быть вычислены. Эти результаты применимы к электрическим дипольным переходам, к теории возмущений вырожденных состояний и к вычислению расщеплений, обусловленных спин-орбитальной связью. Абсолютные величины матричных элементов могут быть определены только путем непосредственного вычисления одного из матричных элементов или суммы некоторых из этих элементов.

Задачи

13.1. Дополнить табл. 7 для r_1 и r_{-1} . Убедиться таким путем, что полная интенсивность излучения во всех направлениях одинакова для всех переходов с одними и теми же начальными уровнями $J=2$, M_2 . Доказать этот результат в общем виде для переходов из $2J+1$ различных состояний одного уровня. Этот результат не является неожиданным, так как состояния с различными M_J отличаются лишь *ориентацией* момента количества движения, от которой полная интенсивность зависит не должна.

13.2. В выражениях (13.9), (13.10) $-e \sum x_n$, $-e \sum y_n$, $-e \sum z_n$ — оператор компонент электрического дипольного момента. Чтобы получить вероятности магнитных дипольных переходов, необходимо заменить этот оператор на оператор полного магнитного момента $(-e/2mc)(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$. Определить правила отбора для магнитных дипольных переходов, а также для электрических квадрупольных переходов ([122], § 35, 39; [31]).

13.3. Показать, что если мы наложим электрическое или магнитное поле, чтобы вызвать расщепление уровней терма, то между уровнями одного терма или даже одной конфигурации не могут происходить электрические дипольные переходы, в то время как магнитные переходы могут происходить. В парамагнитном резонансе на сверхвысоких частотах кванты энергии настолько малы, что мы всегда имеем дело с переходами в пределах одного терма. Поэтому, чтобы индуцировать магнитные дипольные переходы, образец помещают в объемном резонаторе там, где магнитное высокочастотное поле $\mathbf{H}_{в.ч.}$ имеет максимальную величину.

13.4. Показать, что все электрические и магнитные мультипольные переходы между уровнями с $J=0$ запрещены.

13.5. Выписать гамильтониан для атома (не водорода), помещенного в однородное электрическое поле. Показать, что оно не приводит к расщеплению уровней в первом приближении теории возмущений ([122], § 25).

13.6. Показать, что линейный по полю член гамильтониана атома, находящегося в магнитном поле H , направленном вдоль оси z , может быть записан в виде $\beta H(I_z \text{ орб.} + 2I_z \text{ спин.})$, где $\beta = eh/2mc$ — магнетон Бора. Показать, что для векторного пространства собственных функций одного уровня этот член эквивалентен $(1 + \alpha)\beta H I_z$. Для вычисления α в случае резесса-саундерсовской связи воспользоваться соотношением $L^2 = (J - S)^2 = J^2 + S^2 - J \cdot S - S \cdot J$. Определить отсюда энергетические уровни для слабых полей и выразить их в обычной форме $E_0 + g_L \beta H M_J$, где g_L — фактор расщепления Ланде

$$g_L = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Это расщепление носит название аномального эффекта Зеемана ([123], § 39).

13.7. Используя оператор возмущения задачи 13.6, вычислить энергетические уровни атома в сильном поле H , при котором энергия взаимодействия с полем намного больше, чем расщепление, обусловленное спин-орбитальной связью, но мала по сравнению с расстоянием между термами (эффект Пашена — Бака [122], § 39). Изобразить схему изменения уровней терма 2P , когда поле уменьшается до нуля.

13.8. Как зависят от направления интенсивности излучения π - и σ -компонент дипольных переходов ([122], § 35). Вычислить относительные интенсивности всех возможных зеемановских π - и σ -компонент (в слабом магнитном поле вдоль оси z) для переходов между состояниями ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$. Пользуясь значениями g -фактора, вычисленными в задаче 13.6, определить расстояния между уровнями и начертить соответствующую схему уровней; изобразить схему спектра, который должна давать линия ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ при наблюдении в направлении оси z и в направлении оси x [31].

13.9. Центр тяжести системы уровней определяется как их средняя энергия, взвешенная в соответствии с вырождением каждого уровня. Пользуясь (13.24) и правилом сумм, показать, что центр тяжести уровней J одного терма равен энергии E_0 нерасщепленного терма в (13.22).

13.10. Вычислить все величины $\zeta(LS)$ для конфигурации $2p3p$.

13.11. Рассмотреть конфигурацию $(nd)^2$:

1) Определить все возможные термы этой конфигурации.

2) Выразить энергии всех возможных термов через стандартные радиальные интегралы $F_0(nd^2)$, $F_2(nd^2)$, $F_4(nd^2)$ [31]. Найти условие, которому должны удовлетворять эти интегралы, для того чтобы выполнялось правило Гунда.

3) Выразить через ζ_{nd} параметр спин-орбитальной связи $\zeta(LS)$ для всех термов.

4) Образовать из простых детерминантов собственные функции состояний с $M_L=3$, $M_S=0$, относящихся к термам 1G и 3F . Выразить также в виде линейных комбинаций детерминантов волновых функций собственные функции с $M_J=3$ для $J=3$ и $J=4$, воспользовавшись для этой цели таблицами коэффициентов Вигнера (см. приложение И).

13.12. Атом в состоянии, преобразующемся по $D^{(J)}$, находится внутри кристалла под воздействием электрического поля, создаваемого окружающими ионами. Показать, что центр тяжести $2J+1$ уровней в первом приближении не смещается, если потенциал кристаллического поля V не содержит постоянного члена. Указание: показать, что $\sum \psi_M^* \psi_M$ преобразуется по представлению $D^{(0)}$; разложить V по сферическим функциям и показать, что $\int V \sum \psi_M^* \psi_M d\tau = 0$.

13.13. Пусть $D^{(\lambda)}$ и $D^{(\nu)}$ — два неприводимых представления. Полагая в (13.8) $Q=1$ и сравнивая (13.8б) и (13.8в), доказать, что $D^{(\lambda)*} \times D^{(\nu)}$ содержит единичное представление тогда и только тогда, когда $D^{(\lambda)} = D^{(\nu)}$.

13.14. Проверить непосредственно, что (13.8б) и (13.8в) дают один и тот же результат для правил отбора (13.12).

ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КОНЕЧНЫХ ГРУПП

В предыдущих двух главах мы развили и проиллюстрировали применение теории групп в квантовой механике. В остальных главах мы применим эти методы к избранным проблемам из различных областей физики. Настоящая глава посвящена развитию математических аспектов представлений групп. При первом чтении необходимо прочесть только стр. 130 — 135 и просмотреть стр. 143 — 150.

§ 14. ХАРАКТЕРЫ ГРУПП

Прежде чем использовать теорию групп в квантовой механике, необходимо иметь систематические методы, применимые к произвольной группе, для:

- 1) классификации и описания неприводимых представлений;
- 2) разложения данного представления на неприводимые составляющие;
- 3) вывода всех различных неприводимых представлений.

Мы не будем очень подробно касаться последнего пункта, исключая только указание на то, как производится такой вывод, поскольку почти для всех простых групп составлены таблицы неприводимых представлений или по крайней мере такие представления можно вывести, исходя из аналогичных таблиц для родственных групп. Сложные группы обычно рассматриваются специальными методами; например, группа вращений (см. § 8), группа перестановок [144] и группа Лоренца (см. § 31).

Для достижения указанных выше трех целей в случае группы вращений в § 8 и 9 описан метод, использующий операторы бесконечно малого вращения. Этот метод в общих чертах можно в той или иной степени распространить на непрерывные группы, но заведомо не на группы с конечным числом элементов, поскольку в этом случае нельзя определить бесконечно малые преобразования. Поэтому мы изложим новый метод — метод характеров групп, который особенно удобен для конечных групп, но который можно также распространить на непрерывные группы [144].

Классы

Рассмотрим снова точечную группу 32 элементов E, A, B, K, L, M , определенную в (4.1) или (4.13). Из таблицы умножения этой группы (см. табл. 1) имеем

$$\begin{array}{ll} KAK^{-1} = B, & KBK^{-1} = A, \\ LAL^{-1} = B, & LBL^{-1} = A, \\ MAM^{-1} = B, & MBM^{-1} = A, \\ BAB^{-1} = A, & BBV^{-1} = B, \\ AAA^{-1} = A, & ABA^{-1} = B, \\ EAE^{-1} = A, & EBE^{-1} = B. \end{array}$$

Мы видим, что SAS^{-1} и SBS^{-1} равны A или B для каждого элемента группы S . Говорят, что A и B образуют класс. Определение: *классом является такой набор элементов группы, что если T есть один из элементов класса, то STS^{-1} также принадлежит к этому классу для всех элементов S группы.* Изложенным выше способом легко проверить путем прямого умножения, что в группе 32 имеются три класса: (E) , (A, B) и (K, L, M) . В общем случае, чтобы рассортировать элементы конечной группы на классы, следует начать с одного элемента T_1 и образовать все произведения ST_1S^{-1} . Это дает набор элементов T_1, T_2, \dots, T_i . Затем нужно образовать произведения $ST_2S^{-1}, \dots, ST_iS^{-1}$, что, вообще говоря, дает те же элементы T_1, T_2, \dots, T_i и возможно несколько новых элементов T_{i+1}, \dots . Если не появляются новые элементы, то T_1, T_2, \dots, T_i образуют класс; если появляются новые элементы T_{i+1}, \dots , то мы повторяем весь процесс до тех пор, пока не найдем замкнутый класс. Ясно, что в процессе образования классов в конце не может остаться некоторый элемент, не входящий в какой-либо класс. В самом деле, пусть T будет таким элементом. Тогда или все произведения STS^{-1} равны T — в этом случае T сам по себе образует класс, — или одно из произведений, скажем $S_1TS_1^{-1}$, равно некоторому другому элементу, например R . В последнем случае имеем

$$(S_1^{-1})R(S_1^{-1})^{-1} = T,$$

и, поскольку S_1^{-1} есть некоторый элемент группы, то это уравнение показывает, что T уже должно быть включено в класс R на одном из предыдущих этапов расчета. Таким образом, все элементы группы можно разделить на классы, при этом каждый элемент принадлежит одному из классов.

Характеры

Пусть $D_{ij}(T)$ — любое представление преобразования T группы. Сумма диагональных матричных элементов $D_{ij}(T)$ называется характером χ преобразования T в этом представлении:

$$\chi(T) = \sum_i D_{ii}(T). \quad (14.1)$$

Если S — любая матрица, то, используя условие суммирования, по повторяющимся индексам, получаем

$$\begin{aligned} [SD(T)S^{-1}]_{ii} &= S_{ij}D_{jk}(T)S_{ki}^{-1} = S_{ki}^{-1}S_{ij}D_{jk}(T) = \\ &= \delta_{kj}D_{jk}(T) = \chi(T). \end{aligned}$$

Отсюда мы делаем два вывода: 1) *характеры всех элементов одного класса одинаковы* и 2) *характеры эквивалентных представлений одинаковы* [последнее следует из определения эквивалентности (5.15)]. Ниже мы докажем обратное утверждение, а именно, что два представления, имеющие одинаковый набор характеров, эквивалентны. Здесь *набор* характеров означает характеры всех классов группы. Поэтому такой набор характеров представляет собой очень удобный способ обозначения представления. Этот способ не различает эквивалентных представлений; как отмечалось в § 5, это обычно является удобством, а не недостатком. Однако он отличает данное представление от всех неэквивалентных ему представлений. Более того, число классов, а следовательно, и число различных характеров в группе гораздо меньше, чем число элементов. В частности, таким способом легко составить таблицу неприводимых представлений группы. Например, из табл. 3 для неприводимых представлений группы 32 мы получаем характеры, приведенные в табл. 8. Такая таблица называется таблицей характеров группы, причем обычно указывается характер только одного элемента в каждом классе. Ясно, что единичный элемент E всегда образует свой собственный класс, а $\chi(E)$ есть размерность представления.

Таблица 8

Таблица характеров точечной группы 32

	E	A	K
I^1	2	-1	0
χ^A	1	1	-1
χ^B	1	1	1

Разложение представления на неприводимые составляющие

Предположим, что некоторое представление D разлагается на неприводимые составляющие $D^{(\alpha)} + D^{(\beta)} + \dots + D^{(\epsilon)}$. Тогда мы можем преобразовать D к приведенной форме преобразованием $P^{-1}DP$, и, следовательно, характеры равны

$$\begin{aligned} \chi(T) &= \chi^{(\alpha)}(T) + \chi^{(\beta)}(T) + \dots + \chi^{(\epsilon)}(T) = \\ &= \sum_{\lambda} c_{\lambda} \chi^{(\lambda)}(T). \end{aligned} \quad (14.2)$$

Здесь c_{λ} равно числу неприводимых составляющих $D^{(\lambda)}$, содержащихся в D . Таким образом, после нахождения $\chi(T)$ для каждого класса можно разложить представление на неприводимые составляющие, путем определения c_{λ} подбором из (14.2) или, если это необходимо, решая (14.2) как систему уравнений¹⁾.

Рассмотрим, например, представление группы 32 в векторном пространстве $(x^2, y^2, z^2, yz, zx, xy)$. Эти векторы не ортогональны и не нормированы, но они тем не менее образуют базис представления в этом пространстве, причем $D(A)$ дается выражением (5.20). Непосредственная проверка показывает, что характеры равны

$$\chi(E) = 6, \quad \chi(A) = 0, \quad \chi(K) = 2.$$

Следовательно, используя таблицу характеров группы (табл. 8) и решая систему уравнений (14.2), имеем

$$c_{\Gamma} = 2, \quad c_{\mathcal{A}} = 0, \quad c_{\mathcal{G}} = 2$$

и

$$D = \Gamma + \Gamma + \mathcal{G} + \mathcal{G},$$

что было найдено выше в (5.21).

Этот метод легко применить к прямому произведению представлений (см. § 9). Пусть u_i, v_j являются базисными векторами, преобразующимися по представлениям $D^{(\lambda)}$ и $D^{(\mu)}$ группы, а T — некоторое преобразование группы. Предположим, что

$$Tu_i = T_{ii}^{(\lambda)} u_i + \text{другие члены с } u_k,$$

$$Tv_j = T_{jj}^{(\mu)} v_j + \text{другие члены с } v_l.$$

Тогда

$$T(u_i v_j) = T_{ii}^{(\lambda)} T_{jj}^{(\mu)} (v_i v_j) + \text{члены с } (u_k v_l).$$

¹⁾ Ниже мы докажем, что эти уравнения фактически всегда имеют единственное решение [см. уравнение (14.18)].

Следовательно, если мы возьмем $(u_i v_j)$ в качестве n -го базисного вектора в прямом произведении пространств, то диагональный элемент $D_{nn}(T)$ матрицы $D(T)$ прямого произведения представлений $D = D^{(\lambda)} \times D^{(\mu)}$ будет равен $T_{ii}^{(\lambda)} T_{jj}^{(\mu)}$. Следовательно,

$$\chi(T) = \sum_n D_{nn}(T) = \sum_{ij} T_{ii}^{(\lambda)} T_{jj}^{(\mu)} = \chi^{(\lambda)}(T) \chi^{(\mu)}(T), \quad (14.3)$$

т. е. характеры прямого произведения представлений равны произведениям исходных характеров. Например, для произведения представлений $\Gamma \times \Gamma$ группы 32 мы получим характеры

$$\chi(E) = 4, \quad \chi(A) = 1, \quad \chi(K) = 0,$$

откуда, согласно (14.2),

$$\Gamma \times \Gamma = \Gamma + \mathcal{A} + \mathcal{J}.$$

Другое применение (14.2) состоит в определении представления группы, состоящей из конечного числа вращений, по которому преобразуется набор сферических функций. Пусть $\text{Rot}(\varphi, \xi_1)$ — оператор физического вращения вокруг оси ξ_1 в смысле § 2, а $\text{Rot}(S)$ — любой другой оператор вращения. Допустим, что $\text{Rot}(S)$ поворачивает ось ξ_2 в положение ξ_1 . Тогда

$$[\text{Rot}(S)]^{-1} \text{Rot}(\varphi, \xi_1) \text{Rot}(S) = \text{Rot}(\varphi, \xi_2),$$

так как $\text{Rot}(S)$ поворачивает ξ_2 в положение ξ_1 , затем $\text{Rot}(\varphi, \xi_1)$ производит вращение на угол φ вокруг ξ_1 , а $[\text{Rot}(S)]^{-1}$ возвращает ξ_1 обратно в первоначальное положение ξ_2 . Таким образом, все операторы вращений на данный угол φ вокруг различных осей принадлежат к одному классу полной группы вращений. Рассматривая $\text{Rot}(\varphi, z) u_m = e^{im\varphi} u_m$, получаем для характеров неприводимого представления D^j полной группы вращений выражение

$$\chi(\varphi) = \sum_{m=-j}^j \exp(im\varphi) = \frac{\sin\left(j + \frac{1}{2}\right)\varphi}{\sin \frac{1}{2}\varphi}. \quad (14.4)$$

Сферические функции Y_{lm} преобразуются по представлению $D^{(l)}$ полной группы вращений, и, следовательно, они также образуют базис представления D некоторой конечной точечной группы. Далее, матрицы D как раз равны соответствующим матрицам, построенным из $D^{(l)}$, так что характеры D определяются формулой (14.4) с $j = l$. Это представление можно теперь, согласно (14.2), разложить на не-

приводимые составляющие. Рассмотрим, например, сферические функции с $l=2$, преобразующиеся по представлению D группы 3 2. Для A и K углы φ соответственно равны -120 и 180° и

$$\chi(E) = 5, \quad \chi(A) = -1, \quad \chi(K) = 1,$$

откуда, согласно (14.2) и табл. 8,

$$D = \Gamma + \Gamma + \mathcal{J}.$$

Таким образом, если мы имеем таблицу характеров некоторой группы (такие таблицы можно найти в справочниках, например в приложении Л или М), то из (14.2) мы можем найти неприводимые составляющие любого данного представления. Следовательно, мы выполнили главную цель этого параграфа. Остальные разделы параграфа посвящены выводу некоторых других важных свойств характеров, необходимых для других приложений.

Соотношения ортогональности

Рассмотрим матрицу

$$P = \sum_T D^{(\lambda)}(T^{-1}) C D^{(\mu)}(T), \quad (14.5)$$

где $D^{(\lambda)}$, $D^{(\mu)}$ — два данных неприводимых представления группы из h элементов, C — произвольная матрица; сумма берется по всем элементам T группы. Мы имеем

$$P D^{(\mu)}(S) = D^{(\lambda)}(S) \sum_T D^{(\lambda)}(S^{-1} T^{-1}) C D^{(\mu)}(TS).$$

Здесь S — любой элемент группы, а $S^{-1} T^{-1} = (TS)^{-1}$ (см. задачу А.5). Далее, элементы TS представляют собой переопределенные элементы этой же группы, так как число их равно h , и $TS = RS$, только если $T = R$. Следовательно, суммирование по T можно заменить суммированием по TS , и мы получаем

$$P D^{(\mu)}(S) = D^{(\lambda)}(S) P.$$

Таким образом, P удовлетворяет условиям леммы Шура (см. приложение Г), и мы имеем $P = 0$, если $D^{(\lambda)}$ и $D^{(\mu)}$ являются неэквивалентными представлениями, и $P = a_c E$, если они тождественны; при этом a_c зависит от вида матрицы C . Так как матрица C произвольна, выберем все ее элементы равными нулю, кроме одного $C_{ai} = 1$. Это дает

$$\sum_T D_{\beta\alpha}^{(\lambda)}(T^{-1}) D_{ij}^{(\mu)}(T) = a_{ai} \delta_{\beta j} \delta_{\lambda\mu}, \quad (14.6)$$

где $\delta_{\lambda\mu} = 1$, если $D^{(\lambda)}$ и $D^{(\mu)}$ совпадают, и $\delta_{\lambda\mu} = 0$, если они неэквивалентны. Когда они совпадают, мы можем вычислить a_{ai} ,

полагая $\beta = j$ и суммируя по повторяющимся индексам. Таким образом,

$$\sum_T D_{\beta\alpha}^{(\lambda)}(T^{-1}) D_{i\beta}^{(\lambda)}(T) = n_\lambda a_{\alpha i} = h \delta_{\alpha i},$$

так как $D^{(\lambda)}(T^{-1}) D^{(\lambda)}(T) = E$. Здесь n_λ есть размерность $D^{(\lambda)}$. Отсюда $a_{\alpha i} = h \delta_{\alpha i} / n_\lambda$. Если предположить, что представление унитарно, то (см. задачу В.2)

$$D^{(\lambda)}(T^{-1}) = [D^{(\lambda)}(T)]^{-1} = [\tilde{D}^{(\lambda)}(T)]^*. \quad (14.7)$$

Таким образом, (14.6) принимает вид

$$\sum_T D_{\alpha\beta}^{(\lambda)*}(T) D_{ij}^{(\mu)}(T) = \frac{h}{n_\lambda} \delta_{\alpha i} \delta_{\beta j} \delta_{\lambda\mu}. \quad (14.8)$$

Это соотношение представляет собой фундаментальное соотношение ортогональности первого рода для неприводимых представлений. Полагая $i = j$, $\alpha = \beta$ и суммируя, получаем соотношение ортогональности для характеров:

$$\boxed{\sum_T \chi^{(\lambda)*}(T) \chi^{(\mu)}(T) = h \delta_{\lambda\mu}.} \quad (14.9)$$

Операторы проектирования

Рассмотрим теперь более подробно векторное пространство и разложение данного векторного пространства и соответствующего представления на неприводимые составляющие. Сначала мы можем использовать (14.9) для получения явного решения уравнений (14.2), и тем самым определить неприводимые составляющие любого представления. Умножая (14.2) на $\chi^{(\lambda)*}(T)$ и суммируя, получаем

$$\boxed{c_\lambda = \frac{1}{h} \sum_T \chi^{(\lambda)*}(T) \chi^{(\lambda)}(T).} \quad (14.10)$$

Единственность этого разложения показывает, что два представления с одинаковыми характерами распадаются на те же самые неприводимые составляющие и, следовательно, являются эквивалентными.

Пусть \mathfrak{R} — векторное пространство, преобразующееся по некоторому представлению, которое может быть разложено на неприводимые составляющие, согласно (14.10). Остается выбрать в \mathfrak{R} те векторы, которые преобразуются по различным неприводимым представлениям. Пусть $D_{ij}^{(\lambda)}(T)$ — одно из неприводимых представлений, а φ — произвольный вектор в \mathfrak{R} . Рассмотрим векторы

$$\boxed{\varphi_i^{(\lambda)} = \sum_T D_{ij}^{(\lambda)*}(T) T\varphi} \quad (14.11a)$$

для любого фиксированного значения j . Тогда из (14.11a) и (14.7) получаем соотношение

$$S\varphi_i^{(\lambda)} = \sum_T D_{ij}^{(\lambda)*}(T) ST\varphi = D_{ia}^{(\lambda)*}(S^{-1}) \sum_T D_{aj}^{(\lambda)*}(ST) ST\varphi = D_{ai}^{(\lambda)}(S) \varphi_a^{(\lambda)},$$

которое показывает, что $\varphi_i^{(\lambda)}$ являются векторами в пространстве \mathfrak{R} , преобразующимися по данному неприводимому представлению $D_{ij}^{(\lambda)}(T)$. Полагая $i = j$ в (14.11a) и суммируя, находим, что вектор

$$\boxed{\varphi_i^{(\lambda)} = \sum_T \chi^{(\lambda)*}(T) T\varphi} \quad (14.11б)$$

принадлежит к неприводимому подпространству, преобразующемуся по представлению $D^{(\lambda)}$. Это соотношение полезно в том случае, если мы знаем только характеры и не знаем конкретных матриц $D_{ij}^{(\lambda)}(T)$ или если нам не нужно знать соответствующую систему базисных векторов в этом подпространстве. В векторном анализе $(\mathbf{i} \cdot \mathbf{v})$ равно проекции вектора \mathbf{v} на \mathbf{i} , т. е. той части \mathbf{v} , которая направлена по \mathbf{i} . По аналогии операторы в (14.11) называются операторами проектирования, поскольку они выбирают из φ ту часть, которая лежит в данном подпространстве.

Матричные элементы

Мы можем дать теперь другой вывод фундаментальной теоремы § 13 о вычислении матричных элементов. Пусть $\varphi_j^{(\lambda)}$ образуют систему функций, преобразующихся по неприводимому представлению $D^{(\lambda)}$. Так как интеграл является инвариантом при преобразованиях (см. приложение В, лемма 2), то мы имеем

$$\begin{aligned} h \int \varphi_j^{(\lambda)} d\tau &= \sum_T \int T\varphi_j^{(\lambda)} d\tau = \sum_T D_{ij}^{(\lambda)}(T) \int \varphi_i^{(\lambda)} d\tau = \\ &= \left[\sum_T 1 \cdot D_{ij}^{(\lambda)}(T) \right] \int \varphi_i^{(\lambda)} d\tau. \end{aligned} \quad (14.12)$$

где по i производится суммирование, а 1 в квадратных скобках обозначает элемент $D_{\alpha\beta}(T)$ единичного представления. Поэтому благодаря соотношению ортогональности (14.8) интеграл (14.12) равен нулю, если только $D^{(\lambda)}$ не является единичным представлением, т. е. мы имеем $\int \varphi_j^{(\lambda)} d\tau = 0$. Если $D^{(\lambda)}$ есть единичное представление, то индексы i и j становятся излишними, (14.12) переходит к

$$h \int \varphi^{(\lambda)} d\tau = h \int \varphi^{(\lambda)} d\tau$$

и, вообще говоря, интеграл имеет некоторое произвольное ненулевое значение. Если мы теперь примем, что φ является некоторой функцией в векторном пространстве \mathfrak{R} , преобразующейся по неприводимому представлению D , то мы можем выразить φ через неприводимые базисные векторы \mathfrak{R} ; следовательно, $\int \varphi d\tau = 0$, если D не содержит единичного представления. Если D содержит единичное представление n раз, то $\int \varphi d\tau$ является линейной комбинацией n неопределенных интегралов. Таким образом, мы доказали специальный случай (13.8в) теоремы § 13 об оценке матричных элементов.

Рассмотрим разложение на неприводимые части представления

$$D = D^{(\lambda)*} \times D^{(\mu)},$$

где $D^{(\lambda)}$ и $D^{(\mu)}$ являются неприводимыми представлениями. Характеры D определяются формулой (14.3). Предположим, что D содержит c раз единичное представление. Характеры единичного представления все равны единице, так что, согласно (14.10),

$$c = \frac{1}{h} \sum_T 1 \times \chi^{(\lambda)*}(T) \chi^{(\mu)}(T) = \delta_{\lambda, \mu} \quad [\text{согласно (14.9)}]. \quad (14.13)$$

Другими словами, $D^{(\lambda)*} \times D^{(\mu)}$ содержит единичное представление один раз в том и только в том случае, если $D^{(\lambda)} = D^{(\mu)}$. В этом как раз и заключается результат задачи 13.13. Отсюда и из доказанной выше теоремы (13.8в) немедленно следует (13.8б), часть III теоремы § 13 и в качестве специального случая части I и II.

Регулярное представление

Регулярное представление $D^{\text{рег.}}$ группы определяется следующим образом. Сначала выписывается таблица умножения группы, в которой строки переставляются так, что все элементы E располагаются по диагонали. Это показано в табл. 9 для точечной группы 32 (4.1). Столбцы соответствуют элементам T_i , а строки — элементам T_j^{-1} . Чтобы получить матрицу $D^{\text{рег.}}(A)$, надо положить все A в этой таблице равными единице, а все другие элементы — равными нулю. Таким образом, $D_{ij}^{\text{рег.}}(A) = 1$ при $T_i T_j^{-1} = A$, т. е. если

$$AT_j = T_i = D_{ij}^{\text{рег.}}(A) T_i.$$

Таким образом, регулярное представление есть такое представление группы, в котором в качестве базисных векторов выбраны элементы этой группы. По построению, $\chi^{\text{рег.}}(E) = h$ и $\chi^{\text{рег.}}(T) = 0$ для $T \neq E$. Мы можем разложить $D^{\text{рег.}}$ на неприводимые составляющие. Тогда, применяя (14.10), находим $c_\lambda = n_\lambda$, т. е. каждое неприводимое пред-

ставление $D^{(\lambda)}$ содержится в регулярном представлении n_λ раз, где n_λ — размерность $D^{(\lambda)}$. Подсчитывая полное число базисных векторов, получаем соотношение

$$\sum_{\lambda} n_{\lambda}^2 = h. \quad (14.14)$$

Пусть $Y_i^{(\lambda r)}$ при $i = 1, 2, \dots$ обозначают r -ю систему базисных векторов, преобразующихся по представлению $D^{(\lambda)}$.

Построим теперь все преобразования P , которые коммутируют с каждым элементом группы и которые являются линейными комбинациями элементов группы. Благодаря последнему условию P преобразует каждое векторное пространство $Y_i^{(\lambda r)}$, $i = 1, 2, \dots$, само в себя. Следовательно, P по отношению к $Y_i^{(\lambda r)}$ представляется матрицей в приведенной форме. Так как мы, кроме того, требуем, чтобы преобразование P коммутировало со всеми элементами группы, то эта матрица, согласно лемме Шура (см. приложение Г), должна иметь диагональную форму $\{a_{\lambda 1}E, a_{\lambda 2}E, \dots, a_{\mu 1}E, a_{\mu 2}E, \dots\}$, где E — единичные матрицы, расположенные по диагонали. Более того, она должна сохранить эту форму, если мы выберем новые базисные векторы $Y_i^{(\lambda r)} \pm Y_i^{(\lambda s)}$, откуда $a_{\lambda r} = a_{\lambda s} = a_\lambda$. Таким образом, мы можем записать P в виде

$$P = \sum_{\lambda} a_{\lambda} E_{\lambda}, \quad (14.15a)$$

где E_{λ} — такие операторы, что $E_{\lambda} Y_i^{(\lambda r)} = Y_i^{(\lambda r)}$, $E_{\lambda} Y_i^{(\mu r)} = 0$, а a_{λ} — произвольные постоянные; E_{λ} является единичным оператором внутри

Таблица 9

Построение регулярного представления

	E	A	B	K	L	M	$= T_i$ (применяется вторым)
$E^{-1} = E$	E	A					
$A^{-1} = B$		E	A				
$B^{-1} = A$	A		E				
$K^{-1} = K$				E		A	
$L^{-1} = L$				A	E		
$M^{-1} = M$					A	E	
$= T_j^{-1}$ (применяется первым)							

всех подпространств, преобразующихся по $D^{(\lambda)}$. Но мы можем построить P другим способом. Так как оператор P коммутирует с любым элементом S группы, то он должен содержать элементы T и STS^{-1} одинаковое число раз. Следовательно, P может быть представлено в виде

$$P = \sum_k b_k M_k, \quad (14.156)$$

где M_k — сумма всех элементов k -го класса. Таким образом, P можно рассматривать как вектор в пространстве с базисными векторами E_λ или M_k . В любом случае размерность этого пространства должна быть одинаковой, откуда, сравнивая (14.15а) и (14.156), имеем

Число неприводимых представлений равно числу классов.

(14.16)

Пусть число элементов в k -м классе равно h_k . Тогда соотношение (14.9) можно записать в виде

$$\sum_k \left(\frac{h_k}{h}\right)^{1/2} \chi_k^{(\lambda)*} \left(\frac{h_k}{h}\right)^{1/2} \chi_k^{(\mu)} = \delta_{\lambda\mu}. \quad (14.17)$$

Если мы определим такую матрицу U , что

$$U_{k\lambda} = \left(\frac{h_k}{h}\right)^{1/2} \chi_k^{(\lambda)},$$

то (14.16) показывает, что U является квадратной матрицей. Кроме того, (14.17) переходит в $\tilde{U}^* U = E$. Следовательно, матрица U является унитарной, и мы имеем также $U^* \tilde{U} = E$. Последнее соотношение записывается в виде

$$\sum_\lambda \left(\frac{h_j}{h}\right)^{1/2} \chi_j^{(\lambda)*} \left(\frac{h_k}{h}\right)^{1/2} \chi_k^{(\lambda)} = \delta_{jk} \quad (14.18)$$

и называется *соотношением ортогональности второго рода*. Кроме того, свойство унитарности U всегда обеспечивает единственность решения системы уравнений (14.2) [а именно решения вида (14.10)]. Таким образом, мы получаем альтернативное доказательство теоремы 3 приложения В, а именно, что разложение представления на неприводимые части является единственным, если не считать эквивалентных представлений.

В качестве приложения полученных выше формул найдем, исходя из основных принципов, таблицу характеров группы 32. Как показано выше, она содержит три класса (E) , (A, B) , (K, L, M) . Согласно (14.16), она состоит из трех неприводимых представлений; поэтому соотношение (14.14) принимает вид $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 6$. Суще-

ствует единственное решение $n_1 = n_2 = 1$, $n_3 = 2$. Всегда имеется единичное представление с характерами 1, 1, 1. Так как $K^2 = E$, $A^3 = E$, то характеры второго представления могут быть равны только 1; 1, ω или ω^2 ; ± 1 , где $\omega^3 = 1$. Соотношение (14.17) с $\lambda = 1$, $\mu = 2$ даст 1, 1, -1 в качестве единственной возможности. Третье представление имеет $\chi(E) = 2$. В таком случае соотношение (14.18) с $j = 1$, $k = 2$ и $j = 1$, $k = 3$ определяет два других характера, а именно -1 и 0 . Это дает как раз таблицу характеров (см. табл. 8). Для более сложных групп может оказаться очень полезным результат задачи 14.9.

Литература

Более подробно свойства характеров рассматриваются в книге Шпайзера [133], применение метода характеров к непрерывным группам — в книге Вигнера [144] и характеров в общем виде — в книге Литлвуда [90]. Систематический метод построения таблиц характеров дается Багавантамом и Венкатарайуду [9].

Резюме

Определены характеры групп и применены для обозначения представлений, в особенности неприводимых представлений группы. С помощью (14.2) и (14.10) любое представление может быть разложено на неприводимые. С помощью операторов проектирования (14.11) могут быть определены функции с данными трансформационными свойствами. Два типа соотношений ортогональности и другие результаты могут быть использованы для того, чтобы найти характеры всех неприводимых представлений группы.

Задачи

14.1. Сферические функции 3-го порядка преобразуются по представлению D точечной группы 32. Разложить D на неприводимые представления.

14.2. Редкоземельный ион в свободном состоянии находится в состоянии с $J = 1$ и с энергией E_0 . В кристалле он находится в электрическом поле, которое обладает симметрией группы 32 и в среднем равно нулю. Показать, что уровень E_0 расщепляется на два уровня E_1 и E_2 , и определить отношение $(E_1 - E_0)/(E_2 - E_0)$ (см. § 6, а также задачу 13.12).

14.3. Доказать формулу (9.2), используя характеры группы.

14.4. Пусть u_+ , u_- преобразуются по представлению $D^{(1/2)}$ полной группы вращений и по представлению D точечной группы 32. Попытаться разложить D на неприводимые представления. Что задано неправильно?

14.5. Использовать соотношения (14.11) для нахождения базисных векторов в пространстве $(x^2, y^2, z^2, yz, zx, xy)$, преобразующихся по неприводимым представлениям группы $3\ 2$ [см. формулы (5.20)].

14.6. Показать, что каждый элемент абелевой группы образует класс. Исходя из этого показать, что все неприводимые представления являются одномерными.

14.7. Показать, исходя из (14.10), что $\sum_T |\chi(T)|^2 = h \sum_{\lambda} c_{\lambda}^2$. Вывести отсюда, что необходимым и достаточным условием неприводимости представления является соотношение

$$\sum |\chi(T)|^2 = h.$$

14.8. Показать, что соотношение (14.14) является частным случаем соотношения (14.18). Кроме того, вывести, что $\sum_{\lambda} n_{\lambda} \chi^{(\lambda)}(T) = h$, если $T = E$, и равно нулю в других случаях.

14.9. Пусть C_i есть i -й класс группы. Произведение $C_i C_j$ обозначает все произведения, полученные умножением элементов C_i на элементы C_j . Показать, что эти произведения можно сгруппировать в классы. Пусть класс C_k появляется c_{ijk} раз. Это записывается в виде $C_i C_j = \sum_k c_{ijk} C_k$. В этих обозначениях показать, что

$$h_i h_j \chi_i^{(\lambda)} \chi_j^{(\lambda)} = \chi^{(\lambda)}(E) \sum_k c_{ijk} h_k \chi_k^{(\lambda)}.$$

Указание: показать, что оператор $M_k = \eta_k E$ (14.15б) в смысле его действия на неприводимые векторные пространства; что $\eta_i \eta_j = \sum_k c_{ijk} \eta_k$; что характер M_k равен $\eta_k \chi^{(\lambda)}(E) = h_i \chi_i^{(\lambda)}$ [133].

14.10. Построить таблицу характеров точечной группы $4\ 2\ 2$. Это группа собственных вращений, которая оставляет инвариантным квадрат. Использовать для построения таблицы характеров любое из соотношений этой главы, задачи 14.7 — 14.9 и метод проб и ошибок. Проверить результат задачи 14.9 в нескольких частных случаях. Кроме того, разложить на неприводимые представления все прямые произведения представлений $D^{(\lambda)} \times D^{(\mu)}$.

14.11. Функции $\varphi_i^{(\lambda)}$ и $\psi_j^{(\mu)}$ преобразуются по неприводимым представлениям $D^{(\lambda)}$ и $D^{(\mu)}$. Показать, что $M_{ij} = \int \varphi_i^* \psi_j d\tau = \int (T\varphi_i)^* (T\psi_j) d\tau$. Отсюда, используя соотношения ортогональности, показать, что $M_{ij} = 0$, если $D^{(\lambda)}$ и $D^{(\mu)}$ неэквивалентные представления. Вывести также результат ИБ фундаментальной теоремы § 13.

14.12. В фундаментальной теореме § 13, в (13.8) и задаче 13.13, в (14.12), (14.13) и задаче 14.11 мы имеем ряды тесно связанных результатов по крайней мере с двумя независимыми возможными

направлениями доказательства. Показать, как все они логически связаны между собой.

14.13. Пусть известны характеры какого-то неприводимого представления. Как систематическим способом можно построить набор матриц, образующий представление?

14.14*. Рассмотреть приложение метода характеров к непрерывным группам и, в частности, к группе вращений ([144], гл. 15).

14.15. Система базисных векторов φ_i преобразуется по неприводимому представлению $D_{ij}^{(\lambda)}(T)$ некоторой группы преобразований T . На основании соотношения ортогональности (14.8) показать, что

$$\varphi_i = \sum_T D_{ij}^{(\lambda)*}(T) T \varphi_j,$$

где по индексу j нет суммирования. Таким образом, если найден один вектор φ_j представления, мы можем определить через него все другие векторы φ_i .

14.16. Пусть $D^{(\lambda)}(T)$ — неприводимое представление конечной группы, а $D^{(\lambda)*}(T)$ — представление, которое получается применением комплексного сопряжения к каждой матрице $D^{(\lambda)}(T)$. Показать, что если $D^{(\lambda)}$ и $D^{(\lambda)*}$ являются неэквивалентными представлениями, то из соотношения ортогональности (14.8) следует

$$\sum_T \chi^{(\lambda)}(T^2) = 0.$$

Показать, что если $D^{(\lambda)}$ и $D^{(\lambda)*}$ совпадают, т. е. действительны, то

$$\sum_T \chi^{(\lambda)}(T^2) = h,$$

где h — число элементов группы. В качестве применения этих результатов см. уравнение (19.22). Примечание: $D(T^2) = D(T)D(T)$ в любом представлении.

14.17. Доказать из соотношения ортогональности первого рода (14.9), что число неприводимых представлений группы должно быть меньше или равно числу классов.

§ 15. ПРЯМОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ГРУПП

Неприводимые представления прямого произведения групп

Рассмотрим сначала полную группу вращений и отражений, которая состоит из всех собственных и несобственных вращений вокруг точки. В частности, она содержит инверсию Π (3.11). Поэтому любое несобственное вращение можно записать как $R\Pi$, где R — собствен-

ное вращение. Пусть \mathfrak{N} — векторное пространство, инвариантное относительно этой группы. Мы можем использовать собственные вращения в \mathfrak{N} , чтобы выбрать систему векторов ψ_m , преобразующихся по представлению $D^{(l)}$ группы вращений, где на этот раз мы будем считать l целым числом. Мы можем затем образовать функции

$$\psi_{m+} = \psi_m + \Pi\psi_m, \quad \psi_{m-} = \psi_m - \Pi\psi_m, \quad (15.1)$$

такие, что

$$\Pi\psi_{m+} = \psi_{m+}, \quad \Pi\psi_{m-} = -\psi_{m-}. \quad (15.2)$$

Далее, Π коммутирует с любым собственным вращением. Следовательно, действуя на функции (15.1) оператором некоторого вращения R , получаем

$$\begin{aligned} R\psi_{m+} &= R\psi_m + R\Pi\psi_m = R\psi_m + \Pi R\psi_m = \\ &= D_{nm}^{(l)}(R)(\psi_m + \Pi\psi_m) = D_{nm}^{(l)}(R)\psi_{m+}. \end{aligned} \quad (15.3)$$

Поэтому ψ_{m+} преобразуется по представлению $D^{(l)}$ при собственных вращениях. Таким образом, из (15.2) и (15.3) следует, что ψ_{m+} образуют векторное пространство, которое инвариантно относительно как собственных, так и несобственных вращений и которое образует базис неприводимого представления $D^{(l; +1)}$ группы вращений и отражений. Аналогично ψ_{m-} задают неприводимое представление, которое мы будем обозначать $D^{(l; -1)}$. Если ψ_m преобразуются по представлению $D^{(j)}$ при собственных вращениях, где j — целое или полуцелое число, то представление является двузначным. Так как $\Pi^2 = E$ и E представляет собой единичную матрицу со знаком плюс или минус, то аналогичным образом можно построить функции $\psi_{m; 1}$ и $\psi_{m; i}$ такие, что

$$\Pi\psi_{m; 1} = \pm\psi_{m; 1}, \quad \Pi\psi_{m; i} = \pm i\psi_{m; i}. \quad (15.4)$$

Они задают представления, которые мы будем обозначать $D^{(j; \pm 1)}$ и $D^{(j; \pm i)}$.

Мы не будем здесь доказывать, что приведенные выше представления являются единственными неприводимыми представлениями, а перейдем к общей теории. Рассмотрим две группы \mathfrak{g}_1 и \mathfrak{g}_2 , обладающие тем свойством, что каждый элемент P_1 из \mathfrak{g}_1 коммутирует с каждым элементом T_2 из \mathfrak{g}_2 , т. е.

$$\boxed{P_1 T_2 = T_2 P_1.} \quad (15.5)$$

В этом случае мы можем образовать группу \mathfrak{G} , состоящую из всех произведений $P_1 T_2$ или $T_2 P_1$ элементов из \mathfrak{g}_1 и \mathfrak{g}_2 . Ясно, что эти произведения удовлетворяют групповым постулатам, так $(P_1 T_2)(Q_1 S_2) = (P_1 Q_1)(T_2 S_2)$ также является таким произведением. Например, если

\mathfrak{A}_1 — группа всех вращений, а \mathfrak{A}_2 — группа (E, Π) , то \mathfrak{G} будет группой вращений и отражений. Другими примерами являются следующие пары:

\mathfrak{A}_1	\mathfrak{A}_2
Вращение всех координат r_i, σ_{2i}	Перестановка всех координат r_i, σ_{2i}
Вращение всех пространственных координат r_i	Вращение всех спиновых координат σ_{2i}
Вращение координат r_1, σ_{21}	Вращение координат r_2, σ_{22}

Группа \mathfrak{G} называется *прямым произведением* \mathfrak{A}_1 и \mathfrak{A}_2 и записывается в виде

$$\boxed{\mathfrak{G} = \mathfrak{A}_1 \times \mathfrak{A}_2.} \quad (15.6)$$

Найдем теперь все неприводимые представления группы $\mathfrak{G} = \mathfrak{A}_1 \times \mathfrak{A}_2$. В любом инвариантном векторном пространстве можно построить систему векторов $\psi_i, i = 1, 2, \dots$, преобразующихся по неприводимому представлению $D^{(1\lambda)}$ группы \mathfrak{A}_1 . Пусть T и S — любые элементы из \mathfrak{A}_2 . Тогда из ψ_i мы можем построить систему функций $T\psi_i, S\psi_i$ и т. д., которые, очевидно, переходят друг в друга при преобразованиях из \mathfrak{A}_2 . Мы можем разложить их на неприводимые подсистемы и образовать систему линейных комбинаций

$$\psi_{i\alpha} = \sum_T b_{T\alpha} T\psi_i,$$

преобразующуюся по некоторому неприводимому представлению $D^{(2\mu)}$ группы \mathfrak{A}_2 . Используя другие ψ_i , определим теперь функции

$$\psi_{i\alpha} = \left(\sum_T b_{T\alpha} T \right) \psi_i. \quad (15.7)$$

Так как любой элемент \mathfrak{A}_1 коммутирует с каждым T , он коммутирует и с оператором $\sum b_{T\alpha} T$ в (15.7); поэтому $\psi_{i\alpha}, i = 1, 2, \dots$, преобразуются по тому же самому представлению $D^{(1\lambda)}$ группы \mathfrak{A}_1 , что и ψ_i . Каков результат действия элемента S из \mathfrak{A}_2 на $\psi_{i\alpha}$? Так как S коммутирует с любым элементом из \mathfrak{A}_1 , то $S\psi_{i\alpha}, i = 1, 2, \dots$, преобразуется по $D^{(2\mu)}$. Следовательно, согласно части I фундаментальной теоремы § 13, имеем

$$S\psi_{i\alpha} = \sum_{\beta} a_{\beta}(\alpha) \psi_{i\beta},$$

где $a_{\beta}(\alpha)$ не зависят от i . Поэтому $\psi_{i\alpha}, \alpha = 1, 2, \dots$ (i фиксировано) преобразуются друг в друга при преобразованиях из \mathfrak{A}_2 таким же

образом, как $\psi_{i\alpha}$, т. е. по представлению $D^{(2p)}$. Следовательно, мы получили прямоугольную таблицу функций $\psi_{i\alpha}$, в которой функции в каждом столбце (α фиксировано) преобразуются по неприводимому представлению $D^{(1\lambda)}$ группы \mathfrak{g}_1 , а функции в каждой строке (i фиксировано) преобразуются по неприводимому представлению $D^{(2\mu)}$ группы \mathfrak{g}_2 . Вместе они задают представление $D^{(1\lambda; 2\mu)}$ прямого произведения групп $\mathfrak{g}_1 \times \mathfrak{g}_2$; очевидно, что это представление неприводимо. Таким путем мы можем построить систематически все неприводимые представления группы $\mathfrak{g}_1 \times \mathfrak{g}_2$, комбинируя каждое представление $D^{(1\lambda)}$ с каждым представлением $D^{(2\mu)}$.

Применим это правило к рассмотренным выше примерам. Неприводимыми представлениями E и Π являются

$$\begin{aligned}\chi(E) &= 1, & 1, & \pm 1, & \pm 1; \\ \chi(\Pi) &= 1, & -1, & \pm 1, & \pm i.\end{aligned}$$

Если j — полуцелое, то $D^{(j; +)}$ и $D^{(j; -)}$ идентичны $D^{(j; \pm 1)}$, поскольку $D^{(j)}$ уже является двузначным, а $\Pi = \Pi E$ представляется единичной матрицей со знаками \pm . Это дает как раз два упомянутых выше неприводимых представления $D^{(j; \pm 1)}$, $D^{(l; \pm i)}$. Если l целое, то мы имеем четыре представления $D^{(l; +)}$, $D^{(l; -)}$, $D^{(l; \pm 1)}$, $D^{(l; \pm i)}$, однако последние два обладают столь нефизическими свойствами (однозначность относительно вращений и двузначность относительно Π), что они пока не нашли применения.

Резюме

Мы определили, что понимается под прямым произведением групп, и показали, как построить все неприводимые представления прямого произведения из представлений исходных групп.

Задачи

15.1. Используя обозначения (15.5), проверить, что все произведения $P_1 T_2$ удовлетворяют групповым свойствам § 4.

15.2. Функции u_{+i} , u_{-i} , $i = 1, 2, 3$, являются спиновыми функциями трех электронов. Составить прямоугольные таблицы линейных комбинаций произведений $u_{\pm 1} u_{\pm 2} u_{\pm 3}$, которые неприводимым образом преобразуются относительно прямого произведения (вращения всех σ_{2i}) \times (перестановки σ_{2i}). Указание: правильные линейные комбинации можно получить, используя задачи 11.5 и 5.17. Ответ дается в (28.16).

15.3. Найти полные группы преобразования симметрии гамма-ионизации $\mathcal{H}_{c.c.p.}$, $\mathcal{H}_{orb.}$, $\mathcal{H}_{orb.} + \mathcal{H}_{спин.}$ определенных форму-

лами (10.9), (10.2), (11.8), (11.9). Используя представления прямого произведения групп, объяснить некоторые случаи вырождения в § 10–12, в особенности (10.8) и (11.17). Какие из представлений полной группы симметрии $\mathcal{H}_{\text{орб.}} + \mathcal{H}_{\text{спин.}}$ допускаются принципом Паули?

§ 16. ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ

Точечная группа есть группа вращений вокруг точки, т. е. вращений вокруг осей, пересекающихся в одной точке. В этом их отличие от более общих пространственных групп, которые включают в себя трансляции и вращения вокруг непересекающихся осей. В этом параграфе сначала описываются и располагаются в таблице тридцать две точечные группы, представляющие интерес для кристаллографии. Затем следует более подробное рассмотрение избранных аспектов точечных групп, а именно: как выводятся все кристаллографические точечные группы и другие точечные группы, например такие, которые применимы к молекулам, включая группы, выводимые из аксиальной группы вращений; как выводятся таблицы характеров; вывод двузначных спинорных представлений. Полные таблицы характеров наиболее важных точечных групп приведены в приложениях Л и М.

Точечные группы в кристалле

В кристалле атомы располагаются регулярно в узлах периодической решетки; такая регулярность накладывает некоторые ограничения на свойства симметрии, которые присущи кристаллу. Повороты на все углы, кратные $360^\circ/n$, относятся к вращениям вокруг оси симметрии n -го порядка; ниже показано, что кристалл может иметь оси симметрии только 1-го, 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков. Например, невозможно построить периодическую решетку с осью симметрии 5-го порядка. Эти собственные вращения обозначаются символами 1, 2, 3, 4, 6; дополнительно можно рассматривать несобственные вращения. Вращательно-инверсионная группа \bar{n} состоит из всех вращений на углы, кратные $360^\circ/n$, с последующим отражением Π (3.11) относительно начала координат. В частности, группа $\bar{1}$ включает в себя тождественное преобразование E и инверсию. Группа $\bar{2}$ состоит из E и отражения m в зеркальной плоскости, перпендикулярной к оси, поэтому ось $\bar{2}$ обычно обозначают m . Имеются также зеркально-поворотные оси \bar{n} , базисные элементы которых состоят из вращения на $360^\circ/n$ с последующим отражением в зеркальной плоскости, перпендикулярной к оси. Для таких несобственных осей n также может принимать значения 1, 2, 3, 4 и 6. Эти

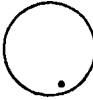
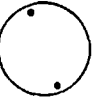





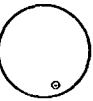
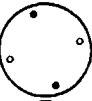
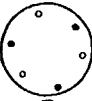
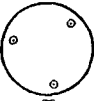
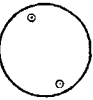
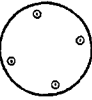
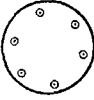
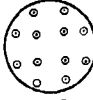




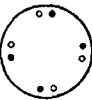
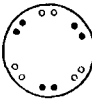
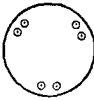
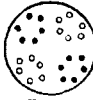

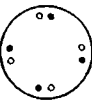
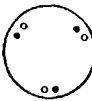
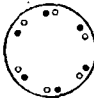
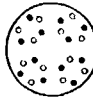
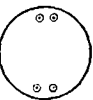
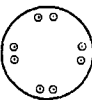
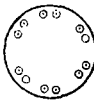
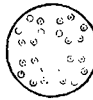
два типа несобственных осей не являются независимыми. Фактически в настоящее время используются почти исключительно вращательно-инверсионные оси, хотя в старой литературе, в частности в обозначениях Шёнфлиса, зеркально-поворотные оси принимались в качестве базиса несобственных осей. Между ними существуют следующие соотношения: $\bar{1} = \bar{2} = m$, $\bar{2} = \bar{1}$, $\bar{3} = \bar{6}$, $\bar{4} = \bar{4}$, $\bar{6} = \bar{3}$.

Эти и другие факты о точечных группах проще всего можно понять с помощью стереограмм. Рассмотрим сферу с пятном, нанесенным на ней в некоторой произвольной точке. Если мы применим к сфере все вращения точечной группы, то каждый элемент группы можно представить положением, которое занимает это пятно. Положение пятна можно изобразить следующим образом. Нарисуем вид сферы сверху со стороны северного полюса и будем обозначать точкой положение пятна в северной полусфере и кружком — положение пятна в южной полусфере. Такая диаграмма называется стереограммой¹⁾. Таким образом, если мы сопоставим точку или кружок каждому элементу точечной группы, то мы получим узор из точек и кружков, представляющих ряд эквивалентных направлений в пространстве, которые переходят друг в друга при преобразованиях этой группы. Теперь можно увидеть, например, что стереограмма для точечной группы $\bar{3}$ (фиг. 9) инвариантна относительно вращения на 60° с последующим отражением в горизонтальной плоскости, и, следовательно, группа $\bar{3}$ эквивалентна $\bar{6}$.

Комбинируя две или большее число осей, мы можем образовать более сложные точечные группы. Например, стереограмма для группы $4\bar{2}2$ (фиг. 9) показывает, что эта точечная группа обладает осью симметрии 4-го порядка (перпендикулярной к странице) и четырьмя осями симметрии 2-го порядка в плоскости страницы. На фиг. 9 показаны все тридцать две точечные группы, которые связаны с симметрией кристаллов. Они обозначены с помощью сокращенных международных обозначений. Полное обозначение симметрии составляется следующим образом. Первой пишется главная ось. Затем $\frac{n}{m}$ (обычно пишется n/m) обозначает зеркальную плоскость, перпендикулярную к главной оси. Далее следуют другие неэквивалентные оси симметрии и плоскости. Например, группа $4mm$ имеет две пары вертикальных зеркальных плоскостей, которые расположены под углом 45° друг к другу и, следовательно, не эквивалентны относительно преобразований группы. Полные обозначения симметрии затем сокращаются таким образом, чтобы остающихся обозначений было достаточно для того, чтобы полностью охарактеризовать группу. В приложении К приведены полные обозначения

¹⁾ Это описание стереограммы не совсем правильно с технической точки зрения [110], однако оно достаточно для нашего обсуждения.

симметрии, сокращенные (международные) обозначения, а также более старые обозначения Шёнфлиса¹⁾ для всех точечных групп.

Обозначение группы	Триклинная	Моноклинные и орторомбическая	Тетрагональная	Тригональная	Гексагональная	Кубическая
n	 1	 2	 4	 3	 6	 23
\bar{n}	 $\bar{1}$	 m	 $\bar{4}$	 $\bar{3}$	 $\bar{6}$	$\bar{2}3 = m\bar{3}$
n/m	$1/m = m$	 $2/m$	 $4/m$	$3/m = \bar{6}$	 $6/m$	 $m\bar{3}$
nm	$1m = m$	 $2mm$	 $4mm$	 $3m$	 $6mm$	$2m\bar{3} = m\bar{3}$
$\bar{n}m$	$\bar{1}m = 2/m$	$\bar{2}m = 2mm$	 $\bar{4}2m$	 $\bar{3}m$	 $\bar{6}m2$	 $\bar{4}3m$
$n2$	$12 = 2$	 222	 422	 32	 622	 432
$n/m\bar{m}$	$1/m\bar{m} = 2mm$	 $m\bar{m}m$	 $4/m\bar{m}m$	$3/m\bar{m} = \bar{6}m2$	 $6/m\bar{m}m$	 $m\bar{3}m$

Фиг. 9. Стереограммы кристаллических точечных групп.

У точечных групп кубического типа оси 3-го порядка направлены вдоль главных диагоналей куба, оси 4-го порядка, или глав-

¹⁾ Например, в книге Ландау и Лифшица [87] используются обозначения Шёнфлиса. — Прим. ред.

ные оси 2-го порядка, перпендикулярны к граням куба, а другие оси 2-го порядка параллельны диагоналям на гранях куба. За более полным описанием точечных групп мы отсылаем к любой книге по кристаллографии (см., например, [23, 110]).

Таблицы характеров всех точечных групп кристаллов даются в приложении Л, где, кроме того, объясняются обозначения для неприводимых представлений. Вывод таблиц характеров рассматривается ниже в этом параграфе.

Вывод точечных групп кристаллов

Теперь мы покажем, как выводятся точечные группы и почему их имеется только конечное число. Очень подробные выводы точечных групп, а также пространственных групп даны Зейцем [125], Захариазеном [150] и Мурнаганом [98]. Чтобы выявить главные идеи, мы рассмотрим подробно точечные группы, которые состоят только из собственных вращений. Таких групп существует одиннадцать (см. табл. 10). Мы выведем их непосредственно и покажем, что других не существует. Как показано в упомянутых выше работах и в задаче 16.4, несобственные точечные группы легко вывести из собственных точечных групп.

Сначала мы докажем, что могут существовать только оси симметрии n -го порядка с $n = 1, 2, 3, 4$ или 6. Благодаря периодичности кристаллической структуры любая трансляция

$$t = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (16.1)$$

является элементом симметрии и, наоборот, любая чисто трансляционная симметрия выражается в виде (16.1). Здесь a_i — основные векторы решетки, которые, вообще говоря, имеют различную длину и могут образовывать косые углы друг с другом, n_i — целые числа. Пусть $R(\varphi)$ обозначает преобразование чистого вращения. В таком случае $R(\varphi)tR(-\varphi)$ есть другая трансляция, скажем

$$t' = n'_1 a_1 + n'_2 a_2 + n'_3 a_3,$$

которая совпадает с трансляцией t , повернутой на угол φ , что непосредственно вытекает из (5.4*) или соответствующего рисунка. Если записать

$$n'_j = D_{ij}(\varphi) n_i, \quad (16.2)$$

то $D_{ij}(\varphi)$ образуют представление этого вращения. Выбирая новые базисные векторы i_1, i_2, i_3 вдоль координатных осей, мы видим, что представление (16.2) эквивалентно представлению $D^{(1)}$ с базисными функциями x, y, z . Следовательно, характер $D_{ij}(\varphi)$, согласно (14.4), равен

$$\chi(\varphi) = 1 + 2 \cos \varphi. \quad (16.3)$$

Если теперь положить $n_1 = 1$, $n_2 = n_3 = 0$, то, поскольку n'_j должны быть целыми числами, (16.2) означает, что матричные элементы $D_{ij}(\varphi)$ также являются целыми числами; то же самое справедливо для всех $D_{ij}(\varphi)$. Следовательно, характер является целым числом, так как он представляет собой сумму диагональных элементов. Сравнивая с (16.3), имеем, что $1 + 2 \cos \varphi$ является целым числом, откуда получают следующие допустимые значения для φ :

$$1 + 2 \cos \varphi = -1, \quad 0, \quad 1, \quad 2, \quad 3, \\ \varphi = 180^\circ, \quad \pm 120^\circ, \quad \pm 90^\circ, \quad \pm 60^\circ, \quad 0^\circ,$$

т. е. φ кратно 60 или 90° , что ограничивает вращательную симметрию значениями $n = 1, 2, 3, 4$ или 6. Допустимые углы удобно записать в виде

$$\varphi = \frac{2\pi k}{n}, \quad n = 1, 2, 3, 4 \text{ или } 6, \\ k = 1, 2, \dots, n. \quad (16.4)$$

Выведем теперь соотношение между числами s_n осей n -го порядка в одной точечной группе \mathfrak{G} . Пусть S — сумма всех элементов группы \mathfrak{G} , которая по предположению имеет по крайней мере две оси вращения. Мы можем написать

$$S = E + \sum_{n,r} S_{nr}, \quad (16.5)$$

где S_{nr} — сумма всех элементов, исключая E , принадлежащих к r -й оси n -го порядка; E относится одновременно ко всем осям. Суммирование в (16.3) по всем углам (16.4) с $k = 1, 2, \dots, n - 1$ дает характер одной из сумм S_{nr} :

$$\chi(S_{nr}) = n + 2 \sum_{k=1}^{n-1} \cos \frac{2\pi k}{n} - \chi(E) = n - 3.$$

Таким образом, согласно (16.5),

$$\chi(S) = 3 + \sum_2^6 (n - 3) s_n = 3 - s_2 + s_4 + 3s_6. \quad (16.6)$$

Подсчитаем теперь $\chi(S)$ другим способом. Пусть R_1 и R_2 являются преобразованиями вращения вокруг двух различных осей. Совокупность элементов $R_1 \mathfrak{G}$ эквивалентна как раз самой группе \mathfrak{G} [см. текст ниже уравнения (14.5), а также задачу 4.10]. Следовательно, $R_1 S = R_2 S = S$. Согласно (16.2), оператор вращения можно рассматривать как тензор, который переводит вектор t в t' , и запи-

сать $t' = R(\varphi) \cdot t$. В этих обозначениях

$$R_1 \cdot St = R_2 \cdot St = St.$$

Равенство $R_1 \cdot St = St$ означает, что вектор St параллелен оси вращения R_1 . Он также параллелен второй оси. Поскольку мы предположили, что эти оси различны, то $St = 0$ для всех t , откуда $S = 0$ и $\chi(S) = 0$. Подставляя в (16.6), получаем искомый результат

$$s_2 = 3 + s_4 + 3s_6. \quad (16.7)$$

Это соотношение неприменимо к точечным группам, имеющим только одну ось симметрии.

Рассмотрим теперь углы между осями вращения. Предположим, что $R(\varphi_1, \xi_1)$ и $R(\varphi_2, \xi_2)$ — два оператора вращения, принадлежащие точечной группе. Тогда

$$R(\varphi_3, \xi_3) = R(\varphi_2, \xi_2) R(\varphi_1, \xi_1)$$

должен быть также допустимым оператором вращения, так что φ_3 равен одному из углов (16.4). Но угол φ_3 дается формулой¹⁾

$$\cos \frac{1}{2} \varphi_3 = \cos \frac{1}{2} \varphi_1 \cos \frac{1}{2} \varphi_2 - \sin \frac{1}{2} \varphi_1 \sin \frac{1}{2} \varphi_2 \cos \gamma, \quad (16.8)$$

где γ — угол между осями ξ_1 и ξ_2 . Рассмотрим случай, когда ξ_1 и ξ_2 являются осями 6-го порядка. Полагая $\varphi_1 = \varphi_2 = 60^\circ$ и $\varphi_1 = 60^\circ$, $\varphi_2 = 120^\circ$, получаем соответственно

$$\begin{aligned} \cos \frac{1}{2} \varphi_3 &= \frac{3}{4} - \frac{1}{4} \cos \gamma, \\ \cos \frac{1}{2} \varphi_3' &= \frac{1}{4} \sqrt{3} - \frac{1}{4} \sqrt{3} \cos \gamma, \end{aligned} \quad (16.9a)$$

откуда, исключая $\cos \gamma$, имеем

$$\cos \frac{1}{2} \varphi_3 - \sqrt{\frac{1}{3}} \cos \frac{1}{2} \varphi_3' = \frac{1}{2}. \quad (16.9b)$$

Согласно (16.4), допустимые значения $\cos \frac{1}{2} \varphi_3$ и $\cos \frac{1}{2} \varphi_3'$ равны $\pm \frac{1}{2}$, $\pm \frac{1}{2} \sqrt{3}$, $\pm \sqrt{\frac{1}{3}}$, 0, ± 1 ; непосредственной проверкой находим,

¹⁾ Читатель может доказать эту формулу следующим образом. Пусть T_1 и T_2 — диадки, представляющие первое и второе вращения (см задачу 8.4). Тогда диадика $T_2 \cdot T_1$ представляет результирующее вращение; следовательно, сумма диагональных элементов этого тензора (его шпур) равна $1 + 2 \cos \varphi_3$, т. е. $T_2 \cdot T_1 = 1 + 2 \cos \varphi_3$. Это выражение после некоторых преобразований сводится к (16.8). Более геометрическое доказательство дано в книге Бюргера [23].

что единственными допустимыми решениями (16.96) являются

$$1) \cos \frac{1}{2} \varphi_3 = \frac{1}{2}, \quad \cos \frac{1}{2} \varphi'_3 = 0;$$

$$2) \cos \frac{1}{2} \varphi_3 = 1, \quad \cos \frac{1}{2} \varphi'_3 = \frac{1}{2} \sqrt{3};$$

$$3) \cos \frac{1}{2} \varphi_3 = 0, \quad \cos \frac{1}{2} \varphi'_3 = -\frac{1}{2} \sqrt{3}.$$

Согласно (16.9а), эти решения дают соответственно

$$1) \cos \gamma = 1, \quad \gamma = 0^\circ; \quad 2) \cos \gamma = -1, \quad \gamma = 180^\circ; \quad 3) \cos \gamma = 3.$$

Случай (3) не имеет смысла, а в двух других случаях оси ξ_1 и ξ_2 совпадают. Таким образом, в точечной группе может быть самое большее одна ось симметрии 6-го порядка.

Мы можем теперь составить таблицу всех возможных комбинаций осей симметрии. Если имеется только одна ось, то мы получаем точечные группы от I—V (табл. 10). Рассмотрим далее случай,

Таблица 10

Число осей симметрии в собственных точечных группах .

	s_2	s_3	s_4	s_6	Точечная группа
I	0	0	0	0	1
II	1	0	0	0	2
III	0	1	0	0	3
IV	0	0	1	0	4
V	0	0	0	1	6
VI	6	0	0	1	622
VII	4	0	1	0	422
VIII	6	4	3	0	432
IX	3	1	0	0	32
X	3	4	0	0	23
XI	3	0	0	0	222

когда имеется ось симметрии 6-го порядка; как мы только что доказали, такая ось может быть только одна. Отсюда следует, что в этом случае не может быть отдельной оси 3-го порядка, поскольку при этом требуется по меньшей мере три оси 6-го порядка, чтобы получить симметрию 3-го порядка. Не может быть также осей 4-го порядка. Тогда (16.7) допускает только случай VI с $s_6 > 0$ (табл. 10). При перечислении других возможностей мы будем без дальнейших упоминаний предполагать, что $s_6 = 0$.

Рассмотрим случай одной оси 4-го порядка. Здесь не может быть осей 3-го порядка, поскольку они привели бы более чем к одной оси 4-го порядка, однако, согласно (16.7), имеется четыре оси 2-го порядка, дающие случай VII. Если имеется две или больше осей 4-го порядка, то легко показать из (16.8), что они пересекаются под углом 90° . Далее, согласно (16.8) или задаче 8.4, преобразование $R(90^\circ, x) \cdot R(90^\circ, y)$ является поворотом на 120° . Следовательно, мы имеем ось 3-го порядка и третью ось 4-го порядка, направленную вдоль оси z . Больше здесь не может быть осей 4-го порядка, потому что не существует других направлений под прямыми углами к осям x , y и z . Кроме того, здесь должны быть четыре оси 3-го порядка, чтобы сохранить симметрию 4-го порядка; это приводит к случаю VIII. Этим исчерпываются случаи с осями 4-го порядка.

Если имеется одна ось 3-го порядка, любая из осей 2-го порядка должна быть перпендикулярна к ней; согласно (16.7), имеются три таких оси, дающие случай IX. Если имеется больше одной оси 3-го порядка, то (16.8) дает $\cos \gamma = \pm 1/3$. Кроме того, $\varphi_1 = \varphi_2 = 120^\circ$ и $\cos \gamma = 1/3$ дают $\varphi_3 = 180^\circ$, т. е. ось 2-го порядка. В таком случае, согласно (16.7), должно быть три оси 2-го порядка, которые в свою очередь порождают четыре оси 3-го порядка. Последние ориентированы по отношению друг к другу так же, как главные диагонали куба; соотношение $\cos \gamma = \pm 1/3$ не оставляет места для других возможностей. Следовательно, мы имеем только случай X. Согласно (16.7), остается лишь возможность трех осей 2-го порядка, т. е. случай XI.

После того как выведены все возможные числа осей симметрии, можно показать, что для каждого случая в табл. 10 по существу имеется только один способ расположения осей в пространстве. Это вытекает из элементарных геометрических соображений. Например, в случае X ограничение, согласно которому оси 3-го порядка пересекаются под углом $\arccos(\pm 1/3)$, допускает только одно расположение этих осей. Оси 2-го порядка должны лежать или перпендикулярно к каждой из осей 3-го порядка, или делить пополам угол между двумя из них. Поскольку может быть только три оси 2-го порядка, нетрудно видеть, что должна иметь место последняя альтернатива, которая однозначно фиксирует их направления. Это завершает вывод всех собственных точечных групп; как упоминалось выше, группы с несобственными осями симметрии могут быть выведены из них [151] (см. задачу 16.4).

Таблицы характеров и другие точечные группы

Кроме кристаллографических точечных групп, существуют другие конечные подгруппы полной группы вращений. Если использовать прежние обозначения, то совокупность всех вращений вокруг оси

симметрии n -го порядка образует *циклическую* точечную группу n для любого значения n . Добавление перпендикулярных осей 2-го порядка дает *диэдральную* группу $n2$. Аналогично, добавляя зеркальные плоскости (несобственные оси 2-го порядка), получаем группы n , $n2$, n/m , nt , n/mt , \bar{n} , $\bar{n}2t$ и т. д. Не все эти группы различны: те группы, для которых $n = 2q + 1$, $4q$ или $4q + 2$, где q — целое число (см. фиг. 9), совпадают друг с другом. Помимо этих групп, существует еще только одна собственная точечная группа, которая соответствует свойствам симметрии икосаэдра [98].

Кроме перечисленных выше конечных точечных групп, имеется несколько подгрупп полной группы вращений, которые связаны с аксиальной группой вращений. Последняя группа обозначается символом ∞ ; другие получаемые из нее группы обозначаются символами ∞/m , $\infty 2$, ∞t и ∞/mt . Они очень важны для описания двухатомных молекул, поэтому мы получим теперь таблицу их характеров. Прежде всего группа ∞ есть циклическая группа, неприводимые представления которой получены в § 7. Каждое вращение образует свой собственный класс (ср. задачу 14.6); таблица характеров этой группы приведена в табл. 11 и в приложении М.

Таблица 11

Таблица характеров групп ∞ и ∞t

Неприводимое представление	Группа ∞		
	$\chi(E)$	$\chi[R(\varphi, z)]$	
A_0	1	1	
A_k	1	$\exp(ik\varphi)$	
A_{-k} ($k \geq 1$)	1	$\exp(-ik\varphi)$	

Неприводимое представление	Группа ∞t		
	$\chi(E)$	$\chi[R(\varphi, z)]$	$\chi(m_x)$
A_+	1	1	1
A_-	1	1	-1
E_k ($k \geq 1$)	2	$2 \cos k\varphi$	0

Замечание. Принятое здесь обозначение неприводимых представлений не совпадает со стандартным обозначением в приложениях Л и М, однако более удобно для данного рассмотрения.

Поскольку имеется бесконечное число классов, следует ожидать, что число неприводимых представлений также будет равно бесконечности. Рассмотрим теперь группу ∞m , действующую на некоторое инвариантное векторное пространство. Из этого пространства можно сначала выделить подпространство, соответствующее аксиальной группе вращений. Обозначим через ψ_1 вектор в этом пространстве, который преобразуется по представлению $\exp(ik\varphi)$ табл. 11. В сферических координатах отражение m_x , перпендикулярное к оси x , индуцирует преобразование

$$\Theta = \theta, \quad \Phi = -\varphi.$$

Если мы положим

$$\psi_2 = m_x \psi_1,$$

то получим

$$\begin{aligned} R(\varphi, z) \psi_2 &= R(\varphi, z) m_x \psi_1 = m_x R(-\varphi, z) \psi_1 = \\ &= m_x \exp(-ik\varphi) \psi_1 = \exp(-ik\varphi) \psi_2. \end{aligned} \quad (16.10)$$

Следовательно, ψ_2 принадлежит представлению $\exp(-ik\varphi)$ группы ∞ , так что, если $k \neq 0$, то ψ_2 линейно не зависит от ψ_1 . Однако, согласно (16.10), ψ_2 принадлежит тому же векторному пространству, что и ψ_1 . Поэтому мы получаем двумерное неприводимое представление E_k . Характер $R(\varphi, z)$ равен

$$\exp(ik\varphi) + \exp(-ik\varphi) = 2 \cos k\varphi,$$

а характер, соответствующий m_x , равен нулю, поскольку это преобразование просто переставляет ψ_1 и ψ_2 . При $k = 0$ ψ_1 и ψ_2 не обязательно должны быть линейно независимыми. Мы всегда можем построить симметричную и антисимметричную линейные комбинации $\psi_1 \pm \psi_2$, которые дают два одномерных представления. Таким путем мы получаем полную таблицу характеров, показанную в табл. 11. Теория других групп, которые выводятся из ∞ , аналогична. Группа $\infty 2$ изоморфна группе ∞m и, следовательно, имеет такую же таблицу характеров. Группа ∞/m является прямым произведением $\infty \times (E, m_z)$, а группа $\infty/m m$ — прямым произведением группы ∞m и инверсионной группы $\bar{1} = (E, \Pi)$. Следовательно, таблицы их характеров могут быть выписаны согласно § 15 или приложения Л.

Аналогичные рассуждения применимы к конечным группам n , $n 2$, n/m , $n m$, $n/m m$ и т. д. Однако имеется следующее различие. Для n четного k в (16.10) может иметь значение $n/2$, так что $\exp(-ik\varphi) = \pm 1$ для всех возможных значений $2\pi r/n$ угла φ . Следовательно, ψ_1 и ψ_2 в (16.10) не обязательно являются линейно независимыми, и мы получаем два одномерных представления вместо одного двумерного. Таким способом легко получить неприводимые

представления всех точечных групп, исключая кубические группы (и группы икосаэдра). Таблицы характеров этих последних групп могут быть найдены из соотношений § 14.

Двузначные (спинорные) представления

Пусть u_+ , u_- являются спиновыми функциями, преобразующимися по представлению $D^{(1/2)}$ полной группы вращений. Это представление является двузначным: базисные векторы меняют знак при вращении на 360° вокруг любой оси (см. § 8); поэтому u_+ , u_- также должны преобразовываться по двузначному представлению при преобразованиях любой точечной группы. Таблицы двузначных неприводимых представлений всех кристаллических точечных групп составлены Костером [85].

Мы покажем теперь, как можно найти двузначные представления, следуя методу Опеховского [103], основанному на ранней работе Бете [7]. Эти представления могут быть найдены для циклической группы n , диэдральной группы $n2$ и родственных им групп, используя полуцелые значения k в (16.10) и поступая так же, как выше. Однако более удобным и общим является следующий способ. Рассмотрим точечную группу собственных вращений \mathfrak{d} и соответствующую группу \mathfrak{S} матриц, взятых из представления $D^{(1/2)}$ (8.24) полной группы вращений. Ясно, что эти матрицы удовлетворяют всем групповым требованиям, поскольку матрицы (8.24) образуют представление. Однако вследствие знаков „+“ или „-“ в (8.24), т. е. двузначности $D^{(1/2)}$, \mathfrak{S} содержит в два раза больше элементов, чем \mathfrak{d} . Следовательно, любое однозначное представление \mathfrak{d} автоматически порождает двузначное представление \mathfrak{S} . Однозначное представление \mathfrak{S} может быть, конечно, найдено прямыми методами § 14. Группа матриц \mathfrak{S} называется *двойной группой* \mathfrak{d} .

Эта методика становится более ясной, если рассмотреть специальный пример преобразований (4.13) точечной группы 32 . Пусть B есть матрица (2×2) (8.24), взятая со знаком плюс и представляющая вращение $R(2/3\pi, z)$, т. е. преобразование B' в (4.13). Пусть \bar{B} — та же самая матрица, взятая со знаком минус. Аналогично пусть E , \bar{E} , A , \bar{A} , K , \bar{K} , L , \bar{L} , M , \bar{M} являются другими элементами \mathfrak{S} . Предположим теперь, что среди элементов \mathfrak{S} имеют место соотношения $K\bar{A} = \bar{L}$ и т. д. Эти соотношения должны соответствовать соотношениям $K'A' = L'$ и т. д. среди преобразований вращения группы \mathfrak{d} . Таким образом, если мы имеем представление D двойной группы \mathfrak{S} , такое, что $D(K)D(\bar{A}) = D(\bar{L})$ и т. д., то оно также дает представление первоначальной точечной группы \mathfrak{d} , которое, однако, будет двузначным, поскольку оба представления $D(A)$ и $D(\bar{A})$

должны соответствовать одному и тому же вращению A' . Мы не будем выписывать всю таблицу умножения группы \mathfrak{G} ; приведем лишь некоторые типичные соотношения:

$$\begin{aligned} B^2 = \bar{A}, \quad B^3 = \bar{E}, \quad B^4 = A^2 = \bar{B}, \quad \bar{A}^3 = B^6 = E, \\ K^2 = \bar{E} = \bar{K}^2, \quad K\bar{K} = E = K^4. \end{aligned} \quad (16.11)$$

Отметим, в частности, что если к повороту на 360° добавить вращения типа B^3 или K^2 вокруг той же оси, то получим всегда \bar{E} . Элементы легко объединить в шесть классов:

$$(E), \quad (\bar{E}), \quad (A, B), \quad (\bar{A}, \bar{B}), \quad (K, L, M), \quad (\bar{K}, \bar{L}, \bar{M}).$$

Эти классы почти такие же, как и раньше: например, A и B образуют один класс. Итак, \mathfrak{G} содержит 12 элементов и 6 классов, так что, согласно (14.13) и (14.6), имеются четыре одномерных и два двумерных неприводимых представления. Некоторые из них можно выписать сразу. Допустим, что мы имеем обычное однозначное неприводимое представление Δ группы \mathfrak{g} . Тогда мы можем получить неприводимое представление \mathfrak{G} , сопоставляя матрицу $\Delta(R')$ представлению Δ каждому элементу R и \bar{R} группы \mathfrak{G} . Таким образом, мы получаем из табл. 8 представления $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ табл. 12.

Таблица 12

Таблица характеров двойной точечной группы 32

	E	\bar{E}	A, B	\bar{A}, \bar{B}	K, L, M	$\bar{K}, \bar{L}, \bar{M}$
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	-1	-1
Γ_3	2	2	-1	-1	0	0
Γ_4	1	-1	1	-1	i	$-i$
Γ_5	1	-1	1	-1	$-i$	i
Γ_6	2	-2	-1	1	0	0

$\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ — однозначные представления группы 32, которые идентичны \mathcal{G}, \mathcal{A} и Γ в табл. 3 и 8 и A_1, A_2 и E в приложении Л. $\Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_6$ — новые двузначные представления.

Рассмотрим теперь элемент \bar{E} . Он коммутирует с каждым элементом (матрицей) \mathfrak{G} и, следовательно, по лемме Шура (см. приложение Г) представляется в любом неприводимом представлении матрицей cE . Так как $\bar{E}^2 = E$, то $c = \pm 1$. Поскольку $\bar{R} = R\bar{E}$ для любого R , то выбор $c = 1$ приводит к представлению уже рассмотренного типа с $\chi(R) = \chi(\bar{R})$ для всех R . Таким образом, чтобы получить другие представления, необходимо выбрать $c = -1$. Рас-

смотрим сначала одномерные представления. Так как $K^2 = \bar{E}$, то мы должны иметь $\chi(K) = -\chi(\bar{K}) = \pm 1$. Соотношение $K\bar{A} = \bar{L}$ в таком случае дает $\chi(\bar{A}) = -\chi(A) = -1$, откуда мы получаем представления Γ_4, Γ_5 в табл. 12. Представление Γ_6 можно получить из соотношения, имеющегося в задаче 14.8. Объединяя затем характеры $\chi(R), \chi(\bar{R})$, получаем все двузначные и однозначные представления точечной группы 32.

В настоящее время не существует достаточно систематического или общепринятого способа обозначения двузначных представлений, и они обычно нумеруются в последовательном порядке.

Теперь мы сформулируем некоторые общие правила, которые значительно помогают при отыскании двузначных неприводимых представлений любой данной точечной группы или любой другой конечной группы \mathfrak{g} . Отметим сначала, что способ построения матриц (8.24) двойных групп \mathfrak{G} является совершенно общим. Пусть R' — какое-либо вращение группы \mathfrak{g} . Тогда (8.24) дает две матрицы R и \bar{R} группы \mathfrak{G} , и любое неприводимое представление D группы \mathfrak{G} дает двузначное неприводимое представление $D(R), D(\bar{R})$ группы \mathfrak{g} . При составлении таблицы характеров прежде всего надо разбить элементы на классы. Далее, поскольку матрицы R, \bar{R} группы \mathfrak{G} образуют представление группы \mathfrak{g} , они перемножаются точно таким же образом, как и вращения R' группы \mathfrak{g} , исключая возможность появления знаков минус. Например, соотношение

$$P'R'(P')^{-1} = S' \quad \text{для } \mathfrak{g},$$

которое показывает, что R' и S' принадлежат одному классу, переходит в

$$P(R \text{ или } \bar{R})P^{-1} = S \text{ или } \bar{S} \quad \text{для } \mathfrak{G}.$$

Таким образом, структура классов групп \mathfrak{G} и \mathfrak{g} очень похожа. Точнее, если набор вращений R' образует класс группы \mathfrak{g} , то матрицы R, \bar{R} образуют один или два класса группы \mathfrak{G} . Из вышеприведенного обсуждения не ясно, составляют ли R, \bar{R} один класс или входят в два класса. Это можно решить следующим образом. Согласно (8.24), матрицы R и \bar{R} имеют характеры

$$\chi(R) = -\chi(\bar{R}) = 2 \cos \frac{1}{2} \theta \cos \frac{1}{2} (\chi + \varphi). \quad (16.12)$$

Так как они имеют разные характеры, они не могут принадлежать одному классу, т. е. мы получаем два класса. При подходящем выборе углов в (16.12), например, полагая $\varphi = -120^\circ$ или $+240^\circ$, мы можем всегда считать, что матрицы R образуют один класс, а матрицы \bar{R} — другой; это дает первое правило:

1. Если некоторый набор вращений R' образует класс группы \mathfrak{d} , то матрицы R образуют один класс, а матрицы \bar{R} — другой класс группы \mathfrak{S} .

Приведенные выше соображения теряют силу, когда угол вращения R' равен 180° , так как в этом случае характер (16.12) обращается в нуль. При этом R и \bar{R} могут принадлежать, а могут и не принадлежать одному классу. Предположим, что они принадлежат одному классу; тогда существует некоторый элемент S , такой, что $\bar{R} = S^{-1}RS$, т. е.

$$S\bar{R} = RS. \quad (16.13)$$

Выберем ось z в качестве оси вращения R' . Тогда, согласно (8.24), R принимает вид

$$R = \begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix}.$$

Если принять, что S имеет общий вид (8.24), и подставить в (16.13), то мы найдем $\theta = 180^\circ$. Это означает, что ось z (см. фиг. 6) изменила направление на обратное; поэтому S является поворотом на 180° вокруг оси, перпендикулярной к оси z . Это доказательство можно также применить в обратном порядке, и мы придем ко второму правилу.

II. Имеется одно исключение из правила I. Если вращения R' совершаются на 180° , то R и \bar{R} принадлежат одному классу двойной группы в том и только в том случае, если в группе, кроме того, имеется другое вращение на 180° вокруг оси, перпендикулярной к оси вращения R .

Любое представление $D(R')$ группы \mathfrak{d} дает представление группы \mathfrak{S} , если как R , так и \bar{R} поставить в соответствие $D(R')$, однако это не приводит к двузначному представлению группы \mathfrak{d} , если не понимать двузначность в очень тривиальном смысле ¹⁾. Для получения новых неприводимых представлений группы \mathfrak{S} , которые дают собственно двузначные представления группы \mathfrak{d} , необходимо, как уже показано при анализе группы 3 2, чтобы элементу \bar{E} соответствовала единичная матрица со знаком минус. Следовательно, из $\bar{R} = R\bar{E}$ мы имеем третье правило:

III. Для новых неприводимых представлений двойной группы имеет место

$$\chi(R) = -\chi(\bar{R})$$

и в исключительном случае правила II $\chi(R) = 0$.

¹⁾ То есть если не считать двузначными идентичные представления, например $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ в табл. 12. — Прим. ред.

Описанная выше методика была определена только для точечных групп, состоящих из собственных вращений. Однако любая точечная группа, содержащая несобственные вращения, является или прямым произведением собственной группы и инверсионной группы \bar{I} , или она изоморфна собственной группе, которая получается заменой каждого несобственного вращения соответствующим собственным вращением. Первый случай можно рассматривать, используя § 15 и уравнение (11.23), а последний случай — используя изоморфные собственные группы. Таким образом, представление, заданное произвольным набором функций, включая функции, зависящие от спина, мы можем разложить на неприводимые представления по отношению к любой точечной группе.

Литература

Бете [7] и Опеховский [103] рассматривают вывод двузначных неприводимых представлений. Костер [85] составил таблицы для таких представлений точечных групп кристаллов. Вывод и описание кристаллических точечных групп даны Зейцем [125], Захариазеном [150] и Мурнаганом [98]. Мурнаган [98] рассмотрел также группу икосаэдра.

Резюме

Составлены таблицы всех тридцати двух кристаллических точечных групп (см. фиг. 9 и приложение К) и характеров их однозначных неприводимых представлений (см. приложение Л). Показано, как могут быть получены однозначные и двузначные неприводимые представления любой точечной группы. Рассмотрены группы, выведенные из группы аксиальных вращений, и найдены таблицы их характеров (см. приложение М). Показано, как можно непосредственно вывести кристаллические точечные группы.

Задачи

16.1. Определить классы точечных групп 32 , 422 , 622 и, исходя из этого, составить таблицы их характеров с помощью метода, примененного в тексте при описании группы $\infty 2$.

16.2. Показать, что группы 422 и $\bar{4}m2$ должны иметь одинаковые таблицы характеров.

16.3. Выписать четыре функции, которые преобразуются соответственно по четырем одномерным представлениям группы ∞/m . Кроме того, выписать пять функций, группами максимальной симметрии которых являются соответственно ∞ , ∞/m , $\infty 2$, ∞m и ∞/m .

16.4. Несобственная точечная группа содержит элемент инверсии Π . Показать, что такая группа является прямым произведением $\mathfrak{g} \times \bar{1}$, где \mathfrak{g} — собственная точечная группа. Если несобственная точечная группа не содержит инверсию Π в качестве элемента, то показать, что изоморфная собственная точечная группа может быть построена из нее путем замены каждой несобственной оси вращения \bar{n} соответствующей собственной осью вращения n . Исходя из этого, вывести все несобственные тетрагональные точечные группы (см. фиг. 9) из собственных групп табл. 10.

16.5. Функции φ_i , $i = 1, 2, 3$, и u_+ , u_- преобразуются соответственно по представлениям $D^{(1)}$ и $D^{(1/2)}$ полной группы вращений. По какому представлению (разложенному на неприводимые части) точечной группы 32 преобразуются произведения $\varphi_i u_+$?

16.6. Система функций преобразуется по представлению $D^{(J)}$ полной группы вращений. Пусть, кроме того, $D^{(J)}$ используется для представления группы 32. Показать, что в обозначениях табл. 3 и 8

$$D^{(J)} = D^{(J-6)} + 2\mathcal{J} + 2\mathcal{A} + 4\Gamma,$$

когда J равно целому числу ≥ 6 , и что в обозначениях табл. 12

$$D^{(J)} = D^{(J-3)} + \Gamma_4 + \Gamma_5 + 2\Gamma_6,$$

когда J равно половине нечетного целого числа > 3 .

16.7. Построить характеры собственно двузначных представлений группы 422.

16.8. R и S — любые два элемента группы из одного класса. Показать, что существует элемент T , такой, что $T^{-1}ST = R$.

16.9. Показать, что в любом представлении $\chi(R)^* = \chi(R^{-1})$. Какие следствия вытекают отсюда для характеров однозначных и двузначных неприводимых представлений группы вращений на 180° [103].

16.10. Показать, как построить полиномы степени n , которые преобразуются по данному представлению точечной группы [101].

§ 17. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ТЕОРИЕЙ ГРУПП И МЕТОДОМ ДИРАКА

В этой книге мы развили метод теории групп для нахождения и обозначения полной системы функций, обычно являющихся собственными функциями гамильтониана. Это на первый взгляд противоречит более привычному методу, развитому Дираком [36], в котором в качестве полной системы функций используются собственные функции, общие для набора коммутирующих операторов (см., например, [122],

§ 24). Цель этого параграфа состоит в том, чтобы сравнить эти два подхода ¹⁾ и показать, что они полностью эквивалентны.

Кратко метод Дирака состоит в следующем. Пусть ψ — собственная функция двух операторов A и B с собственными значениями a , b :

$$A\psi = a\psi, \quad B\psi = b\psi.$$

Отсюда следует, что

$$AB\psi = Ab\psi = ba\psi = aB\psi = Ba\psi = BA\psi,$$

т. е.

$$(AB - BA)\psi = 0.$$

Это дает возможность предположить, что собственные функции, такие как ψ , по всей вероятности, должны существовать, если $AB - BA = 0$, т. е. если два оператора коммутируют. Действительно, можно показать ([36], § 17), что собственные функции одновременно двух коммутирующих операторов образуют полную систему функций. Используя несколько коммутирующих операторов, мы можем добиться, чтобы две разные функции всегда имели различные наборы собственных значений. Это дает определенный способ обозначения полной системы функций. В качестве одного из операторов обычно выбирают гамильтониан, так что собственные функции выбираются в соответствии с их энергией. В этом случае другие операторы являются интегралами движения в квантовомеханическом смысле. Более подробно, для любого оператора A , независящего явно от времени, имеем ([122], § 23)

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle A\mathcal{H} - \mathcal{H}A \rangle, \quad (17.1)$$

где $\langle A \rangle$ — ожидаемое значение $\int \psi^* A \psi d\tau$ оператора A . Если A коммутирует с \mathcal{H} , то $\langle A \rangle$ постоянно для любого состояния $\psi(t)$ и A называется интегралом движения.

Непрерывные группы

Если гамильтониан \mathcal{H} инвариантен относительно группы преобразований, образующих непрерывную последовательность в зависимости от некоторых координат q_i , то соотношение между теоретико-групповым и дираковским методами классификации собственных функций является очень простым. Предположим, что \mathcal{H} не зависит

¹⁾ Результаты этого параграфа нигде не используются в книге. Он был включен в книгу для помощи тем читателям, первоначальное знакомство которых с квантовой механикой было основано на книге Дирака или которые по другим причинам предпочитают исходить из полного набора коммутирующих операторов.

от q_1 . Тогда, если мы рассматриваем \mathcal{H} как классический гамильтониан, то канонически сопряженный q_1 импульс p_1 является интегралом движения, так как

$$\frac{dp_1}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_1} = 0.$$

С точки зрения квантовой механики оператор p_1 коммутирует со всеми p_i и всеми q_i , исключая q_1 . Поскольку \mathcal{H} не содержит q_1 , то p_1 также коммутирует с \mathcal{H} . Согласно (17.1), p_1 является интегралом движения, так же как и при классическом рассмотрении и может быть выбран в качестве одного из операторов, образующих полный набор. Простым примером является случай, когда электрон атома водорода находится в однородном магнитном поле H , направленном по оси z . Гамильтониан (без учета спина) равен

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e^2}{r} + \frac{e\hbar}{2mc} H \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 r^2 \sin^2 \theta. \quad (17.2)$$

Гамильтониан написан не совсем в канонической форме, но он не зависит явно от φ . Таким образом, величина, канонически сопряженная φ , а именно, момент L_z вокруг оси z , является интегралом движения, как и следовало ожидать с классической точки зрения. Следовательно, собственные функции имеют определенное значение L_z , а именно $m\hbar$ ([122], § 14). Это иллюстрирует точку зрения Дирака.

С теоретико-групповой точки зрения мы могли бы поступить следующим образом. Так как \mathcal{H} не зависит от q_1 , то он инвариантен относительно всех преобразований $q_1 = Q_1 + \Delta q_1$. Таким образом, гамильтониан \mathcal{H} инвариантен относительно бесконечно малого преобразования I_1 . Более того, все эти преобразования образуют непрерывную группу. Тогда, если мы имеем векторное пространство, преобразующееся неприводимым образом относительно этой группы, то мы можем использовать I_1 для выбора в этом пространстве функций, инвариантных относительно преобразования I_1 , и взять их в качестве базисных векторов. Далее, эти собственные функции оператора I_1 в точности совпадают с собственными функциями, которые мы могли бы найти, используя введенный выше интеграл движения p_1 , так как между ними существует соотношение $p_1 = \hbar I_1$ (8.29). Таким образом, имеется очень тесная связь между классическими результатами, подходом Дирака и теоретико-групповым методом.

Конечные группы

Вышеприведенные рассуждения полностью теряют силу, когда группой симметрии гамильтониана является конечная группа \mathcal{G} , так как в этом случае не существует бесконечно малых преобразований. Рассмотрим, например, гамильтониан (4.12) электрона, движущегося

в поле трех протонов, расположенных в вершинах равностороннего треугольника. Какой классический интеграл движения соответствует тому факту, что потенциал обладает треугольной симметрией? Мы могли бы ввести координату $q_1 = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, которая соответствует шести эквивалентным положениям треугольника. Тогда \mathcal{H} действительно не зависит от q_1 ; но, поскольку q_1 не является непрерывной переменной, не существует канонически сопряженного q_1 импульса и такие производные, как $\partial q_1 / \partial t$, $\partial \mathcal{H} / \partial q_1$, теряют смысл. На самом деле, совсем не очевидно, какой полный набор коммутирующих операторов надо использовать в этой задаче, чтобы получить удобную систему общих собственных функций. Поэтому воспользуемся методом теории групп и предположим, что мы имеем собственные функции $\psi_i^{(\lambda r)}$ гамильтониана \mathcal{H} , выбранные таким образом, что они преобразуются по неприводимым представлениям $D^{(\lambda)}$ группы симметрии \mathfrak{G} гамильтониана \mathcal{H} . Построим набор операторов P_k , общими собственными функциями которых являются $\psi_i^{(\lambda r)}$.

Рассмотрим оператор

$$P_k = \frac{1}{h_k} \sum_{\text{По всем } T \text{ в классе } k} T_k = \quad (17.3a)$$

$$= \frac{1}{h} \sum_{\text{По всем } S \text{ в } \mathfrak{G}} S T_k S^{-1}, \quad (17.3b)$$

где S — любой элемент группы \mathfrak{G} и T_k — любой элемент k -го класса. Как и в § 14, h — число элементов группы \mathfrak{G} и h_k — число элементов k -го класса. Из (17.3b) следует, что P_k коммутирует с каждым элементом \mathfrak{G} ¹⁾. Отсюда по лемме Шура (см. приложение Г) P_k представляется умноженной на a_k единичной матрицей по отношению к неприводимой системе базисных векторов $\psi_i^{(\lambda r)}$, $i = 1, 2, \dots$. Следовательно, используя (17.3a) и беря сумму диагональных матричных элементов, имеем

$$a_k n_\lambda = \frac{1}{h_k} \sum_{T_k} \chi^{(\lambda)}(T_k), \quad (17.4)$$

¹⁾ В самом деле, для элемента группы Q имеем

$$\begin{aligned} Q P_k &= \frac{1}{h} \sum_S (Q S T_k S^{-1}) = \frac{1}{h} \sum_S (Q S) T_k (S^{-1} Q^{-1}) Q = \\ &= \left[\frac{1}{h} \sum_{S'} S' T_k S'^{-1} \right] Q = P_k Q, \end{aligned}$$

где $S' = QS$ пробегает все элементы группы, так же как и S . — Прим. ред.

т. е.

$$a_k = \frac{\chi_k^{(\lambda)}}{n_\lambda},$$

где n_λ — размерность $D^{(\lambda)}$. Таким образом, $\psi_i^{(r)}$ есть собственная функция P_k с собственным значением (17.4). Так как характеры $\chi_k^{(\lambda)}$ при $k = 1, 2, \dots$ полностью характеризуют неприводимое представление, набор собственных значений a_k (17.4) может служить для однозначного указания на то, какому неприводимому представлению принадлежит данная функция. Более того, так как P_k коммутирует с любым T , то, согласно (17.3а), он коммутирует с любым P_l . Далее, любой элемент T из группы \mathfrak{G} является преобразованием симметрии гамильтониана \mathcal{H} . Следовательно, действуя на $\mathcal{H}\psi$, он изменяет только волновую функцию ψ ; поэтому $T\mathcal{H}\psi = \mathcal{H}T\psi$, откуда

$$T\mathcal{H} = \mathcal{H}T. \quad (17.5)$$

Таким образом, T , а следовательно, и P_k являются интегралами движения. Поэтому функции $\psi_i^{(r)}$, преобразующиеся по неприводимому представлению $D^{(\lambda)}$, являются общими собственными функциями набора коммутирующих операторов $\mathcal{H}, P_1, P_2, \dots$. Собственные значения операторов P_k различны для разных неприводимых представлений, а значения энергий (собственные значения \mathcal{H}) отвечают различным значениям r , например волновым функциям $2p, 3p, 4p, \dots$ в атоме, так как все они преобразуются при вращениях по представлению $D^{(1)}$. Операторы P_k нельзя различать по их действию на различные $\psi_i^{(r)}$, $i = 1, 2, \dots$, одного неприводимого представления; однако легко построить другие операторы, обладающие таким свойством (см. задачу 17.3).

Резюме

Теоретико-групповой метод состоит в классификации собственных функций гамильтониана \mathcal{H} согласно неприводимым представлениям группы симметрии \mathfrak{G} . Мы показали, что он полностью эквивалентен методу Дирака, в котором строится полная система общих собственных функций \mathcal{H} и других коммутирующих интегралов движения.

Задачи

17.1. С помощью принятых в тексте обозначений показать, что I_1 является интегралом движения, не используя соотношение $P_1 = \hbar I_1$.

17.2. Показать, что два выражения (17.3) равны между собой.

17.3. В обозначениях § 14 рассмотреть оператор

$$Q_{\lambda i} = \sum_T D_{ii}^{(\lambda)*}(T) T,$$

где сумма берется по всем T , а суммирование по i не производится. Показать, что $Q_{\lambda i}$ коммутирует с любым $Q_{\mu j}$, любым P_k (17.3) и с гамильтонианом. Как действует $Q_{\lambda i}$ на собственную функцию $\psi_j^{(\mu r)}$ гамильтониана? Исходя из этого, рассмотреть возможность использования $Q_{\lambda i}$ (с P_k или без них) в качестве полного набора коммутирующих интегралов движения.

17.4. Электрон движется в поле, максимальная симметрия которого соответствует точечной группе 32. Построить минимальное число коммутирующих операторов, которые образуют такой полный набор, что общие собственные функции однозначно определяются набором их собственных значений. Подробно выписать операторы и собственные функции.

ДАЛЬНЕЙШИЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ СВОБОДНЫХ АТОМОВ И ИОНОВ

В гл. II дан очерк квантовой теории свободных атомов, главной целью которого было проиллюстрировать использование теории групп в квантовой механике. В настоящей главе мы применим теорию группы к некоторым более специальным аспектам теории атомов, а затем в остальных главах — к избранным задачам из других разделов физики.

§ 18. ПАРАМАГНИТНЫЕ ИОНЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Введение

У большинства атомов, когда они превращаются в ионы, как, например, в кристаллических солях, образуются конфигурации замкнутых оболочек. Это происходит либо за счет потери валентных электронов (металлические ионы), либо за счет достраивания незаполненной оболочки (отрицательные ионы). Такие ионы с замкнутыми оболочками находятся, следовательно, в $1S$ -состоянии, которое является диамагнитным, невырожденным и обычно не дает интересных эффектов. Однако металлы переходной и редкоземельной групп являются исключением из этого правила, так как они имеют внутренние незаполненные $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -, $4f$ - и $5f$ -оболочки. Их ионы, вообще говоря, имеют парамагнитные вырожденные основные состояния, которые в кристаллах расщепляются под влиянием электрических полей. В кристаллической соли такой ион окружен некоторой регулярной структурой, образованной другими ионами и молекулами воды. Более строго ион и его окружение следует рассматривать как большую молекулу и описывать их взаимодействие в виде ковалентных и других связей и т. п. Однако было показано, что в хорошем приближении можно считать, что окружение создает просто электростатический потенциал — *кристаллическое поле*, которое действует на парамагнитный ион. Это поле вместе со спин-орбитальной связью расщепляет основной терм на ряд уровней. Начиная с 1946 г., парамагнитный резонанс использовался для весьма детального изучения самых низких из этих энергетических уровней и их изменения под влиянием приложенных магнитных полей. Поэтому точное вычисление этих уровней представляет значительный интерес. Сравнение вычисленных и наблюдаемых уровней позволяет определить значения

различных параметров, таких, как напряженность электрических полей, а также проливает свет на некоторые тонкие явления, которые играют роль в квантовой теории атомов. Имеются обзорные работы [13, 19], посвященные этому кругу явлений.

Использование свойств симметрии дало в гл. II весьма общие результаты, относящиеся к любым атомам и ионам. Но в этом параграфе мы используем теорию группы совсем в другой роли. Вследствие того, что парамагнитные ионы находятся в различных основных состояниях, и благодаря различию кристаллических структур почти каждую соль следует рассматривать отдельно. Теория групп используется для того, чтобы помочь при вычислении определенных матричных элементов и искомых расщеплений. Следовательно, в настоящем параграфе мы не будем стремиться дать общие представления, а рассмотрим две определенные соли — этилсульфат церия и сульфат хрома. Рассмотрение этих примеров достаточно для иллюстрации большинства понятий. Уровни энергии определяются путем построения матрицы гамильтониана и решения секулярного уравнения, часто используя теорию возмущений ([122], § 22). Это требует длинных и сложных расчетов, и поэтому мы лишь в общих чертах покажем, как можно использовать теорию групп для вычисления матричных элементов этого типа, встречающихся в процессе расчета, а также для определения характера расщепления на каждом этапе.

Кристаллическое поле в этилсульфате церия

Формула этой соли имеет вид $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; она кристаллизуется в гексагональной системе, так что на элементарную ячейку приходится две молекулы воды. Два иона церия расположены в эквивалентных точках ячейки, находящихся на поворотной оси третьего порядка, а молекулы воды и ионы этилсульфата расположены вокруг них, как показано на фиг. 10. Ионы церия и молекулы воды имеют симметрию $\bar{6}m2$, но расположение атомов в радикалах этилсульфата не имеет вертикальной зеркальной плоскости симметрии, и поэтому вся ячейка имеет симметрию $\bar{6}$. Рассмотрим потенциальную энергию $V_c(\mathbf{r})$ электрона, относящегося к иону церия, в электростатическом поле всех молекул воды и других ионов. Так как в области иона Ce^{3+} плотность заряда других ионов равна нулю, то V_c можно записать в виде разложения по сферическим функциям Y_l^m 1):

$$V_c = \sum_{l, m} A_l^m r^l Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (18.1)$$

1) В этом параграфе у сферических функций Y_l^m и других величин мы пишем индекс m сверху, а не внизу в соответствии с тем, как это принято в большинстве работ по парамагнитному резонансу.

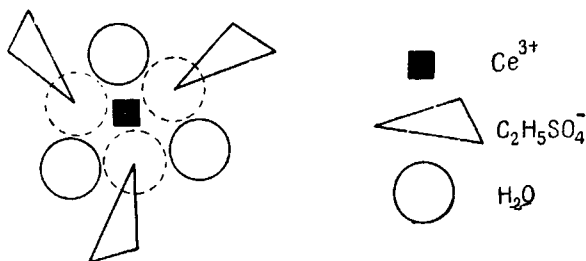
Чтобы потенциал V_c имел тригональную симметрию, должно быть

$$A_l^m = 0, \text{ за исключением случаев } m = 0, \pm 3, \pm 6, \dots, \quad (18.2)$$

так как $R(\varphi, z)Y_l^m = e^{im\varphi}Y_l^m$. Поскольку группа $\bar{6}$ содержит плоскость симметрии m_z , выражение (18.1) должно содержать лишь четные степени z , в силу чего

$$A_l^m = 0, \text{ за исключением случаев } (l - m) = \text{четное число}. \quad (18.3)$$

Ион церия имеет конфигурацию $4f$ и, если пренебречь примесью



Фиг. 10. Схема молекулы этилсульфата церия $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Каждый сплошной круг изображает молекулу воды, лежащую в плоскости страницы, а каждый пунктирный — две молекулы воды, одна из которых расположена под плоскостью страницы, а другая — над ней. Ионы Ce^{3+} и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ также расположены в плоскости страницы.

других конфигураций, энергия которых примерно на $40\,000 \text{ см}^{-1}$ больше, все матричные элементы V_c содержат интегралы

$$\int \varphi_{4f}^* r^l Y_l^m \varphi_{4f} d\tau, \quad (18.4)$$

где φ_{4f} — волновые функции $4f$ -орбит. Так как эти функции преобразуются по представлению $D^{(3)}$ группы вращений, произведения $Y_l^m \varphi_{4f}$ преобразуются по

$$\sum D^{(j)}, \quad |l-3| \leq j \leq l+3$$

и, согласно фундаментальной теореме (13.86), интеграл (18.4) равен нулю, если j не содержит значение $j=3$, т. е. для $l > 6$. Кроме того, Y_l^m должны быть четными, т. е. иметь четное l . Из этих двух ограничений и (18.2) и (18.3) следует, что отличными от нуля могут быть только константы $A_0^0, A_2^0, A_4^0, A_6^0, A_6^6, A_6^{-6}$ при условии $A_6^{-6} = A_6^6$, так что выражение (18.1) действительно. Начало отсчета

координаты φ может быть выбрано так, чтобы A_6^6 было действительным. Выражая $r^i Y_i^m$ в декартовых координатах x, y, z , получаем

$$V_c = B_0^0 + B_2^0(3z^2 - r^2) + B_4^0(35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) + \\ + B_6^0(231z^6 - 315r^2z^4 + 105r^4z^2 - 5r^6) + \\ + B_6^6(x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6), \quad (18.5)$$

где нормировочные коэффициенты включены в константы B . Поскольку мы ограничиваем свое рассмотрение наиминимальной конфигурацией, выражение (18.5) обладает в действительности более высокой симметрией $\bar{6}m2$, а не симметрией $\bar{6}$. Следовательно, эффективный гамильтониан для иона церия обладает симметрией $\bar{6}m2$.

Расщепление энергетических уровней в этилсульфате церия

Конфигурация $4f$ иона Ce^{3+} , обладающая наиболее низкой энергией, содержит только терм 2F . У свободного иона этот терм расщепляется вследствие спин-орбитального взаимодействия на два уровня с $J=5/2$ и $J=7/2$. Согласно правилу Гунда (см. § 12), уровень с $J=5/2$ лежит ниже. Расстояние между уровнями около 2000 см^{-1} , а расщепление, вызываемое взаимодействием V_c , порядка 200 см^{-1} , так что его в хорошем приближении можно учитывать как возмущение. Сначала мы рассмотрим расщепление уровня с $J=5/2$, которое обусловлено взаимодействием V_c в первом приближении теории возмущений. Можно провести и более точное теоретическое рассмотрение (оно необходимо, чтобы полностью интерпретировать экспериментальные данные). Эта более точная теория включает в себя одновременное рассмотрение спин-орбитальной связи и взаимодействия V_c и решение секулярного уравнения сразу для всех 14 состояний без использования теории возмущений [43]. Рассматривая возмущение (18.5), мы видим, что B_0^0 сдвигает все уровни одинаково, так что этим возмущением можно пренебречь. Члены возмущения B_6^0 и B_6^6 имеют только нулевые матричные элементы между всеми состояниями, относящимися к $J=5/2$, так как произведение $Y_6^m \psi(J=5/2, M_J)$ преобразуется по сумме представлений

$$\sum D^{(J)}, \quad J = \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \dots, \frac{17}{2},$$

которая не содержит представления веса $J=5/2$. Следовательно, остается рассмотреть возмущение исходного гамильтониана

$$\sum_i V'_c(\mathbf{r}_i) = \sum_i [V_2^0(\mathbf{r}_i) + V_4^0(\mathbf{r}_i)], \quad (18.6)$$

где суммирование производится по всем электронам иона Ce^{3+} и

$$V_2^0 = B_2^0(3z^2 - r^2), \quad (18.7)$$

$$V_4^0 = B_4^0(35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4). \quad (18.8)$$

Возмущение (18.6) инвариантно относительно вращений вокруг оси z и поэтому квантовое число $M_J = M$ можно по-прежнему использовать для обозначения энергетических состояний. Возмущение (18.6) инвариантно также относительно оси вращения второго порядка x , вследствие чего состояния $\psi(M)$ и $\psi(-M)$ обладают одинаковой энергией (см. § 16 и приложение М). Следовательно, относительные энергии трех дублетов равны

$$\langle M | V_c' | M \rangle, \quad M = \pm \frac{1}{2}, \quad \pm \frac{3}{2}, \quad \pm \frac{5}{2}, \quad (18.9)$$

где для матричных элементов мы использовали обозначения Дирака (13.9). Поскольку ион Ce^{3+} имеет нечетное число электронов, согласно теореме Крамерса (см. § 19), максимальным возможным расщеплением является расщепление на дублеты, и учет возмущения (18.5) в более высоких приближениях может дать только сдвиги этих уровней.

Рассмотрим сначала первый член выражения (18.6). Поскольку выражения $\sum 3z_i^2 - r_i^2$ и $3J_z^2 - J^2$ при вращениях преобразуются одинаково¹⁾, то их матричные элементы пропорциональны в рамках данной неприводимой совокупности состояний, как это следует из § 13, и мы можем написать

$$\langle M | \sum V_2^0 | M' \rangle = \langle M | \alpha [3J_z^2 - J(J+1)] | M' \rangle. \quad (18.10)$$

Следовательно, вклад V_2^0 в энергии (18.9) равен

$$- 8\alpha \left(M = \pm \frac{1}{2} \right), \quad - 2\alpha \left(M = \pm \frac{3}{2} \right), \quad 10\alpha \left(M = \pm \frac{5}{2} \right). \quad (18.11)$$

Остается вычислить величину α . Пусть волновая функция всех электронов в ионе Ce^{3+} представляется в виде одного детерминанта и обозначается через $\psi(m_l, m_s)$, где m_l и m_s — квантовые числа одного $4f$ -электрона вне замкнутых оболочек. Условимся, что когда для обозначения состояния используется только одно квантовое число, оно означает M_J , а пара квантовых чисел относится к значениям m_l и m_s . Функции $\psi(m_l, m_s)$ преобразуются при вращениях

¹⁾ Везде в этом параграфе мы для удобства опускаем множитель \hbar при всех операторах моментов. Таким образом, мы пользуемся символами J_z , $l_{z,i}$ вместо I_z полн., $I_{z,orb. i}$ и т. д.

по представлению $D^{(3)} \times D^{(1/2)}$, и мы можем образовать линейные комбинации

$$\psi\left(M_J = \frac{5}{2}\right) = a\psi\left(3, -\frac{1}{2}\right) + b\psi\left(2, \frac{1}{2}\right),$$

где a и b , так же как и в формуле (9.7), — коэффициенты Вигнера. Они равны (см. приложение И) $a = \sqrt{6/7}$, $b = -\sqrt{1/7}$. Таким образом,

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{5}{2} \left| \sum V_2^0 \right| \frac{5}{2} \right\rangle &= a^2 \left\langle 3, -\frac{1}{2} \left| \sum V_2^0 \right| 3, -\frac{1}{2} \right\rangle + \\ &+ b^2 \left\langle 2, \frac{1}{2} \left| \sum V_2^0 \right| 2, \frac{1}{2} \right\rangle. \end{aligned} \quad (18.12)$$

Поскольку выражения $3z^2 - r^2$ и $3l_z^2 - l(l+1)$ преобразуются при вращениях одинаково, имеем

$$\begin{aligned} \left\langle 3, -\frac{1}{2} \left| \sum V_2^0 \right| 3, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \\ &= \left\langle 3, -\frac{1}{2} \left| \beta \sum [3l_{z1}^2 - l_1(l_1+1)] \right| 3, -\frac{1}{2} \right\rangle = 15\beta, \\ \left\langle 2, \frac{1}{2} \left| \sum V_2^0 \right| 2, \frac{1}{2} \right\rangle &= \left\langle 2, \frac{1}{2} \left| \beta \sum [3l_{z1}^2 - l_1(l_1+1)] \right| 2, \frac{1}{2} \right\rangle = 0, \end{aligned} \quad (18.13)$$

причем замкнутые оболочки не дают вклада (см. задачу 13.12). Далее, если

$$\varphi\left(3, -\frac{1}{2}\right) = F_{4f}(r) \sin^3 \theta e^{i3\varphi u_-}$$

дает орбиту $m_l = 3$ и $m_s = -1/2$ $4f$ -электрона, имеем

$$\begin{aligned} \left\langle 3, -\frac{1}{2} \left| \sum V_2^0 \right| 3, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \\ &= \frac{B_2^0 \int_0^\infty F^2 r^4 dr \int_0^\pi \sin^6 \theta (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta d\theta}{\int_0^\infty F^2 r^2 dr \int_0^\pi \sin^6 \theta \sin \theta d\theta} = -\frac{2}{3} B_2^0 \bar{r}^2, \end{aligned} \quad (18.14)$$

где \bar{r}^2 — среднее значение величины r^2 для любого $4f$ -состояния. Используя (18.11) — (18.14), получаем $\alpha = -(2/35) B_2^0 \bar{r}^2$. Подобным образом могут быть вычислены матричные элементы оператора V_4^0 (18.8). Окончательные выражения для уровней энергии представлены в табл. 13 (см. задачи 18.1 и 18.2). Используемый нами метод расчета матричных элементов путем замещения x , y , z операторами J_x , J_y , J_z или l_x , l_y , l_z называется методом операторных

Таблица 13

Энергия и g -факторы низших дублетов

Дублет M	Энергия	g_z	g_x, g_y
$\pm 1/2$	$-8\alpha + 2\gamma$	$6/7$	$18/7$
$\pm 3/2$	$-2\alpha - 3\gamma$	$18/7$	0
$\pm 5/2$	$10\alpha + \gamma$	$30/7$	0

$$\alpha = -\frac{2}{35} B_2^0 r^2, \quad \gamma = \frac{8}{21} B_4^0 r^4.$$

эквивалентов. Он детально разработан Стивенсом [136], который также составил некоторые полезные таблицы.

Значения g -фактора для этилсульфата церия

Рассмотрим теперь влияние слабого магнитного поля \mathbf{H} на уровни энергии. К исходному гамильтониану следует добавить возмущение

$$\beta \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \quad (18.15)$$

где β — магнетон Бора $eh/2mc$ ([122], § 39). Оно, как правило, расщепляет каждый дублет, и расщепление ΔE обычно выражается в виде

$$\Delta E = g(M)\beta H, \quad (18.16)$$

где g — коэффициент, который мы теперь вычислим. Операторы \mathbf{L} , \mathbf{S} и \mathbf{J} при вращениях преобразуются как векторы, так что матричные элементы их составляющих пропорциональны друг другу в пределах неприводимой совокупности состояний, принадлежащей одному из значений величины J . Таким образом, возмущение (18.15) может быть записано в виде $g_L \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}$, где $g_L = 6/7$ — фактор расщепления Ланде, вычисленный в задаче 13.6. Если поле \mathbf{H} направлено вдоль оси z , то энергия каждого уровня увеличивается на $g_L \beta H M$ и сравнение с (18.16) дает

$$g_z(M) = 2g_L |M|.$$

Для поля \mathbf{H} , направленного по оси x , имеем

$$\left\langle \pm \frac{3}{2} |J_x| \pm \frac{3}{2} \right\rangle = \left\langle \pm \frac{5}{2} |J_x| \pm \frac{5}{2} \right\rangle = 0,$$

и расщепление дублетов $M = 3/2$ и $M = 5/2$ в первом порядке отсутствует. Из (8.18) имеем

$$\left\langle -\frac{1}{2} |J_x| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle -\frac{1}{2} |J_+ + J_-| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) - M(M-1)]^{1/2} \\ \left(= \frac{3}{2} \text{ при } M = \frac{1}{2} \right).$$

Таким образом, для дублета $\pm 1/2$ матрица возмущения (18.15) имеет вид

$$\frac{9}{7}\beta H \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix},$$

и уровни энергии равны $\pm (9/7)\beta H$, вследствие чего $g_x = 18/7$. Благодаря симметрии $g_y = g_x$, и мы получаем численные значения, представленные в табл. 13. Эксперименты по парамагнитному резонансу показывают, что нижний дублет в этилсульфате церия имеет $g_z = 0,955$, $g_x = g_y = 2,185$, а дублет, расположенный приблизительно на 3 см^{-1} выше, имеет $g_z = 3,72$, $g_x = g_y = 0,2$. Сравнение с g -факторами табл. 13 показывает, что мы должны идентифицировать эти уровни с $M = \pm 1/2$ и $M = \pm 5/2$ соответственно. Расхождение между вычисленными и наблюдаемыми значениями g -факторов обусловлено возмущающим влиянием уровня $J = 7/2$, расположенного приблизительно на 2000 см^{-1} выше, и членами B_6^0 и B_6^6 , входящими в (18.5). Измерения магнитной восприимчивости указывают на наличие другого уровня, лежащего приблизительно на 130 см^{-1} выше двух нижних дублетов, который должен быть уровнем $M = \pm 3/2$. Сопоставляя эти значения с относительными энергиями уровней, приведенными в табл. 13, получаем

$$B_2^0 r^2 = 25 \text{ см}^{-1}, \quad B_4^0 r^4 = -74 \text{ см}^{-1}.$$

Хотя эти значения определены приближенно, они показывают, каким образом из экспериментальных данных можно получить величину кристаллических полей. Более удовлетворительную интерпретацию результатов эксперимента дали Эллиотт и Стивенс [43], которые определили величины всех констант, входящих в (18.5) (за исключением B_0^0). В частности, оказывается, что константа B_6^6 велика и играет существенную роль. Этого и следовало ожидать, поскольку только одна эта константа отражает тригональное расположение молекул воды, в то время как все остальные члены (18.5) аксиально симметричны.

Расщепление в кристаллическом поле сульфата хрома

Соль $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обладает той же структурой, что и сульфат меди. Ион Cr^{++} расположен в центре квадрата, образованного четырьмя молекулами воды, причем над центром квадрата и под ним находятся ионы кислорода. Шесть кислородных атомов образуют приблизительно правильный октаэдр, и кристаллическое поле складывается преимущественно из большой кубической компоненты с симметрией t_3t и малой тетрагональной компоненты с симметрией $4/m\bar{m}t$. Кроме того, к искажению квадрата, образованного молекулами воды, приводит малое орторомбическое (обычно называемое

просто ромбическим) поле симметрии $m\bar{3}m$, действие которого сравнимо с эффектом спин-орбитальной связи. Рассмотрим теперь качественно расщепление энергетических уровней, учитывая симметрию и порядки величин.

Ион Cr^{++} находится в конфигурации $(3d)^4$, наименьшим термом которой является 5D (см. § 12). С учетом влияния кубического поля гамильтониан инвариантен относительно группы вращений $m\bar{3}m$ пространственных переменных и всех вращений спиновых переменных. Следовательно, остается $2S+1=5$ -кратное спиновое вырождение каждого орбитального уровня.

Невозмущенные орбитальные функции преобразуются при вращениях по представлению $D^{(2)}$, которое распадается на представления кубической группы E_g и T_{2g} (табл. 14). Характеры этого представления для преобразований группы $m\bar{3}m$ получены из (14.4), неприводимые представления группы $m\bar{3}m$ приведены в приложении Л,

Таблица 14

Неприводимые представления, характеризующие расщепление
терма 5D

Кубическое поле, точечная группа $m\bar{3}m$

$$D^{(2)} \text{ (группа вращений)} = E_g + T_{2g}$$

	$\chi(E)$	$\chi(3)$	$\chi(2_z)$	$\chi(2_d)$	$\chi(4_z)$	Четность
Группа вращений $D^{(2)}$	5	-1	1	1	-1	Положительная
E_g	2	-1	2	0	0	»
T_{2g}	3	0	-1	1	-1	»

Тетрагональное поле, точечная группа $4/m\bar{3}m$

$$E_g \text{ (кубическая группа)} = A_{1g} + B_{1g}$$

	$\chi(E)$	$\chi(2_z)$	$\chi(2_x)$	$\chi(2_d)$	$\chi(4_z)$	Четность
Кубическая группа E_g	2	2	2	0	0	Положительная
A_{1g}	1	1	1	1	1	»
B_{1g}	1	1	1	-1	-1	»

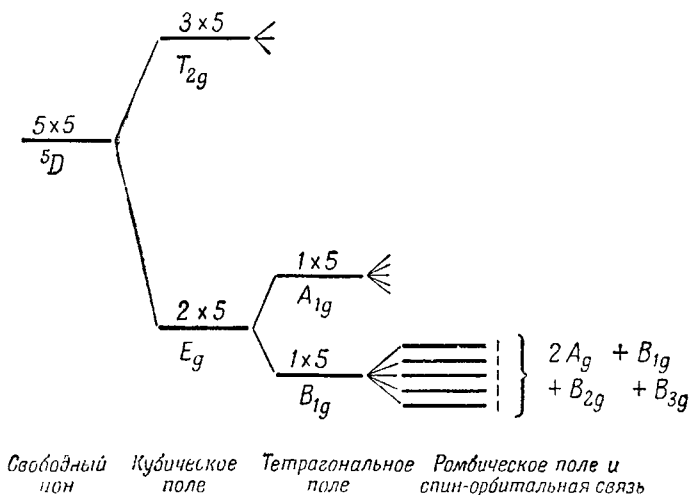
Ромбическое поле, точечная группа $m\bar{3}m$

Орбитальная функция: B_{1g} (тетрагональная группа) = A_g (ромбическая).

Спиновые функции: $D^{(2)} = A_g + A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$.

Полные функции: $A_g \times D^2 = A_g + A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$.

а разложение представлений выполнено согласно (14.2). Следовательно, терм $L=2$ расщепляется на орбитальный дублет и орбитальный триплет, причем дублет оказывается расположенным ниже (фиг. 11). Под влиянием тетрагональной составляющей поля нижний дублет расщепляется на два синглетных орбитальных состояния, которые преобразуются по представлениям A_{1g} и B_{1g} группы $4/m\bar{3}m$ (табл. 14). Предположим, что уровень B_{1g} является нижним (фиг. 11).



Фиг. 11. Расщепление термина 5D в кристаллическом поле.

Указаны кратность вырождения и симметрия каждого уровня.

Состояния, соответствующие этому уровню, преобразуются при вращениях пространственных переменных по представлению B_{1g} группы $4/m\bar{3}m$, которое соответствует представлению A_g группы $m\bar{3}m$. При вращениях, действующих на спиновые переменные, эти состояния преобразуются по представлению $D^{(S)}$, где $S=2$, а вращения, действующие одновременно и на пространственные и на спиновые переменные, дают представление $A_g \times D^{(2)}$, которое разбивается на пять одномерных представлений (табл. 14). Таким образом, совместное действие ромбического поля и спин-орбитальной связи дает окончательно пять невырожденных уровней (см. фиг. 11).

Спин-гамильтониан для сульфата хрома

Величины расщеплений в кубических и тетрагональных полях легко вычислить тем же общим способом, что и величины энергий, приведенные в табл. 13, т. е. методом операторных эквивалентов,

который был предложен Стивенсом [136]. Мы рассмотрим здесь лишь относительные величины энергий пяти нижних уровней, указанных на фиг. 11, так как именно эти величины могут быть изучены экспериментально как функции напряженности и направления приложенного магнитного поля. Как правило, невозможно дать аналитические выражения для величин этих энергий, описывающие их зависимость от поля. Вместо этого теоретические и экспериментальные результаты удобно интерпретировать с помощью матрицы порядка 5×5 , собственные значения которой являются искомыми величинами энергии [122]. Эту матрицу, которая называется *спин-гамильтонианом*, мы теперь рассмотрим.

Начнем рассмотрение с 1×5 -кратно вырожденного уровня, волновые функции которого преобразуются по представлению $B_{1g} \times D^{(2)}$ группы $4/m\bar{3}m$ пространственных и спиновых вращений (см. фиг. 11). Рассмотрим как возмущение результат действия ромбического поля, спин-орбитальной связи и внешнего магнитного поля. Поскольку все эти три возмущения дают одинаковые по порядку величины эффекты (1 см^{-1}), их нужно рассматривать одновременно как единое возмущение. Точнее говоря, ромбическое поле и возмущение $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ не приводят к расщеплению уровней в первом приближении теории возмущений, но эти возмущения сами по себе настолько велики, что во втором и более высоких приближениях они дают эффекты, сравнимые по величине с расщеплениями, обусловленными магнитным полем в первом порядке теории возмущений. Все другие уровни, появляющиеся в результате расщепления в тетрагональном поле, лежат значительно выше, так что для учета их влияния может быть использована теория возмущений. Ромбическое поле может быть разложено по сферическим функциям (18.1), и мы рассмотрим только типичный член разложения

$$V_r = \sum_i A(x_i^2 - y_i^2).$$

Спин-орбитальная связь имеет вид $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ (13.20), поскольку мы пренебрегаем эффектами всех уровней, не возникающих из расщепления термина 5D . С учетом магнитного взаимодействия (18.15) полный гамильтониан возмущения имеет вид

$$\mathcal{H}_p = V_r + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}). \quad (18.17)$$

Обозначим невозмущенные состояния, т. е. собственные состояния в тетрагональном поле (см. фиг. 11), посредством двух квантовых чисел n, M . Число n нумерует орбитальные состояния, начиная от наименьшего (B_{1g}), для которого оно равно нулю, а M — спиновое квантовое число M_S , причем $-2 \leq M \leq 2$. Заметим, что обозначения матричных элементов некоторых операторов могут быть упро-

щены. Например, в случае оператора $L_x S_x$ оператор L_x действует только на орбитальные переменные, а S_x — только на спиновые. Таким образом (см. задачу 18.5),

$$\langle nM | L_x S_x | n' M' \rangle = \langle nM'' | L_x | n' M'' \rangle \langle n'' M | S_x | n'' M' \rangle = \langle n | L_x | n' \rangle \langle M | S_x | M' \rangle, \quad (18.18)$$

где в последней строке мы опустили квантовые числа n'' , M'' , так как матричные элементы от них не зависят. В дальнейшем мы будем везде использовать такие обозначения.

Теперь наложим возмущение (18.17). В первом порядке энергетические уровни определяются матрицей порядка 5×5

$$\langle 0M | \mathcal{H}_p | 0M' \rangle. \quad (18.19)$$

Так как V_r не действует на спиновые переменные, оно дает постоянный диагональный вклад в (18.19), который сдвигает все энергии на одну и ту же величину. Этим сдвигом мы пренебрежем. Спин-орбитальная связь дает

$$\lambda \sum_{x, y, z} \langle 0 | L_i | 0 \rangle \langle M | S_i | M \rangle.$$

Это выражение равно нулю, поскольку, как будет показано ниже, равен нулю матричный элемент $\langle 0 | L_i | 0 \rangle$. Предположим, что $\psi = \psi_{\text{орб}} U_{\text{спин}}$ или некоторая антисимметричная линейная комбинация таких функций удовлетворяет не содержащему спиновых операторов уравнению Шредингера, что имеет место для наших невозмущенных состояний. В отсутствие магнитного поля все члены гамильтониана действительны. Таким образом, если $\psi_{\text{орб}} U_{\text{спин}}$ удовлетворяет уравнению Шредингера, то ему же удовлетворяет и $\psi_{\text{орб}}^* U_{\text{спин}}$. Поскольку основное орбитальное состояние невырождено, то должна быть связь $\psi^* = \alpha \psi$, где α — некоторая константа. Вводя в ψ соответствующий фазовый множитель, мы можем сделать ψ действительной функцией. Следовательно,

$$\langle 0 | L_z | 0 \rangle = i\hbar \int \varphi \left(-x \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial x} \right) \varphi \, d\tau = ia, \quad (18.20)$$

где a действительно. С другой стороны, из (8.17а) имеем

$$\langle 0 | L_z | 0 \rangle^* = \left[\int \varphi^* L_z \varphi \, d\tau \right]^* = \left[\int (L_z \varphi)^* \varphi \, d\tau \right]^* = \int \varphi^* (L_z \varphi) \, d\tau = \langle 0 | L_z | 0 \rangle$$

и, следовательно, $\langle 0 | L_z | 0 \rangle$ действительно. Сравнив этот результат с (18.20), приходим к выводу

$$\langle 0 | L_i | 0 \rangle = 0, \quad i = x, y, z. \quad (18.21)$$

Вычислим теперь магнитный член выражения (18.19). Вклад от $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$ равен нулю в силу (18.21), и остается

$$\mathcal{H}_s^{(1)} = \sum_l 2\beta H_l \langle M | S_l | M' \rangle. \quad (18.22)$$

Если поле \mathbf{H} направлено вдоль оси z , то (18.22) диагонально, и энергетические уровни в этом приближении равны

$$E_M = 2\beta H M. \quad (18.23)$$

Заметим теперь, что система, обладающая только орбитальным моментом, имеет магнитные уровни энергии $\beta H M_L$ и дает такой же вклад в восприимчивость, как и классический магнитный дипольный момент величины $\mu = [L(L+1)]^{1/2} \beta$. Подобно этому, свободный ион со спином имеет магнитный момент

$$\mu = g_L [J(J+1)]^{1/2} \beta, \quad (18.24)$$

где g_L — фактор расщепления Ланде (см. задачу 13.6). Однако в кристаллическом поле, согласно (18.23), ион Cr^{3+} имеет магнитный момент

$$\mu = 2 [S(S+1)]^{1/2} \beta, \quad (18.25)$$

как будто в последний вносит вклад только спиновый, а не орбитальный момент. В этом случае говорят, что орбитальный момент „заморожен“.

В табл. 15 сравниваются измеренные значения магнитных моментов ионов металлов переходной группы в солях с вычисленными значениями для свободных ионов [по формуле (18.24)] и для случая чисто спиновой восприимчивости [по формуле (18.25)]. Видно, что для таких ионов подавление орбитального момента является общим явлением, в основе которого лежат следующие физические причины. В свободном ионе состоянии с различными M_L имеют одинаковую энергию, а в магнитном поле магнитные моменты атомов стремятся ориентироваться в соответствии с направлением магнитного поля и, следовательно, занять состояния с минимальной величиной M_L . Однако в кристалле это невозможно, так как состояния с разными M_L имеют совершенно различные энергии. Распределения зарядов различны, и среди них существует одно наинизшее орбитальное состояние, распределение заряда в котором отстоит, насколько это возможно, далеко от электронов ближайших соседних атомов. Таким образом устанавливается наименьшее кулоновское отталкивание между двумя системами электронов. Следовательно, ион не может свободно зани-

Таблица 15

Магнитные моменты парамагнитных ионов

Ионы	Конфигурация	Основной уровень	μ расч. свободного иона	μ расч. чисто спиновой	μ эксперим.
Ti ⁺⁺⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1,55	1,73	1,8
V ⁺⁺⁺	3d ²	³ F ₂	1,63	2,83	2,8
Cr ⁺⁺⁺ , V ⁺⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	0,77	3,87	3,8
Mn ⁺⁺⁺ , Cr ⁺⁺	3d ⁴	⁵ D ₀	0,00	4,90	4,9
Fe ⁺⁺⁺ , Mn ⁺⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5,92	5,92	5,9
Fe ⁺⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	6,70	4,90	5,4
Co ⁺⁺	3d ⁷	⁴ F _{3/2}	6,63	3,87	4,8
Ni ⁺⁺	3d ⁸	³ F ₄	5,59	2,83	3,2
Cu ⁺⁺	3d ⁹	² D _{5/2}	3,55	1,73	1,9

Значения μ приведены в магнетонах Бора $\beta = eh/2mc$. Значения μ для свободного иона вычислены по формуле (18.24), а чисто спиновые — по формуле (18.25). Экспериментальные значения приводятся для характерных солей [82].

мать состояние с минимальным M_L , и в первом приближении орбитальный момент не дает вклада в магнитный момент.

Продолжим вычисление (18.17) по теории возмущений. Так как пять низших невозмущенных состояний $\psi(0, M)$ вырождены, их энергии должны представлять собой матрицу порядка 5×5

$$\mathcal{H}_s = \mathcal{H}_s^{(1)} + \mathcal{H}_s^{(2)} + \mathcal{H}_s^{(3)} + \dots \quad (18.26)$$

где $\mathcal{H}_s^{(1)}$, $\mathcal{H}_s^{(2)}$ и т. д. получены в первом, втором и т. д. приближениях теории возмущений. Эта матрица называется спин-гамильтонианом, и энергии состояний даются ее собственными значениями ([122], § 25; [114]). Гамильтониан $\mathcal{H}_s^{(1)}$ уже вычислен в (18.22). Мы представим выражение для полного \mathcal{H}_s в виде, подобном $\mathcal{H}_s^{(1)}$, т. е. выразим его через матрицы $\langle M | S_i | M' \rangle$, где $i = x, y, z$. Эти матрицы легко вычисляются с помощью (18.18). Например, $\langle M | S_x | M' \rangle$ равна

$$\begin{bmatrix} \cdot & 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & \cdot & \frac{1}{2} \sqrt{6} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \frac{1}{2} \sqrt{6} & \cdot & \frac{1}{2} \sqrt{6} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \frac{1}{2} \sqrt{6} & \cdot & 1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & 1 & \cdot \end{bmatrix} \quad (18.27)$$

Для простоты мы будем в дальнейшем использовать символ S_x для обозначения не только матрицы $\langle M | S_x | M' \rangle$, подобной (18.27), но также и для любого спинового оператора $S_x = I_{x \text{ спин}}$. В этих обозначениях (18.22) можно записать в виде

$$\mathcal{H}_s^{(1)} = 2\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} = 2\beta (H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z). \quad (18.22')$$

Вклад в спин-гамильтониан во втором порядке

$$\mathcal{H}_s^{(2)} = - \sum_{n, m} \frac{\langle 0M | \mathcal{H}_p | nm \rangle \langle nm | \mathcal{H}_p | 0M' \rangle}{E_n - E_0}. \quad (18.28)$$

Подставив для \mathcal{H}_p выражение (18.17) и перемножив члены в числителе, получим ряд членов, один из которых имеет вид

$$- \sum_{n, m} \frac{\langle 0M | \lambda L_z S_z | nm \rangle \langle nm | \beta H_z L_z | 0M' \rangle}{E_n - E_0}. \quad (18.29a)$$

Он может быть представлен в форме спин-гамильтониана

$$\frac{1}{2} \Delta g_z \beta H_z S_z, \quad (18.29б)$$

где

$$\Delta g_z = - 2\lambda \sum_n \frac{|\langle 0 | L_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0}. \quad (18.29в)$$

Этот член и $\mathcal{H}_s^{(1)}$ (18.22') могут быть затем объединены и записаны в виде

$$\beta (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z), \quad (18.30)$$

где

$$g_i = 2 + \Delta g_i.$$

Поскольку мы не учитывали V_r , система обладает тетрагональной симметрией и $g_x = g_y$. Далее, для оболочек, заполненных меньше чем наполовину, используя (11.8) и (13.16), можно легко показать, что λ положительно в соответствии с правилом Гунда (см. § 12). Таким образом, из (18.29в) и (18.30) следует, что значения g_i имеют тенденцию быть меньше 2. Например, в сульфате хрома $g_z = 1,95$. По той же причине измеренные значения магнитных моментов ионов с менее чем наполовину заполненной $3d$ -оболочкой, как правило, меньше тех значений, которые обусловлены чисто спиновыми моментами (18.25). С другой стороны, оболочки, заполненные более чем наполовину, ведут себя подобно нескольким положительным дыркам, что приводит к изменению знака λ . Это объясняет, почему в нижней половине табл. 15 измеренные магнитные моменты больше чисто спиновых.

Кроме того, из правил отбора для матричных элементов $\langle 0 | L_i | n \rangle$ следует, что уровень с $n = 1$ не дает вклада в величины (18.29), (18.30), и поэтому энергетический знаменатель $E_n - E_0$ равен по крайней мере большому расщеплению, которое дает кубическое поле (см. фиг. 11). Таким образом, в сульфате хрома Δg_i оказываются малыми величинами порядка 0,05.

Подобным путем можно показать, что член $\langle |L \cdot S| \rangle \langle |L \cdot S| \rangle$ выражения (18.28) дает вклад в спин-гамильтониан вида

$$\sum_{i,j} d_{ij} S_i S_j,$$

где d_{ij} — некоторый тензор. Вследствие тетрагональной симметрии невозмущенной системы этот тензор должен приводиться к виду

$$aS_x^2 + aS_y^2 + bS_z^2 = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \text{const.} \quad (18.31)$$

В спин-гамильтониане имеется также аналогичный член $\Delta \beta^2 H_z^2$, обусловленный наличием в (18.28) членов вида $\langle |\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}| \rangle \langle |\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}| \rangle$. Этот член очень мал, и мы им будем пренебрегать. Далее, правила отбора показывают, что все члены (18.28), содержащие V_r , равны нулю (см. задачу 18.6). Таким образом, лишь в четвертом приближении возникают члены вида

$$\sum_{\substack{n, m, n', m' \\ n'', m''}} \frac{\langle 0M | V_r | nm \rangle \langle nm | V_r | n'm' \rangle \langle n'm' | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | n''m'' \rangle \langle n''m'' | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | 0M' \rangle}{(E_n - E_0)(E_{n'} - E_0)(E_{n''} - E_0)},$$

содержащие V_r и дающие отличные от нуля вклады в спин-гамильтониан. Вследствие ромбической симметрии некоторые из них должны иметь вид (18.31), а некоторые приводиться к виду $E(S_x^2 - S_y^2)$. Имеются также очень малые поправки вида (18.30), где $g_x \neq g_y$. Поправки теории возмущений более высокого порядка дадут другие ромбические составляющие типа $S_x^4 - S_y^4$, которые оказываются весьма малыми. Таким образом, приближенное выражение для полного гамильтониана можно записать в виде

$$\mathcal{H}_s = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + 3(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z). \quad (18.32)$$

Константы не являются совершенно независимыми, так как они определяются через величины λ , $\langle 0 | L_i | n \rangle$ и ряд других. В работе [102] на основе этого спин-гамильтониана вычислены уровни энергии, которые сопоставлены с наблюдавшимися линиями парамагнитного

резонанса. Это дало следующие значения констант:

$$|D| = 2,24 \text{ см}^{-1}, \quad |E| = 0,10 \text{ см}^{-1},$$

$$g_x \approx g_y = 1,99, \quad g_z = 1,95.$$

Было показано, что эти значения констант согласуются с ожидаемыми значениями λ , расщепления в кубическом поле и др.

Литература

Обзорные работы Блини и Стивенса [13], а также Баурера и Оуэна [19] были упомянуты выше. Метод спин-гамильтониана был впервые предложен Прайсом [114] и получил дальнейшее развитие в работе Абрагама и Прайса [2] применительно к сверхтонким взаимодействиям в кристаллах. Изложение метода спин-гамильтониана имеется в работе Ниренберга [99]. Метод операторных эквивалентов кристаллических полей развит Стивенсом [136], который составил ряд полезных таблиц.

Резюме

Показано, как используются свойства симметрии для определения качественной природы расщеплений, обусловленных электрическими полями кристаллов в парамагнитных солях. При построении количественной теории необходимо вычислять большое число различного рода матричных элементов. На конкретных примерах двух солей продемонстрировано большое разнообразие способов использования свойств симметрии для вычисления указанных матричных элементов. Часто оказывается, что эти способы дают возможность построить полную теорию и получить спин-гамильтониан, содержащий как раз те немногочисленные константы, которые должны быть вычислены или найдены экспериментально.

Задачи

18.1. Показать, что в операторном эквиваленте потенциала (18.9) $35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4$ по аналогии с (18.10) выражение r^2z^2 должно быть заменено не на $J_z^2 J(J+1)$, а на

$$\frac{1}{6} \sum_{i=x, y, z} (J_z^2 J_i^2 + J_z J_i J_z J_i + J_z J_i^2 J_z + J_i^2 J_z^2 + J_i J_z J_i J_z + J_i J_z^2 J_i).$$

Используя коммутационные соотношения для операторов J_i , показать, что полный операторный эквивалент для (18.8) равен

$$\delta [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2]$$

18.2. Вычислить коэффициент δ в задаче 18.1 для иона Ce^{++} и получить, таким образом, вклад члена V_4^0 в энергетические уровни, приведенные в табл. 13.

18.3. Рассмотреть расщепление верхнего уровня на фиг. 11 под действием тетрагонального поля, а затем под действием дополнительно ромбического поля и спин-орбитальной связи.

18.4. Показать, что операторы L_x, L_y, L_z имеют нулевые матричные элементы между состояниями A_{1g} и B_{1g} , соответствующими приближению тетрагонального поля на фиг. 11.

18.5. Привести аналитическое доказательство первого равенства (18.18).

18.6. Показать, что все члены второго порядка типа (18.28), которые содержат V_r , равны либо нулю, либо константе.

18.7. Вычислить собственные значения спин-гамильтониана (18.32), когда магнитное поле равно нулю. Поставить в соответствие каждому уровню неприводимое представление группы $t t t$ (см. табл. 14).

18.8. Получить правила отбора для магнитных дипольных переходов (см. задачу 13.2) между состояниями, преобразующимися по различным неприводимым представлениям группы $t t t$.

18.9. Образец сульфата хрома помещен в микроволновый объемный резонатор, так что переменное магнитное поле направлено вдоль оси x , отнесенной к той же системе осей, что и спин-гамильтониан (18.32). Какие магнитные дипольные переходы возможны между уровнями: а) в нулевом магнитном поле, б) когда постоянное магнитное поле приложено вдоль оси z и в) когда постоянное магнитное поле направлено вдоль оси y ?

18.10*. Описать в общих чертах теорию спектров парамагнитного резонанса гидратированных солей кобальта [3].

18.11. В сплаве малого количества кобальта с медью атомы кобальта расположены группами по три атома на одной прямой, причем расстояние между ними равно расстоянию между ближайшими соседями. Предположим, что каждый из атомов кобальта имеет спин, равный единице, и что их энергия взаимодействия равна

$$\mathcal{H} = a\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + a\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + b\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3,$$

где \mathbf{S}_i — спины трех атомов, причем атом 2 центральный, а величина a положительна (антиферромагнитная связь). Показать, что, исходя из физических соображений, группа атомов может иметь спин $S=0$ или 1. Вычислить затем энергию основного состояния, выписав волновые функции, используя коэффициенты Вигнера (см. § 9) и полную симметрию \mathcal{H} . Рассмотреть, как следует производить вычисления, если \mathcal{H} содержит члены более высокого порядка, подобные $(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)^2 + (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3)^2$ или члену анизотропного обмена $(S_{1z} + S_{3z})S_{2z}$.

§ 19. ОБРАЩЕНИЕ ВРЕМЕНИ И ТЕОРЕМА КРАМЕРСА

Введение

Помимо тех типов преобразований симметрии, которые перечислены в § 3 и рассматривались выше, почти все квантовомеханические системы обладают некоторой дополнительной симметрией особого рода, называемой симметрией относительно *обращения времени*¹⁾. Рассмотрим зависящее от времени уравнение Шредингера

$$\mathcal{H}\Psi = ih \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Если произвести простую подстановку обращения времени $t \rightarrow -t$ (обозначаемую через τ), то мы получим

$$\mathcal{H}\Psi = -ih \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

после чего видно, что уравнение Шредингера не инвариантно относительно τ вследствие появления знака минус. Однако мы можем легко исправить это путем комплексного сопряжения. Комбинированная операция обращения времени и комплексного сопряжения называется *преобразованием обращения времени T*. Мы сначала продемонстрируем на примере некоторые из его свойств в простейшем виде.

Пусть электрон движется, например в атоме, в сферически симметричном потенциале, на который наложено однородное электрическое поле \mathcal{E} в направлении z . Не зависящее от времени уравнение Шредингера имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + e\mathcal{E}z \right] \psi = E\psi. \quad (19.1)$$

Гамильтониан инвариантен относительно вращений вокруг оси z , и мы можем выбрать собственные функции так, чтобы они преобразовывались по представлениям $\exp(im\varphi)$ (7.3). Поскольку мы рассматриваем только один электрон, волновая функция может быть записана в виде

$$\psi = f(r, \theta) \exp(im\varphi). \quad (19.2)$$

Все эти представления одномерны, и на первый взгляд может показаться, что все они соответствуют различным энергиям, так что

¹⁾ Единственное известное исключение представляют системы, находящиеся во внешнем магнитном поле. Имеются также причины считать, что ядерные взаимодействия, ответственные за β -распад (см. § 33), могут не быть инвариантными относительно обращения времени [75].

все уровни не вырождены. Однако это не так, как легко убедиться из следующих рассуждений. Взяв комплексное сопряжение от (19.1), получим

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + e\mathcal{E}z \right] \psi^* = E\psi^*. \quad (19.3)$$

Это показывает, что ψ^* является также собственной функцией, принадлежащей той же энергии, что и ψ . Далее, выражение (19.2) показывает, что ψ^* относится к представлению с $-m$, и если $m \neq 0$, то ψ и ψ^* должны быть линейно независимыми. Таким образом, все уровни с $m \neq 0$ являются по крайней мере двукратно вырожденными. Если же уровни n -кратно вырождены, то n должно быть четным. В более общем случае волновая функция многоэлектронного атома, содержащая спиновые переменные, удовлетворяет уравнению Шредингера, которое имеет значительно более сложный вид, чем уравнение (19.1). Однако двукратное вырождение собственных состояний, соответствующих квантовым числам M_J и $-M_J$, остается. В частности, при нечетном числе электронов

M_J равно половине целого нечетного числа $\neq 0$,

так что все уровни вырождены четное число раз. Это так называемое крамерсовское вырождение.

В настоящем примере вырождение между состояниями, принадлежащими к представлениям m и $-m$, может быть доказано с использованием симметрии уравнения (19.1), связанной с отражением в плоскости $x = 0$ (см., например, таблицу характеров для группы ∞m , приложение М). Поэтому использование симметрии $\psi \rightarrow \psi^*$, связанной с обращением времени, не обязательно.

Таким образом, мы предварительно пояснили следующие существенные аспекты операции обращения времени:

1. Обращение времени включает в себя комплексное сопряжение $\psi \rightarrow \psi^*$ и поэтому не является простым преобразованием координат, подобным рассмотренным в § 3. Следовательно, теория представлений, изложенная в § 5 и в приложении В, в данном случае неприменима, и симметрию, связанную с обращением времени, следует рассматривать, исходя из основных принципов.

2. Чтобы доказать существование вырождения, обусловленного симметрией относительно обращения времени, мы должны сначала доказать, что ψ и $T\psi$, где T — оператор обращения времени (19.5), во-первых, принадлежат одному и тому же уровню энергии и, во-вторых, линейно независимы. Таким путем можно показать, что у атома с нечетным числом электронов, помещенного в произвольное электрическое поле, в отсутствие магнитного поля все уровни будут n -кратно вырождены, где n — четное число. Это — теорема Крамерса.

3. Обычно симметрию, связанную с обращением времени, необходимо рассматривать явно только для систем, обладающих низкой пространственной симметрией и имеющих волновые функции, содержащие спиновые переменные. В других случаях вырождение, обусловленное симметрией по отношению к обращению времени, обычно обусловлено также какой-либо пространственной симметрией. Эти вопросы более подробно излагаются ниже.

Оператор обращения времени

Уравнение Шредингера, содержащее временную зависимость, имеет вид

$$\left(\mathcal{H} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi(t) = 0. \quad (19.4)$$

Кратко резюмируя исходные рассуждения, можно сказать, что оператор, действующий на $\Psi(t)$ в этом уравнении, явно не инвариантен относительно простой подстановки $t \rightarrow -t$ *инверсии* времени. Таким образом, если необходимо ввести преобразование обращения времени, то оно должно иметь более сложную форму. Мы определим оператор *обращения* времени T соотношением

$$T\Psi(\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}, -t). \quad (19.5a)$$

Здесь для всех электронных переменных $\mathbf{r}_1, \sigma_{z1}, \mathbf{r}_2, \sigma_{z2}, \dots, \mathbf{r}_n, \sigma_{zn}$ введено сокращенное обозначение $\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}$.

Этот оператор T имеет несколько важных свойств. Прежде всего рассмотрим собственную функцию Ψ стационарного состояния, т. е.

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}, t) = \psi(\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right). \quad (19.6)$$

В этом параграфе мы будем пользоваться обозначениями Ψ и ψ для волновых функций, соответственно содержащих и не содержащих временную зависимость. Имеем

$$T\Psi = \psi^*(\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right), \quad (19.7)$$

так что, если $T\Psi$ является, кроме того, некоторой собственной функцией гамильтониана, то она принадлежит тому же уровню энергии.

Из (19.5) немедленно вытекает второе свойство

$$T(a\Psi_1 + b\Psi_2) = a^*T\Psi_1 + b^*T\Psi_2. \quad (19.8)$$

Таким образом, T не является линейным оператором, и большинство положений теории представлений, изложенных в § 5 и приложении В, неприменимы по отношению к этой операции, например уравнения, из которых вытекает соотношение эквивалентности (5.15). Мы от-

метим лишь одно из вытекающих отсюда следствий, чтобы избежать в дальнейшем недоразумений. В § 7 показано, что обычная циклическая группа имеет только одномерные неприводимые представления. В то же время ниже при доказательстве теоремы Крамерса показано, что циклическая группа $E, T, T^2 = E, -T$ [см. уравнение (19.136)] имеет двумерные неприводимые представления. Таким образом, обращение времени может приводить к вырождению.

В § 11 показано, что спиновые функции u_+, u_- преобразуются при вращениях согласно представлению $D^{(1/2)}$, с помощью матриц (8.24). Так как эти матрицы комплексны, функции u_+, u_- рассматривались как комплексные величины. Однако эти обозначения требуют некоторой осторожности, поскольку комплексно сопряженным величинам u_+^*, u_-^* можно придать два различных смысла¹⁾. Чтобы получить первую интерпретацию, мы вспомним определение (11.12) величин u_+, u_- и, беря комплексно сопряженное от величин (11.12), получим $u_+^*(1) = 1, u_+^*(-1) = 0, u_-^*(1) = 0, u_-^*(-1) = 1$. Так как спинор u_+ остается при этом функцией переменной σ_z , то он должен выражаться через линейную комбинацию u_+ и u_- . Сравнивая с (11.12), получаем

$$u_+^* = u_+, \quad u_-^* = u_- \quad (19.9a)$$

Эта интерпретация используется при вычислении матричных элементов: например, имеем $u_+^*(1)u_-(1) = u_+^*(-1)u_-(-1) = 0$ и $\sum_{\sigma_z} u_+^*u_- = 0$.

В более общей форме

$$\sum_{\sigma_z} u_\alpha^* u_\beta = \delta_{\alpha\beta} \quad (19.9b)$$

как отмечено в примечании к соотношению (13.1).

Вторая интерпретация величин u_+^*, u_-^* следует из их трансформационных свойств. Комплексное сопряжение выражений (11.13) дает

$$\begin{aligned} Ru_+^* &= a^* u_+^* + b^* u_-^*, \\ Ru_-^* &= c^* u_+^* + d^* u_-^*, \end{aligned} \quad (19.10)$$

где R — действительное преобразование действительных осей координат Ox, Oy, Oz . В соответствии с видом (8.24) матриц преобра-

¹⁾ Эта неопределенность обусловлена тем, что наше рассмотрение спиноров не является вполне строгим, в частности, потому, что мы не делаем различия между строками и столбцами спиноров. На самом деле (19.9b) следовало бы записать в виде $\sum \tilde{u}_\alpha^* u_\beta = \delta_{\alpha\beta}$, используя спиноры \tilde{u}_α^* в виде строк, в то время как выражения (19.10) правильны, когда в них входят величины u_α^* , являющиеся столбцами, подобно u_α .

зований $D^{(1/2)}$ имеем

$$a^* = d, \quad b^* = -c, \quad c^* = -b, \quad d^* = a$$

и

$$R(u_-^*) = a(u_-^*) + b(-u_+^*),$$

$$R(-u_+^*) = c(u_-^*) + d(-u_+^*).$$

Таким образом, u_-^* , $-u_+^*$ преобразуются подобно u_+ , u_- , что следует также из задачи 8.16. Как и в прежних рассуждениях, предположим, что u_+^* , u_-^* должны выражаться в виде линейной комбинации u_+ , u_- . Тогда из леммы Шура следует (см. задачу Г.2), что u_- , $-u_+^*$ пропорциональны u_+ , u_- . Произвольный фазовый множитель мы можем положить равным единице и получим

$$u_-^* = -u_-, \quad u_+^* = u_+. \quad (19.11)$$

Эта интерпретация необходима в связи с соотношением (19.5а). Поэтому, чтобы завершить определение операции обращения времени, дополним (19.5а) соотношениями

$$\boxed{Tu_+ = -u_-, \quad Tu_- = u_+.} \quad (19.56)$$

Например, для одного электрона имеем

$$T[f_+(r)u_+ + f_-(r)u_-] = f_-^*(r)u_+ - f_+^*(r)u_-,$$

а для многоэлектронной функции (11.11б) получим

$$T\psi_{\text{орб.}}(r_1, r_2, \dots)u_{a1}u_{\beta 2}, \dots = \psi_{\text{орб.}}^*(r_1, r_2, \dots)(Tu_{a1})(Tu_{\beta 2}). \quad (19.12)$$

Для обычной функции $f(r)$ имеем $(f^*)^* = f$, но заметим, что из (19.11) вытекает $(u_+^*)^* = -u_+$, $(u_-^*)^* = -u_-$. Тогда из (19.12) следует, что

$$\boxed{T^2\Psi = \begin{cases} \Psi & \text{для четного числа электронов,} \\ -\Psi & \text{для нечетного числа электронов.} \end{cases}} \quad (19.13\text{а})$$

$$(19.13\text{б})$$

Преобразование гамильтониана

Действуя на уравнение Шредингера (19.4) преобразованием T , получаем с помощью (19.5а) и (19.8)

$$\begin{aligned} 0 &= T\left(\mathcal{H} - \frac{i\hbar\partial}{\partial t}\right)\Psi = T\mathcal{H}T^{-1}T\Psi - (-i\hbar)\frac{\partial}{\partial(-t)}T\Psi = \\ &= \left(T\mathcal{H}T^{-1} - \frac{i\hbar\partial}{\partial t}\right)T\Psi, \quad (19.14) \end{aligned}$$

где $T\mathcal{H}T^{-1}$ — преобразованный гамильтониан [см. примечание к уравнению (5.4)]. Поскольку (19.5) не дает указаний на то, каким образом вычисляется $T\mathcal{H}T^{-1}$, это произведение определяется по результату его действия на произвольную функцию. Пусть φ — произвольная функция, тогда $T\varphi$ — также произвольная функция. Предположим, что $\mathcal{H} = \mathcal{H}_r + i\mathcal{H}_i$, где \mathcal{H}_r и \mathcal{H}_i — действительные операторы. Под действительным мы понимаем такой оператор, который, действуя на действительную функцию, дает снова действительную функцию¹⁾. Тогда

$$\begin{aligned} [T(\mathcal{H}_r + i\mathcal{H}_i)T^{-1}]T\varphi &= T\mathcal{H}_r\varphi + Ti\mathcal{H}_i\varphi = \mathcal{H}_rT\varphi - i\mathcal{H}_iT\varphi = \\ &= (\mathcal{H}_r - i\mathcal{H}_i)T\varphi, \end{aligned}$$

как следует из (19.8) или если воспользоваться тем, что $\varphi = \varphi_r + i\varphi_i$. Таким образом, имеем

$$T\mathcal{H}T^{-1} = \mathcal{H}^*,$$

т. е. получаем обращенный во времени оператор $T\mathcal{H}T^{-1}$ путем замены каждого оператора в \mathcal{H} на его комплексно сопряженный. Например, потенциал $V(\mathbf{r})$ действителен и остается неизменным. Импульс $p_x = -i\hbar\partial/\partial x$ чисто мнимый оператор и изменяет знак: $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$. Операторы моментов количества движения также меняют знак. Для орбитального момента это следует из определения $\mathbf{l} = [\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}]$, но чтобы доказать это для спинного момента, нужно вернуться к его определению (11.6). В самом деле, оператор вращения R является действительным оператором²⁾, и из (8.1) следует, что iI_z — действительный оператор, а также, что все операторы момента количества движения iI_z — чисто мнимые. Так как \mathcal{H} — действительная функция переменных \mathbf{r} , \mathbf{p} и \mathbf{s} , имеем

$$T\mathcal{H}T^{-1} = \mathcal{H}^* = \mathcal{H}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \mathbf{s}_i). \quad (19.15)$$

¹⁾ Это определение отличается от определения, используемого, например, Дираком [36], который считает «действительным» оператор, все собственные значения которого действительны.

²⁾ Это очевидно, если рассмотреть его действие на произвольную функцию $f(x, y, z)$, так как тогда вращение сводится к действительному преобразованию действительных координат x, y, z . Это также остается справедливым при действии на спиновые функции, если рассматривать действие этого оператора на действительную функцию $(u_+ + u_+^*)$:

$$R(u_+ + u_+^*) = (au_+ + a^*u_+^*) + (bu_- + b^*u_-^*) = \text{действительной величине.}$$

Отметим также, что при выводе этого результата мы пользовались соотношениями (19.10) и это объясняет, почему мы пользовались определением комплексного сопряжения (19.11), полученным из (19.10), а не соотношениями (19.9).

Теорема Крамерса

Эта теорема утверждает: в любом электрическом поле, но в отсутствие внешнего магнитного поля, каждый уровень энергии системы с *нечетным* числом электронов n -кратно вырожден, где n — *четное* число (не обязательно одно и то же для всех уровней).

Заметим сначала, что в отсутствие внешнего магнитного поля гамильтониан содержит только четные степени импульсов и моментов количества движения. Это выполняется также для кинетической энергии $p^2/2m$ и для всех членов спин-орбитальной и спин-спиновой связи (11.8), (11.9), подобных $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$, $[\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_j] \cdot \mathbf{s}_i$, $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$ и т. д. Таким образом,

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \mathbf{s}_i) = \mathcal{H}(\mathbf{r}_i, -\mathbf{p}_i, -\mathbf{s}_i) \quad (19.16)$$

и, согласно (19.15),

$$T\mathcal{H}T^{-1} = \mathcal{H}. \quad (19.17)$$

В присутствии внешнего магнитного поля \mathbf{H} гамильтониан содержит член $(e/2mc)\mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$ ([122], § 39), который линеен по моментам количества движения, так что (19.16) не выполняется. Это показывает, почему теорема должна быть ограничена системами, не находящимися во внешнем магнитном поле. Заметим, однако, что такие взаимодействия, как спин-орбитальная связь, которые зависят от внутренних магнитных полей системы, порождаемых движением электронов, инвариантны по отношению к обращению времени, так как эти внутренние поля изменяют знак, если моменты всех частиц изменяют знак. Здесь имеет место полная аналогия с ситуацией в классической механике (см. задачу 19.4).

Из (19.17) следует, что если $\mathcal{H}\psi = E\psi$, то $\mathcal{H}T\psi = ET\psi$, так что ψ и $T\psi$ принадлежат одному и тому же уровню энергии. Для того чтобы это приводило к вырождению, необходимо показать, что они линейно независимы. Предположим, что

$$T\psi = \alpha\psi, \quad (19.18)$$

где α — некоторая константа. Тогда

$$T^2\psi = T\alpha\psi = \alpha^*T\psi = \alpha^*\alpha\psi.$$

Для систем с нечетным числом электронов это приводит к противоречию с $T^2\psi = -\psi$ (19.136), так как $\alpha^*\alpha$ положительно и не может быть равным -1 . Таким образом, предположение (19.18) неверно, и ψ и $T\psi$ линейно независимы. Так как $T^2\psi = -\psi$, кратность вырождения каждого энергетического уровня является четной, что и доказывает теорему.

Вырождение энергетических уровней

Рассмотрим атом в состоянии с $J=3/2$, помещенный в электрическое поле с симметрией точечной группы 32, которое создается кристаллическим или молекулярным окружением, и определим возможные расщепления уровней так же, как это делалось в § 6 и 14. Состояние с $J=3/2$ при вращениях преобразуется по двузначному представлению Γ , и его характеры для группы 32 равны [см. § 16 и формулу (14.4)]

$$\begin{array}{cccccc} \chi(E) & \chi(\bar{E}) & \chi(B) & \chi(A) & \chi(K) & \chi(\bar{K}) \\ 4 & -4 & -1 & 1 & 0 & 0 \end{array}$$

Из табл. 12 имеем

$$\Gamma = \Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6. \quad (19.19)$$

в силу чего можно ожидать, что уровень расщепится на два синглета (Γ_4 , Γ_5) и один дублет (Γ_6). Однако мы не рассмотрели полной группы симметрии гамильтониана, поскольку в нее входит также обращение времени; поэтому из теоремы Крамерса вытекает, что максимальное расщепление возможно лишь на дублеты. Следовательно, в этом случае обращение времени приводит к вырождению по крайней мере между уровнями Γ_4 и Γ_5 , помимо вырождения (Γ_6), обусловленного вращательной симметрией и другими типами симметрии.

Теперь мы проведем более общее рассмотрение вопроса о вырождении. Рассмотрим систему состояний ψ_i , преобразующихся по неприводимому представлению D некоторой группы \mathfrak{G} вращательных или других преобразований симметрии R

$$R\psi_j = D_{ij}(R)\psi_i. \quad (19.20)$$

Следует рассмотреть три случая:

а) Представление $D_{ij}(R)$ действительно или может быть приведено к действительному посредством эквивалентного преобразования (5.15) базисных векторов.

б) Представления $D_{ij}(R)$ и $D_{ij}^*(R)$ не эквивалентны.

в) Представления $D_{ij}(R)$ и $D_{ij}^*(R)$ эквивалентны, но не могут быть приведены к чисто действительным посредством эквивалентного преобразования (5.15) базисных векторов.

Мы должны будем дальше подразделить эти случаи и рассматривать отдельно системы с четным и нечетным числом электронов. Кроме того, мы предположим, что гамильтониан инвариантен относительно обращения времени, и определим, в каких случаях это приводит к некоторому дополнительному вырождению по сравнению с тем, которое следует лишь из симметрии группы \mathfrak{G} .

Рассмотрим сначала систему с *четным* числом электронов.

Случай (а). Предположим ψ_i уже выбраны так, что $D_{ij}(R)$ действительно. Тогда

$$RT\psi_j = D_{ij}^*(R)T\psi_i = D_{ij}(R)T\psi_i, \quad (19.21)$$

и функции $\varphi_i = \psi_i + T\psi_i$ также преобразуются по представлению $D_{ij}(R)$ группы \mathfrak{G} . Далее, из (19.13а) следует $T\varphi_i = \varphi_i$, так что система φ_i переходит сама в себя под действием *всех* преобразований симметрии, т. е. под действием преобразований группы \mathfrak{G} и обращения времени. Таким образом, не существует свойств симметрии, связывающих систему φ_i с какими-либо другими волновыми функциями, и, следовательно, дополнительное вырождение отсутствует (см. § 6, теорема 2). Примером, относящимся к этому случаю, является представление $D^{(l)}$ группы вращений, когда l — целое число. Функции $Y_{lm} + (-1)^m Y_{l,-m}$ и $l[Y_{lm} - (-1)^m Y_{l,-m}]$ являются действительными базисными векторами, преобразующимися согласно $D^{(l)}$, так что матрицы этого представления действительны. Здесь Y_{lm} — обычные сферические функции, преобразующиеся согласно (8.18). В качестве другого примера могут служить однозначные представления группы \mathfrak{S}_2 .

Случай (б). Функции $T\psi_i$ преобразуются по представлению $D_{ij}^*(R)$, которое не эквивалентно $D_{ij}(R)$, так что ψ_i и $T\psi_i$ линейно независимы (см. приложение В, лемма 5). Следовательно, представления $D_{ij}(R)$ и $D_{ij}^*(R)$ всегда встречаются совместно. Так как \mathcal{H} инвариантен относительно T , функции ψ_i и $T\psi_i$ принадлежат одному и тому же уровню энергии, и мы имеем дополнительное вырождение. Несколько таких случаев имеется среди представлений кристаллических точечных групп (см. приложение Л), например два комплексных представления группы 4, которые объединены скобками и обозначены через E . Если имеется симметрия относительно обращения времени, то такие два представления всегда вырождены и ведут себя просто как единое дважды вырожденное неприводимое представление. По этой причине такая пара объединяется скобками и обозначается единым символом.

Случай (в). В этом случае обращение времени ведет к дополнительному вырождению, в чем читатель может легко убедиться, следуя указаниям к задаче 19.11. Единственный пример такого случая, с которым автору пришлось столкнуться, приведен в задаче 26.10.

Заметим, что если мы полностью пренебрегаем электронным спином, то орбитальные волновые функции всегда удовлетворяют (19.13а) и следствие симметрии по отношению к обращению времени в точности таково, как и в случае систем с четным числом электронов.

Рассмотрим теперь систему с *нечетным* числом электронов. Разница состоит в том, что мы теперь должны использовать соотношение $T^2\psi = -\psi$ вместо $T^2\psi = \psi$ (19.13).

Случай (а). Функции ψ_i и $T\psi_i$ опять преобразуются при преобразованиях группы \mathfrak{B} согласно (19.20) и (19.21). Как и при доказательстве теоремы Крамерса [см. текст ниже (19.18)], соотношение $T\psi_i = \alpha\psi_i$ не может иметь места, однако оно является единственно возможным, если ψ_i и $T\psi_i$ принадлежат к одному и тому же неприводимому векторному пространству. Следовательно, представление D входит дважды, и мы имеем дополнительное удвоение вырождения, обусловленное обращением времени.

Случай (б). Поскольку при рассмотрении аналогичного случая для четного числа электронов мы не использовали (19.13), ситуация в точности такая же, как для четного, так и для нечетного числа электронов.

Случай (в). В этом случае для нечетного числа электронов, как можно показать, мы всегда можем так выбрать базисные векторы ψ_i , что $T\psi_j$ будет линейной комбинацией ψ_i [145, 79]. Следовательно, дополнительное вырождение отсутствует. Примером этого случая служит представление $D^{(1/2)}$ группы вращений (см. задачу 19.8). На самом деле все представления $D^{(j)}$ группы вращений подходят под этот случай, если j — полуцелое число (см. задачу 19.9). Легко показать [см. (19.19)], что u_+ , u_- преобразуются по представлению Γ_6 точечной группы 32 (см. табл. 14), что также служит примером этого случая.

Подведем итог полученным результатам. Имеются три случая:

а) представление D может быть приведено к действительному,

б) D и D^* не эквивалентны,

в) D и D^* эквивалентны, но не могут быть приведены к действительным представлениям.

Для *четного* числа электронов или в пренебрежении спином имеем для этих случаев:

а) дополнительное вырождение отсутствует,

б) D и D^* встречаются совместно и между ними имеется дополнительное вырождение,

в) имеется дополнительное вырождение.

Для *нечетного* числа электронов в случаях (а) и (в) имеет место обратная ситуация.

Остается теперь решить вопрос, как устанавливается принадлежность данного неприводимого представления к той или иной категории. В особенности это относится к случаям (а) и (в), так как случай (б) может быть установлен непосредственно по таблице характеров. Мы приводим без доказательства следующий критерий, который

зависит только от групповых характеров:

$$\sum_R \chi(R^2) = \begin{cases} h & \text{— случай (а),} \\ 0 & \text{— случай (б),} \\ -h & \text{— случай (в).} \end{cases} \quad (19.22)$$

Суммирование здесь проводится по всем h элементам R группы \mathcal{G} . Для случаев (а) и (б) эти соотношения могут быть легко доказаны элементарными методами, используя указания к задаче (14.16); случай (в) более труден [145, 47, 79]. Например, из табл. 12 следует, что для группы 32 $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ принадлежат случаю (а), Γ_4 и Γ_5 — случаю (б) и Γ_6 — случаю (в).

Возвращаясь к примеру расщепления уровня $J = 3/2$ в кристаллическом поле симметрии 32 , мы видим, что состояния преобразуются по представлению Γ (19.19) группы 32 . Так как J — полуцелое, мы имеем дело с нечетным числом электронов. Представления Γ_4 и Γ_5 относятся к случаю (б) и дают дважды вырожденный уровень. Представление Γ_6 — двумерно и соответствует случаю (в); в этом случае нет никакого дополнительного вырождения, обусловленного обращением времени; это дает другой дублет. Подобно этому, состояния уровня $J = 5/2$ преобразуются по представлению

$$\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6 + \Gamma_6$$

группы 32 . Представления Γ_4 и Γ_5 совместно дают дублет. Каждое из двух представлений Γ_6 дает дублет, и нет никаких оснований ожидать, что между ними имеется вырождение.

Литература

Более подробное рассмотрение можно найти в следующих работах: общее введение — [83], обращение времени и неприводимые представления точечных групп — [7, 103], крамерсовское вырождение — [86], введение операции обращения времени и рассмотрение случаев (а) — (в) — [145], приложение к теории зон Бриллюэна — [67, 42], математическое рассмотрение случаев (а) — (в) — [79], релятивистская теория — [78, 105, 114].

Резюме

Мы рассмотрели преобразование, известное под названием обращения времени. Оно является преобразованием симметрии гамильтониана любой электронной системы в произвольном электростатическом поле при условии, что внешнее магнитное поле отсутствует. Это преобразование приводит к различным дополнительным вырождениям, помимо тех, которые обусловлены вращательной симметрией и дру-

гими типами симметрии, особенно в случаях систем с относительно низкой симметрией. В частности, теорема Крамерса утверждает, что у систем с нечетным числом электронов все состояния вырождены с четной кратностью.

Задачи

19.1. Известно, что гамильтониан системы электронов инвариантен относительно пространственной инверсии Π и относительно обращения времени T . Рассмотреть следующие взаимодействия между частицами с номерами i и j : $(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j)(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})$, $(\mathbf{r} \cdot [\mathbf{p} \cdot (\mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j)])$, $(\mathbf{r} \cdot [\mathbf{p} \cdot (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j)])$, $(\mathbf{r} \cdot [\mathbf{p} \cdot |\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j|])$, $(\mathbf{r} \cdot (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j))$, $(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s}_i)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s}_j)$, где $\mathbf{p} = \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j$ и $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Показать, что только второе и последнее из них могут входить в гамильтониан.

19.2. Рассмотреть одноэлектронную не зависящую от времени волновую функцию ψ . Показать, что оператор T может быть записан в виде $i\sigma_y C$ в смысле его действия на функцию ψ , причем C означает взятие комплексного сопряжения от орбитальной части ψ , а σ_y — спиновый оператор Паули, фигурирующий в задачах 11.1 и 11.2. Показать, что для n электронов T сводится к $(i)^n \sigma_{y1} \sigma_{y2} \dots \sigma_{yn} C$. Используя этот вид оператора T , получить соотношения (19.13). Записав гамильтониан для одного электрона в виде $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \sigma_x + \mathcal{H}_2 \sigma_y + \mathcal{H}_3 \sigma_z$, доказать справедливость формулы (19.15) [83].

19.3. Функция ψ_M относится к представлению $\exp(iM\varphi)$ группы аксиальных вращений. Показать, что $T\psi_M$ принадлежит к представлению $\exp(-iM\varphi)$.

19.4. Классическая система частиц движется под действием сил, не зависящих от скоростей. Показать, что гамильтониан обладает свойством $\mathcal{H}(q_i, p_i) = \mathcal{H}(q_i, -p_i)$, где q_i и p_i — обобщенные координаты и импульсы. Пусть $q_i(t)$, $p_i(t)$ описывают заданное движение системы. Показать, что $q_i(-t)$, $-p_i(-t)$ дают другое возможное движение, обратное первому. Провести физическое и математическое рассмотрение того, как эта ситуация нарушается в присутствии внешнего магнитного поля.

19.5. Рассмотреть расщепление уровня свободного атома, соответствующего квантовому числу J , под действием электрического поля с симметрией точечной группы 32 для $J = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots, 6$.

19.6. Рассмотреть расщепление основного состояния $J = 5/2$ иона церия в поле симметрии $\bar{6}2m$ (см. § 18). Двухзначные неприводимые представления могут быть вычислены, как в § 16, или найдены в книгах [7, 85].

19.7. Показать, что $\int (T\psi)^*(T\varphi) d\tau = \int \varphi^* \psi d\tau$, где φ^* употребляется в смысле (13.1) и (19.9). Пусть L — какой-либо оператор

момента количества движения. Показать, что он эрмитов: $\int \psi^* L \varphi d\tau = \int (L\psi)^* \varphi d\tau$, а также, что он является чисто мнимым оператором, т. е. $TL\psi = -LT\psi$. Показать, следовательно, что $\int \psi^* L \psi d\tau = - \int (T\psi)^* L (T\psi) d\tau$. Показать также, что среднее значение магнитного момента $\beta(L + 2S)$ равно нулю в любом невырожденном состоянии.

19.8. Показать непосредственно, что не существует линейных комбинаций w_1, w_2 векторов u_+, u_- , которые преобразуются при всех вращениях с действительными коэффициентами. Указание: предположить, что w_1, w_2 существуют. Используя задачу Г.2, показать, что $Tw_i = \alpha w_i$ [однако это приводит к противоречию, как отмечено в связи с (19.18)].

19.9. Функции ψ_m преобразуются по представлению $D^{(j)}$ группы вращений, где j — полуцелое. Используя задачу 8.16, показать, что функции $\varphi_m = \psi_m + i^{-2m} T\psi_{-m}$ преобразуются друг через друга при вращениях и обращении времени. Показать, что то же относится и к функциям $\chi_m = i(\psi_m - i^{-2m} T\psi_{-m})$. Доказать, что это представление всегда относится к случаю (в), рассмотренному в тексте. Указание: используя метод, указанный в задаче 19.8, показать, что это представление не может быть отнесено к случаям (а) и (б).

19.10*. Если основное состояние молекулы или молекулярного комплекса вырождено, то молекула спонтанно изменяет свою конфигурацию, так что при этом основное состояние расщепляется и степень вырождения уменьшается (эффект Яна — Теллера). Исключение составляют линейные молекулы, а также случай двукратного крамерсовского вырождения, которое не может быть снято. Пояснить происхождение этого эффекта и рассмотреть роль симметрии, связанной с обращением времени, особенно в случае, когда учитывается спин [77, 78].

19.11. Доказать, что в случае (в) для четного числа электронов симметрия, связанная с обращением времени, приводит к удвоению вырождения. Указание: показать, что $T\psi_j$ не может быть линейно независимой от ψ_i для всех j , ибо в противном случае мы могли бы образовать в векторном пространстве (ψ_1, \dots, ψ_n) функции $\varphi_j = \psi_j + T\psi_j$, удовлетворяющие условию $T\varphi_j = \varphi_j$, что приводит к случаю (а). Таким образом, по крайней мере одна из $T\psi_j$ не является линейной комбинацией ψ_i . Ортогонализуя и используя затем задачу 14.15, мы можем построить из нее полную систему функций, ортогональных функциям ψ_i и вырожденных вместе с ними.

§ 20. КОЭФФИЦИЕНТЫ ВИГНЕРА И РАКА́

Связь моментов количества движения

Предположим, что $U_m^{(j)}$ и $V_m^{(j')}$ — две системы нормированных функций, преобразующихся при вращениях по представлениям $D^{(j)}$ и $D^{(j')}$. Кроме того, предположим пока, что эти две системы являются функциями двух совершенно различных наборов переменных, таких, как орбитальные и спиновые переменные или координаты двух различных частиц. Тогда произведения $U_m^{(j)}V_m^{(j')}$ также нормированы. Используя метод, изложенный в § 9, можно в принципе составить нормированные линейные комбинации

$$W_M^{(J)} = \sum_{m, m'} (jj'mm' | JM) U_m^{(j)} V_{m'}^{(j')}, \quad (20.1)$$

которые преобразуются по $D^{(J)}$, где

$$|j - j'| \leq J \leq j + j'. \quad (20.2)$$

Фазовые множители коэффициентов $(jj'mm' | JM)$ определяются условием

$$(jj'j, J - j | JJ) \text{ — действительно и положительно} \quad (20.3)$$

для каждого значения J . Это полностью определяет векторы (20.1) и, следовательно, коэффициенты $(jj'mm' | JM)$, которые известны под названием коэффициентов Вигнера, а также коэффициентов векторного сложения, или коэффициентов Клебша — Гордана. Далее, поскольку все векторы $W_M^{(J)}$ и $U_m^{(j)}V_m^{(j')}$ нормированы, (20.1) является унитарным преобразованием в векторном пространстве $\{\dots, U_m^{(j)}V_m^{(j')}, \dots\}$, так что матрица A коэффициентов Вигнера¹⁾ унитарна: $A^{-1} = \tilde{A}^*$ (см. задачу А.10). Более того, поскольку (8.18) содержит только действительные коэффициенты, описанный в § 9 процесс составления векторов $W_M^{(J)}$ (20.1) приводит к тому, что коэффициенты Вигнера являются действительными числами, и поэтому

$$A^{-1} = \tilde{A}. \quad (20.4)$$

Следовательно, мы можем обратить (20.1) и написать

$$U_m^{(j)}V_m^{(j')} = \sum_{J, M} (jj'mm' | JM) W_M^{(J)}. \quad (20.5)$$

¹⁾ Каждая строка этой матрицы обозначается парой чисел m, m' , а каждый столбец — парой чисел J, M . Матрица, разумеется, квадратная, и порядок ее равен размерности векторного пространства (см. задачу 9.7).

Положение несколько усложняется, когда величины U и V не являются функциями совершенно различных наборов переменных, в результате чего произведение $U_m^{(j)}V_{m'}^{(j')}$, вообще говоря, не является нормированным. Однако векторы

$$\sum_{m, m'} (jj' mm' | JM) U_m^{(j)} V_{m'}^{(j')} \quad (20.6)$$

тем не менее имеют те же самые трансформационные свойства (8.18), что и в предыдущем случае (20.1). Следовательно (см. § 8), все векторы с тем же самым J имеют одинаковую амплитуду и достаточно лишь ввести в (20.6) множитель N_J , чтобы получить нормированные векторы

$$W_M^{(j)} = N_J \sum_{m, m'} (jj' mm' | JM) U_m^{(j)} V_{m'}^{(j')}, \quad (20.7)$$

где N_J не зависит от M . Чтобы обратить (20.7), можно снова использовать соотношение (20.4). Получаем

$$U_m^{(j)} V_{m'}^{(j')} = \sum_{M, J} (jj' mm' | JM) \frac{W_M^{(j)}}{N_J}. \quad (20.8)$$

Это подтверждает уравнения (9.7) и (9.8). Как уже отмечено в § 9, мы имеем

$$(jj' mm' | JM) = 0, \text{ если } M \neq m + m', \quad (20.9)$$

так что суммирование в (20.8) сводится к суммированию только по J .

Спинорные инварианты

Теперь мы проведем первую часть вывода общей формулы для коэффициентов Вигнера¹⁾. Это также послужит введением и иллюстрацией метода спинорных инвариантов [21]. Рассмотрим сумму

$$\Phi = c_j \varphi_j \quad (\text{суммирование по } j), \quad (20.10)$$

которая подвергается унитарному преобразованию T . Предположим, что φ_j преобразуются как базисные векторы

$$T\varphi_j = T_{ij}\varphi_i, \quad (20.11a)$$

а величины c_j — как коэффициенты

$$Tc_j = c_i [T^{-1}]_{ji} = T_{ij}^* c_i. \quad (20.11b)$$

¹⁾ Здесь мы в основном следуем рассмотрению Ван-дер-Вардена [140].

[Здесь использованы обозначения, объясненные в § 5 после уравнения (5.14)]. Равенство (20.11б) является следствием унитарности T (см. задачу В.2). При этих условиях сумма (20.10) остается неизменной при действии преобразования T и называется инвариантом. Чтобы складывать моменты по формуле (20.7), удобно рассматривать не произвольные системы величин U и V , а пользоваться специальной системой векторов

$$U_m^{(j)} = \frac{u_+^{j+m} u_-^{j-m}}{[(j+m)!(j-m)!]^{1/2}}, \quad V_{m'}^{(j')} = \frac{v_+^{j'+m'} v_-^{j'-m'}}{[(j'+m')!(j'-m')!]^{1/2}}. \quad (20.12)$$

Здесь u_+ , u_- и v_+ , v_- — спиноры, преобразующиеся при вращениях по представлению $D^{(1/2)}$. Из задачи 8.11 следует, что векторы (20.12) должны преобразовываться стандартным образом (8.18) по представлениям $D^{(j)}$ и $D^{(j')}$. Свое название метод спинорных инвариантов получил благодаря использованию инвариантов (20.10), в которых функции имеют вид (20.12).

Первый этап. Предположим сначала, что x_+ , x_- — две величины, которые преобразуются как коэффициенты по представлению $D^{(1/2)}$. Таким образом,

$$x_+ u_+ + x_- u_- \quad (20.13)$$

является инвариантом.

Второй этап. Поскольку (20.13) есть инвариант, величина

$$(x_+ u_+ + x_- u_-)^{2j} = (2j)! \sum_M X_M^{(j)} U_M^{(j)}, \quad (20.14)$$

где $U_M^{(j)}$ определено согласно (20.12), также является инвариантом. Следовательно, величины $X_M^{(j)}$ преобразуются как коэффициенты по представлению $D^{(j)}$. Производя разложение бинорма, получаем их явное выражение

$$X_M^{(j)} = \frac{x_+^{j+M} x_-^{j-M}}{[(j+M)!(j-M)!]^{1/2}}. \quad (20.15)$$

Третий этап. Под действием вращения R векторы v_+ , v_- преобразуются согласно формулам (8.24), которые могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} Rv_+ &= av_+ + bv_-, \\ Rv_- &= -b^*v_+ + a^*v_-, \end{aligned} \quad (20.16a)$$

или

$$\begin{aligned} R(v_-) &= a^*(v_-) + b^*(-v_+), \\ R(-v_+) &= -b(v_-) + a(-v_+). \end{aligned} \quad (20.16b)$$

Сравнение (20.16) с (20.11) показывает, что $-v_+$, v_- преобразуются как коэффициенты, поэтому выражение

$$v_- u_+ - v_+ u_- \quad (20.17)$$

является инвариантом.

Четвертый этап. Рассмотрим теперь выражение

$$Z = (v_- u_+ - v_+ u_-)^\lambda (x_+ u_+ + x_- u_-)^{2j-\lambda} (x_+ v_+ + x_- v_-)^{2j'-\lambda}, \quad (20.18)$$

где

$$\lambda = j + j' - J.$$

Из (20.13) и (20.17) следует, что Z есть инвариант. Каждый множитель может быть разложен по формуле бинома Ньютона:

$$(v_- u_+ - v_+ u_-)^\lambda = \sum_r (-1)^r \binom{\lambda}{r} (v_- u_+)^{\lambda-r} (v_+ u_-)^r,$$

где биномиальный коэффициент $\binom{\lambda}{r}$ определяется по формуле (20.25) Произведя группировку членов с одинаковыми степенями u_\pm , v_\pm , x_\pm , получаем

$$\begin{aligned} Z &= \sum_m \sum_{m'} [(j+m)!(j-m)!(j'+m')!(j'-m')!(J+M)!(J-M)!]^{1/2} \times \\ &\times \sum_r (-1)^r \binom{\lambda}{r} \binom{2j-\lambda}{j-m-r} \binom{2j'-\lambda}{j'+m'-r} U_m^{(j)} V_{m'}^{(j')} X_{m+m'}^{(j)} = \\ &= \lambda!(2j-\lambda)!(2j'-\lambda)! \sum_m \sum_{m'} a_{mm'}^J U_m^{(j)} V_{m'}^{(j')} X_{m+m'}^{(j)}, \quad (20.19) \end{aligned}$$

где ¹⁾

$$\begin{aligned} a_{mm'}^J &= \sum_r (-1)^r \times \\ &\times \frac{[(j+m)!(j-m)!(j'+m')!(j'-m')!(J+M)!(J-M)!]^{1/2}}{(j-m-r)!(j+m-\lambda+r)!(j'+m'-r)!(j'-m'-\lambda+r)!(r)!(\lambda-r)!}. \quad (20.20) \end{aligned}$$

Поскольку величины $X_M^{(j)}$ преобразуются как коэффициенты по представлению $D^{(j)}$, то величины

$$w_M^{(j)} = \sum_{m, m'} a_{mm'}^J U_m^{(j)} V_{m'}^{(j')} \quad (20.21)$$

где

$$M = m + m',$$

¹⁾ Суммирование производится по всем целым значениям r , для которых аргументы факториалов не отрицательны. Кроме того, $0! = 1$.

на которые умножается $X_M^{(J)}$ в выражении (20.19), должны преобразовываться как базисные векторы по представлению $D^{(J)}$. Это и есть искомая связь моментов количества движения, и сравнение с выражением (20.7) дает

$$(jj'mm' | JM) = b_{jj'} a_{mm'}^J \quad (20.22)$$

где $b_{jj'}$ — постоянная.

Общая формула для коэффициентов Вигнера

Результат (20.22) иллюстрирует, с одной стороны, силу а, с другой — ограниченность методов теории групп. Используя трансформационные свойства, мы нашли соотношения между векторами $\psi_M^{(J)}$ для одного и того же J , и это привело нас к соотношениям (20.20) и (20.22) между соответствующими коэффициентами Вигнера. Однако мы не получили самих коэффициентов Вигнера. Иначе говоря, мы пока не можем каким-либо систематическим образом сравнить коэффициенты Вигнера для различных значений J . Чтобы сделать это, мы должны воспользоваться некоторыми алгебраическими соображениями (в отличие от тех, которые следуют из свойств преобразований вращения), а именно: мы должны учесть требование (20.3), а также то, что, согласно определению коэффициентов Вигнера (20.1), векторы должны быть *нормированы на единицу*. Поскольку нет прямого способа нормировки функций $U_m^{(J)}$ и $V_m^{(J)}$, определенных согласно (20.12), мы вместо этого должны воспользоваться алгебраическим соотношением (20.4)¹⁾. Это дает

$$\tilde{A}A = E$$

или

$$\sum_{m, m'} (jj'mm' | JM)^2 = 1, \quad (20.23)$$

где при суммировании по m, m' следует учитывать, что

$$m + m' = M.$$

Следуя работе [29], мы теперь вычислим коэффициенты $b_{jj'}$, подставляя (20.22) в (20.23) для одного значения $M = J$, выбранного из соображений удобства. Тогда равенство (20.22) дает возможность получить все коэффициенты Вигнера. При $M = J$ имеем $m' = J - m$, и суммирование сводится к одному члену, соответствующему $r = j - m$.

¹⁾ Интерпретируя u_+ , u_- как операторы рождения и уничтожения частиц со спином $1/2$, Швингер применил свойства симметрии выражений типа (20.12) и получил при этом нормированные волновые функции. Этот способ дает возможность прямо получить коэффициенты Вигнера.

Тогда из (20.22) следует

$$(jj'm, J-m | JJ) = \frac{b_{JJj'} [(2J)!]^{1/2} (-1)^{j-m}}{(j+J-j')!(j'+J-j)!} \left[\frac{(j'+J-m)!(j+m)!}{(j'-J+m)!(j-m)!} \right]^{1/2}.$$

Подставляя это выражение в (20.23), получаем

$$\frac{b_{JJj'}^2 (2J)!}{(j+J-j')!(j'+J-j)!} \sum_m \binom{j'+J-m}{j-m} \binom{j+m}{j'-J+m} = 1. \quad (20.24)$$

Используем теперь формулу

$$\begin{aligned} \binom{\alpha}{\beta} &= \frac{\alpha(\alpha-1)(\alpha-2)\dots(\alpha-\beta+1)}{\beta!} = \\ &= (-1)^\beta \frac{(\beta-\alpha-1)(\beta-\alpha-2)\dots(1-\alpha)(-\alpha)}{\beta!} = \\ &= (-1)^\beta \binom{\beta-\alpha-1}{\beta}. \end{aligned} \quad (20.25)$$

Суммирование в (20.24) дает

$$\begin{aligned} \sum_m \binom{j'+J-m}{j-m} \binom{j+m}{j'-J+m} &= \\ &= \sum_m (-1)^{j+j'-j} \binom{j-j'-J-1}{j-m} \binom{j'-j-J-1}{j'-J+m} = \\ &= (-1)^{j+j'-j} \binom{-2J-2}{j+j'-J} = \binom{j+j'+J+1}{j+j'-J}. \end{aligned}$$

Суммирование биномиальных коэффициентов в этом выражении проведено путем сравнения коэффициентов при $x^{j+j'-j}$ в обеих частях равенства:

$$(1+x)^{j-j'-J-1} (1+x)^{j'-j-J-1} = (1+x)^{-2J-2}.$$

Таким образом, (20.24) совместно с (20.20) и (20.22) дает

$$\begin{aligned} (jj'mm' | JM) &= \left[\frac{(j+j'-J)!(j+J-j')!(j'+J-j)!(2J+1)}{(j+j'+J+1)!} \right]^{1/2} \delta_{m+m'} \times \\ &\times \sum_r (-1)^r \frac{[(j+m)!(j-m)!(j'+m')!(j'-m')!(J+M)!(J-M)!]^{1/2}}{(j-m-r)!(J-j'+m+r)!(j'+m'-r)! \times} \\ &\quad \times (J-j-m'+r)! r! (j+j'-J-r)! \end{aligned}$$

Численные значения некоторых коэффициентов Вигнера приведены в приложении И, алгебраические таблицы для случаев $j' = 1/2, 1, 3/2$ приведены в книге Кондона и Шортли [31]. Ссылки на другие таблицы приведены в приложении И.

Свойства симметрии

Коэффициенты Вигнера обладают рядом свойств симметрии относительно перестановки квантовых чисел. Эти свойства симметрии могут быть получены непосредственно из (20.26) с помощью некоторых преобразований. Однако более поучительно поступить так же, как при выводе общей формулы (20.26), т. е. сначала использовать трансформационные свойства для установления пропорциональности, а затем, рассматривая частный случай, получить алгебраически константы пропорциональности. В дальнейшем мы будем пользоваться буквами a, b, c вместо j, j', J , а соответствующие магнитные квантовые числа обозначим α, β, γ .

Пусть $U_a^a, V_\beta^b, W_\gamma^c$ — функции, преобразующиеся соответственно по представлениям $D^{(a)}, D^{(b)}, D^{(c)}$. Из (20.8) получаем матричный элемент

$$\int (W_\gamma^c)^* U_a^a V_\beta^b d\tau = (\text{const})(aba\beta|c\gamma). \quad (20.27)$$

Этот матричный элемент может быть также получен и другим путем, если вспомнить (см. задачу 8.16), что

$$(-1)^{\pm(c-\gamma)} (W_\gamma^c)^* \quad (20.28)$$

преобразуется при вращениях точно так же, как $W_{-\gamma}^c$. Следовательно, по аналогии с (20.27) получим

$$\begin{aligned} \int [(-1)^{-a+\alpha} U_a^a]^* [(-1)^{c-\gamma} W_\gamma^c]^* V_\beta^b d\tau = \\ = (\text{другая константа})(c, b, -\gamma, \beta|a, -\alpha). \end{aligned}$$

Сравнивая с (20.27) и полагая $\gamma = \alpha + \beta$, получаем

$$(aba\beta|c\gamma) = (-1)^{b+\beta} A_{abc}(cb - \gamma\beta|a - \alpha). \quad (20.29)$$

Два коэффициента Вигнера, входящие в (20.29), могут быть легко вычислены с помощью (20.26) в частном случае $\alpha = a, \beta = c - a, \gamma = c$, что дает константу A_{abc} . В результате имеем

$$(aba\beta|c\gamma) = (-1)^{b+\beta} \left(\frac{2c+1}{2a+1} \right)^{1/2} (cb - \gamma\beta|a - \alpha). \quad (20.30)$$

Все перечисленные ниже основные свойства симметрии могут быть доказаны аналогичным путем, и любые другие свойства симметрии

могут быть выведены из них

$$\begin{aligned}
 (abx\beta|c\gamma) &= (ba - \beta - \alpha|c - \gamma) = \\
 &= (-1)^{a+b-c} (ba\beta\alpha|c\gamma) = \\
 &= (-1)^{a+b-c} (ab - \alpha - \beta|c - \gamma) = \\
 &= (-1)^{a-a} \left(\frac{2c+1}{2b+1}\right)^{1/2} (ac\alpha - \gamma|b - \beta) = \\
 &= (-1)^{b+\beta} \left(\frac{2c+1}{2a+1}\right)^{1/2} (cb - \gamma\beta|a - \alpha).
 \end{aligned}
 \tag{20.31}$$

Коэффициенты Рака́

При многих расчетах приходится сталкиваться с суммами произведений коэффициентов Вигнера, для получения которых необходимо производить громоздкие вычисления, если пользоваться общей формулой (20.26) или таблицами численных величин. Обычно, используя свойства симметрии (20.31) и свойства унитарности (20.4), (20.23), эти суммы можно свести к коэффициентам Рака́ $W(abcdef)$, которые определяются выражением

$$\begin{aligned}
 W(abcdef) &= \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varphi} \frac{(-1)^{e+f-b-c}}{[(2b+1)(2c+1)]^{1/2}} \times \\
 &\times (af\alpha\varphi|c\gamma)(cd\gamma\delta|e\epsilon)(fd\varphi\delta|b\beta)(abx\beta|e\epsilon).
 \end{aligned}
 \tag{20.32}$$

Ниже мы покажем, что выражение (20.32) не зависит от квантового числа ϵ , по которому не производится суммирование, и используем это обстоятельство. Однако мы не будем сколько-нибудь подробно рассматривать свойства коэффициентов Рака́. Так как эти коэффициенты соотносят различные квантовые числа j , большинство их свойств не может быть выведено из рассмотрения преобразований вращения в основном по тем же причинам, которые были отмечены в связи с коэффициентами Вигнера. Достаточно упомянуть, что коэффициенты Рака́ были использованы для упрощения формул во многих разделах физики, включая следующие: угловая зависимость сечений рассеяния частиц и реакций, угловая корреляция последовательных распадов, структура ядра, теория сверхтонкой структуры, атомные и молекулярные спектры сложных конфигураций.

Вычисление матричных элементов

Теперь мы используем коэффициенты Вигнера и Рака́ для того, чтобы выразить величины матричных элементов некоторых общих

типов. Пусть $T_m^{(k)}$ — совокупность операторов, преобразующихся при вращениях друг через друга стандартным образом (8.18) по представлению $D^{(k)}$. Такие операторы называются неприводимыми тензорными операторами. Например, операторы

$$L_x + iL_y, \quad -\sqrt{2}L_z, \quad -(L_x - iL_y)$$

преобразуются по представлению $D^{(1)}$ стандартным образом. Компоненты симметричного тензора второго ранга, у которого сумма диагональных элементов равна нулю, преобразуются по представлению $D^{(2)}$ (см. § 9 и задачу 9.8).

Рассмотрим матричный элемент

$$\langle j_1 m_1 | T_m^{(k)} | j_2 m_2 \rangle = \int \psi^*(j_1, m_1) T_m^{(k)} \psi(j_2, m_2) d\tau. \quad (20.33)$$

Из (20.27) имеем

$$\langle j_1 m_1 | T_m^{(k)} | j_2 m_2 \rangle = B_{j_1 j_2 k} (k j_2 m m_2 | j_1 m_1),$$

где, согласно фундаментальной теореме § 13, константа $B_{j_1 j_2 k}$ не зависит от индексов m . Этот результат может быть представлен в более симметричной форме, если использовать свойство симметрии (20.30):

$$\langle j_1 m_1 | T_m^{(k)} | j_2 m_2 \rangle = B_{j_1 j_2 k} (-1)^{j_2 + m_2} \left(\frac{2j_1 + 1}{2k + 1} \right)^{1/2} (j_1 j_2 - m_1 m_2 | k - m).$$

Константу $B_{j_1 j_2 k}$ принято записывать в виде

$$B_{j_1 j_2 k} = (-1)^{j_1 + k - j_2} \frac{\langle j_1 || T^{(k)} || j_2 \rangle}{(2j_1 + 1)^{1/2}}.$$

Новая константа $\langle j_1 || T^{(k)} || j_2 \rangle$ называется приведенным матричным элементом; она также не зависит от индексов m_1, m_2, m . Двойные вертикальные черточки означают, что эта константа является не самим матричным элементом, а величиной, связанной с матричными элементами (20.33). Таким образом, окончательно получаем

$$\boxed{\langle j_1 m_1 | T_m^{(k)} | j_2 m_2 \rangle = (-1)^{j_1 + k - m_2} \frac{\langle j_1 || T^{(k)} || j_2 \rangle}{(2k + 1)^{1/2}} (j_1 j_2 - m_1 m_2 | k - m),} \quad (20.34)$$

где зависимость матричного элемента от m_1, m_2, m дается коэффициентом Вигнера.

Рассмотрим теперь матричный элемент типа

$$Z = \langle L_1 S_1 J_1 M_1 | \sum_m (-1)^m X_m^{(k)} Y_{-m}^{(k)} | L_2 S_2 J_2 M_2 \rangle. \quad (20.35)$$

Здесь волновые функции

$$\psi(L_2 S_2 J_2 M_2) = \sum_{M_{L_2} M_{S_2}} (L_2 S_2 M_{L_2} M_{S_2} | J_2 M_2) \psi(L_2 S_2 M_{L_2} M_{S_2}) \quad (20.36)$$

при вращениях преобразуются по $D^{(J_2)}$ и представляют собой линейные комбинации собственных функций $\psi(L_2 S_2 M_{L_2} M_{S_2})$, соответствующих уровням энергии в предельном случае рессел-саундерсовской связи (см. § 11 и 12). Аналогично,

$$\psi^*(L_1 S_1 J_1 M_1) = \sum_{M_{L_1} M_{S_1}} (L_1 S_1 M_{L_1} M_{S_1} | J_1 M_1) \psi^*(L_1 S_1 M_{L_1} M_{S_1}). \quad (20.37)$$

Величина $X_m^{(k)}$ в (20.35) представляет собой неприводимый тензорный оператор, действующий только на орбитальные переменные, а $Y_{-m}^{(k)}$ — оператор, действующий только на спиновые переменные. Таким образом, имеем

$$\begin{aligned} \langle L_1 S_1 M_{L_1} M_{S_1} | X_m^{(k)} Y_{-m}^{(k)} | L_2 S_2 M_{L_2} M_{S_2} \rangle = \\ = \langle L_1 M_{L_1} S M_S | X_m^{(k)} | L_2 M_{L_2} S M_S \rangle \times \\ \times \langle S_1 M_{S_1} L M_L | Y_{-m}^{(k)} | S_2 M_{S_2} L M_L \rangle, \end{aligned} \quad (20.38)$$

где матричные элементы не зависят соответственно от S , M_S и от L , M_L . Каждый из этих матричных элементов вычисляется согласно (20.34):

$$\begin{aligned} \langle L_1 M_{L_1} S M_S | X_m^{(k)} | L_2 M_{L_2} S M_S \rangle = \\ = (-1)^{L_1 + k + M_{L_2}} \frac{\langle L_1 || X^{(k)} || L_2 \rangle}{(2k + 1)^{1/2}} (L_1 L_2 - M_{L_1} M_{L_2} | k - m). \end{aligned} \quad (20.39)$$

Аналогичная формула имеет место и для второго матричного элемента. Подставляя выражения (20.36) — (20.39) в (20.35), получаем выражение для матричного элемента

$$\begin{aligned} Z = \langle L_1 || X^{(k)} || L_2 \rangle \langle S_1 || Y^{(k)} || S_2 \rangle \times \\ \times \sum_{\substack{m, M_{L_1}, M_{L_2}, \\ M_{S_1}, M_{S_2}}} \frac{(-1)^{m + 2k + L_1 + S_1 + M_{L_2} + M_{S_2}}}{(2k + 1)} \times \\ \times (L_1 S_1 M_{L_1} M_{S_1} | J_1 M_1) (L_2 S_2 M_{L_2} M_{S_2} | J_2 M_2) \times \\ \times (L_1 L_2 - M_{L_1} M_{L_2} | k - m) (S_1 S_2 - M_{S_1} M_{S_2} | k m). \end{aligned} \quad (20.40)$$

Чтобы упростить это выражение, заметим, что, так же как в (20.28), $(-1)^m Y_{-m}^{(k)}$ преобразуется подобно $(-1)^k Y_m^{(k)*}$, где k предполагается целым числом. Следовательно,

$$\sum_m (-1)^m X_m^{(k)} Y_{-m}^{(k)} \text{ преобразуется подобно } (-1)^k \sum_m Y_m^{(k)*} X_m^{(k)}$$

и поэтому является инвариантом при вращениях (см. задачу 13.12). Из фундаментальной теоремы § 13 следует, что матричный элемент (20.38) равен нулю, если не выполняются условия $J_1 = J_2 (= J)$ и $M_1 = M_2 (= M)$, и что матричный элемент не зависит от M . Теперь воспользуемся свойствами симметрии (20.31) и напишем

$$\begin{aligned} (L_1 L_2 - M_{L_1} M_{L_2} | k - m) &= \\ &= (-1)^{-L_1 - M_{L_1} + L_1 + k - L_2} \left(\frac{2k+1}{2L_2+1} \right)^{1/2} (L_1 k M_{L_1} - m | L_2 M_{L_2}). \\ (S_1 S_2 \dots M_{S_1} M_{S_2} | k m) &= \\ &= (-1)^{-S_2 - M_{S_2}} \left(\frac{2k+1}{2S_1+1} \right)^{1/2} (k S_2 - m M_{S_2} | S_1 M_{S_1}). \end{aligned}$$

В показателе степени (-1) мы также учли, что $M_{L_2} - M_{L_1} + m = 0$. Сумма в выражении (20.40) принимает в точности вид суммы (20.32), определяющей коэффициент Рака́, и мы имеем

$$Z = \langle L_1 \| X^{(k)} \| L_2 \rangle \langle S_1 \| Y^{(k)} \| S_2 \rangle (-1)^{L_1 + S_2 - J} W(L_1 S_1 L_2 S_2 J k).$$

Тот факт, что матричный элемент не зависит от M , показывает, что сумма (20.32) не зависит от ϵ . Конечно, использование в проведенном выше рассмотрении „орбитальных“ и „спиновых“ переменных не является обязательным: в качестве переменных могут быть взяты любые два независимых набора переменных. Поэтому мы можем обобщить наш результат и написать

$$\begin{aligned} \left\langle j_1 j_2 j m \left| \sum_m (-1)^m X_m^{(k)} Y_{-m}^{(k)} \right| j'_1 j'_2 j' m' \right\rangle &= \\ &= \delta_{j j'} \delta_{m m'} (-1)^{j_1 + j'_2 - J} \langle j_1 \| X^{(k)} \| j'_1 \rangle \times \\ &\times \langle j_2 \| Y^{(k)} \| j'_2 \rangle W(j_1 j_2 j'_1 j'_2 j k), \end{aligned} \quad (20.41)$$

где $X_m^{(k)}$ действует на один набор переменных, соответствующий квантовым числам j_1, j'_1 , а $Y_{-m}^{(k)}$ — на другой набор, соответствующий j_2, j'_2 .

Литература

Связь моментов количества движения и, в частности, свойства коэффициентов Рака́ рассмотрены многими авторами, включая Рака́ [115], Биденхарна, Блатта и Роуза [10]. Помимо этого, авторы работы [10] приводят около двадцати ссылок, охватывающих общую теорию, различные области применения и таблицы коэффициентов. Мы добавим лишь следующие работы [144, 147, 124, 40], охватывающие теорию моментов количества движения с различных точек зрения, а также обзоры по угловым корреляциям ядерных излучений [128] и по применению к теории сверхтонкой структуры [123].

Резюме

Сначала мы рассмотрели определение коэффициентов Вигнера, особенно в отношении выбора фазовых множителей и свойств унитарности. Используя лишь трансформационные свойства, связанные с вращениями, мы вывели формулу (20.20), которая устанавливает связь между всеми коэффициентами Вигнера с различными m , но с одним и тем же значением j . Это вычисление иллюстрирует метод спинорных инвариантов и послужило основой как для получения полных формул для коэффициентов Вигнера, так и для изучения их свойств симметрии. Затем были определены коэффициенты Рака, и с помощью коэффициентов Вигнера и Рака были выражены матричные элементы двух общих типов.

Задачи

20.1. Каждая из двух нормированных систем функций $u_m = f_1(r) Y_{1m}(\theta, \varphi)$ и $v_\mu = f_2(r) Y_{1\mu}(\theta, \varphi)$, где Y_{lm} — сферические функции (8.20), преобразуется при вращениях по представлению $D^{(1)}$. Показать, что произведения $u_m v_\mu$ не нормированы и не ортогональны и что векторы

$$\sum_{m, \mu} (1, 1, m, \mu | JM) u_m v_\mu$$

ортогональны, но не нормированы. Вычислить их нормировочные константы.

20.2. Действуя на обе части равенства (20.1) оператором I_- (см. § 8), получить рекуррентное соотношение

$$A_\gamma (aba\beta | c\gamma - 1) = A_{\alpha+1} (abx + 1\beta | c\gamma) + A_{\beta+1} (abx\beta + 1 | c\gamma),$$

где $A_m^2 = j(j+1) - m(m-1)$.

20.3. Вычислить коэффициенты Вигнера $(j, 1/2, m, \pm 1/2 | j \pm 1/2, m \pm 1/2)$ следующими тремя способами: 1) по общей формуле (20.26); 2) следуя в деталях методу, примененному в § 9, как в задаче 9.3, начиная с вектора, соответствующего $J = j + 1/2$, $M = j + 1/2$; 3) пользуясь рекуррентным соотношением, приведенным в задаче 20.2, и другим рекуррентным соотношением, приведенным в книге Кондона и Шортли [31], начиная с $(j^{1/2} j^{1/2} | j + 1/2, j + 1/2) = 1$. Какой из способов кратчайший?

20.4. Возводя в квадрат равенство (20.29), суммируя с обеих сторон по α , β и γ и используя свойство унитарности (20.23), показать, что можно сразу получить

$$A_{abc} = \pm \left(\frac{2c+1}{2a+1} \right)^{1/2}.$$

Показать, как правильно выбрать знак, исходя из (20.3) и (20.20), не прибегая к общей формуле (20.26) для коэффициентов Вигнера. Заметим, что для установления свойства симметрии (20.30) такой путь был бы более изящным, чем способ, использованный в тексте, если бы не возникли трудности в определении знака.

20.5. Доказать все свойства симметрии (20.31) коэффициентов Вигнера. Показать, что $(ab00|c0) = 0$, если $a + b + c$ — нечетное целое число.

20.6. Используя свойства симметрии (20.31) и тот факт, что сумма (20.32) не зависит от ε , показать, что

$$W(abcdef) = \sum_{\alpha\beta\gamma\varepsilon\varphi} [(2\varepsilon + 1)(2\varphi + 1)]^{-1/2} \times \\ \times (ab\alpha\beta|\varepsilon\varepsilon)(bd\beta\delta|f\varphi)(af\alpha\varphi|c\gamma)(ed\varepsilon\delta|c\gamma).$$

Это определение коэффициентов Рака́ более общепринято.

20.7. Сравнив задачу 20.6 с равенством (20.32), показать, что

$$W(abcdef) = (-1)^{e+f-b-c} W(afedcb).$$

Подобным образом показать, что

$$W(abcdef) = W(badcef) = W(cdabef) = W(acbdfe) = \\ = (-1)^{e+f-a-d} W(efcbad) = (-1)^{e+f-b-c} W(aefdbc).$$

20.8. Выразить величину матричного элемента

$$\langle LSJM | L \cdot S | LSJM \rangle$$

через коэффициент Рака́ и, сравнивая с (13.20) и (13.22), получить формулу для $W(LSLSJ1)$.

20.9. Выразить член спин-спинового взаимодействия

$$\frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5}$$

в форме $\sum (-1)^m X_m^{(k)} Y_{-m}^{(k)}$, как в (20.41), где операторы X действуют только на орбитальные переменные, а операторы Y действуют только на спиновые переменные. Получить также выражение для функции $1/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ в виде ряда членов такого вида, где в каждом члене X действует только на \mathbf{r}_i , а Y — только на \mathbf{r}_j .

20.10*. Рассмотреть применение коэффициентов Рака в одной из следующих областей (ссылки на литературу см. в тексте): 1) угловая зависимость сечений рассеяния и реакций, 2) угловая корреляция последовательных распадов, 3) структура ядра, 4) теория сверхтонкой структуры, 5) атомные спектры сложных конфигураций.

§ 21. СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА

Введение

В гл. II установлено, что уровни энергии атомов могут быть описаны с помощью конфигураций, которые расщепляются на несколько термов вследствие электростатического отталкивания между электронами. Эти термы расщепляются в свою очередь на уровни вследствие спин-орбитальной связи, причем эти уровни обозначаются квантовым числом J . Рассмотрим теперь опущенный выше член \mathcal{H} ядра в (10.1), который учитывает:

1) движение ядра, его конечные размеры, отклонение потенциала от чисто кулоновского поля вблизи и внутри ядра и

2) спин, магнитный момент, квадрупольный и т. д. моменты ядра.

Факторы первой категории приводят лишь к малым количественным сдвигам уровней энергии, известным как изотопические сдвиги, так как они различны для разных изотопов [117]. В дальнейшем мы не будем их рассматривать. С другой стороны, факторы второй категории приводят к интересным качественным расщеплениям атомных уровней энергии. Эти расщепления, обусловленные взаимодействием между электронами и ядрами, называются сверхтонкой структурой.

На первый взгляд может показаться, что для рассмотрения электроно-ядерных взаимодействий мы должны иметь детальное представление о движении нуклонов внутри ядер, которое, в свою очередь, зависит от природы ядерных сил. Это в некоторой степени справедливо для факторов, отнесенных выше к первой категории, т. е. если необходимо вычислить некоторые из изотопических сдвигов. Однако, поскольку это касается главных свойств электроно-ядерных взаимодействий, мы покажем, что ядро можно рассматривать как точечную массу с зарядом Ze , с собственным моментом количества движения ¹⁾ $\mathbf{I} = \hbar [I(I+1)]^{1/2}$, с магнитным моментом μ_n , с электрическим квадрупольным моментом и моментами высших порядков. Через I здесь обозначается квантовое число момента количества движения ядра, называемое для краткости ядерным спином. Мы покажем, что магнитный момент μ_n всегда параллелен моменту

¹⁾ В этом параграфе мы не будем пользоваться операторами бесконечно малых вращений, так что использование обозначений \mathbf{I} и I не должно приводить к путанице.

количества движения \mathbf{I} , так что мы можем написать

$$\boxed{\mu_n = \mu_n \frac{\mathbf{I}}{\hbar I}} \quad (21.1)$$

Здесь μ_n является мерой магнитного момента, и часто о нем говорят, как о самом магнитном моменте. Более строго, конечно, величина магнитного момента определяется, согласно (21.1), как

$$\mu_n \frac{\sqrt{I(I+1)}}{I}.$$

Мы покажем, как можно выразить через различные ядерные моменты энергию взаимодействия между нуклонами и электронами, а также обусловленные этим взаимодействием расщепления уровней. Величины ядерных моментов рассматриваются в этом параграфе как произвольные параметры, которые надлежит определить из эксперимента. Разумеется, вычисление ядерных моментов, исходя из представлений о структуре ядра, является одной из задач теории ядра. Однако в настоящее время это можно сделать лишь весьма приближенно, и мы не будем в дальнейшем рассматривать этот вопрос.

Ядерный спин и четность

Рассмотрим сначала систему A взаимодействующих нуклонов, не находящихся под воздействием каких-либо внешних полей. Гамильтониан этой системы

$$\mathcal{H} = -\hbar^2 \sum_1^A \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^A U_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (21.2)$$

Здесь U_{ij} — энергия взаимодействия i -го и j -го нуклонов, которая не обязательно одинакова для всех пар частиц и может также зависеть от спинов нуклонов и даже от их импульсов. Этот гамильтониан может быть выражен через координаты центра масс $\mathbf{R}(X, Y, Z)$ и координаты частиц \mathbf{r}'_i относительно центра масс:

$$\mathbf{MR} = \sum_1^A m_i \mathbf{r}_i, \quad M = \sum_1^A m_i, \quad \mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R},$$

где \mathbf{R} и \mathbf{r}'_i ($i=2, \dots, A$) — независимые координаты, а \mathbf{r}'_1 — зависимая координата, определяемая выражением

$$m_1 \mathbf{r}'_1 = - \sum_2^A m_i \mathbf{r}'_i.$$

Выражение (21.2) может быть тогда представлено в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\text{ц. м.}} + \mathcal{H}_{\text{внутр.}}, & (21.3) \\ \mathcal{H}_{\text{ц. м.}} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\text{ц. м.}}^2 = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right), \\ \mathcal{H}_{\text{внутр.}} &= -\hbar^2 \sum_2^A \frac{1}{2m_i} (\nabla'_i)^2 + \frac{\hbar^2}{2M} \mathbf{G}^2 + \frac{1}{2} \sum U_{ij} (\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j), \\ \nabla'_i &= \left(\frac{\partial}{\partial x'_i}, \frac{\partial}{\partial y'_i}, \frac{\partial}{\partial z'_i} \right), \quad \mathbf{G} = \sum_2^A \nabla'_i. \end{aligned}$$

Здесь $\mathcal{H}_{\text{ц. м.}}$ определяет движение центра масс, а $\mathcal{H}_{\text{внутр.}}$ — внутреннее движение нуклонов относительно центра масс. Поскольку „перекрестные“ члены, содержащие одновременно \mathbf{R} и \mathbf{r}'_i , отсутствуют, собственные функции гамильтониана \mathcal{H} без воздействия внешних полей могут быть строго представлены в виде

$$\Psi = \psi_{\text{ц. м.}}(\mathbf{R}) \varphi_{\text{внутр.}}(\mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_A), \quad (21.4)$$

где $\varphi_{\text{внутр.}}$ описывает внутреннее состояние ядра. Заметим теперь, что $\mathcal{H}_{\text{внутр.}}$ инвариантно относительно вращений координат \mathbf{r}'_i , и собственные функции $\varphi_{\text{внутр.}}$ могут быть подразделены на вырожденные совокупности, преобразующиеся по представлениям $D^{(l)}$. Это определяет введенный выше ядерный спин l (квантовое число момента количества движения ядра). Кроме того, известно, что ядерные взаимодействия U_{ij} с очень хорошим приближением можно считать инвариантными относительно инверсии (см. § 29). Поэтому совокупности состояний, относящихся к каждому энергетическому уровню, мы можем приписать определенную четность (см. § 15).

Предположим теперь, что нуклоны движутся во внешнем электрическом поле $V(\mathbf{r})$ и к гамильтониану добавляется член

$$\sum_1^A e_i V(\mathbf{r}_i) = eZV(\mathbf{R}) + \left[\sum_1^A e_i V(\mathbf{r}_i) - eZV(\mathbf{R}) \right], \quad (21.5)$$

где eZ — полный заряд ядра. Первый член следует отнести к $\mathcal{H}_{\text{ц. м.}}$, поскольку он определяет движение центра масс, в то время как член (21.5), заключенный в скобки, представляет собой перекрестный член, который приводит к смещению различных состояний типа (21.4). Однако этот член чрезвычайно мал (порядка 10^{-2} эв) по сравнению с энергией возбуждения уровней $\mathcal{H}_{\text{внутр.}}$, которая порядка 10^6 эв. Таким образом, смещение уровней с различными l

и ω пренебрежимо мало, и почти для всех практических целей волновая функция всего ядра может быть представлена как единая функция вида (21.4). Физически это означает, что внешнее поле не оказывает существенного влияния на внутреннее движение нуклонов, и поэтому можно считать, что ядро является жестким и обладает постоянным моментом количества движения и постоянными магнитным и электрическим моментами. Окружение, в частности движение атомных электронов, не оказывает влияния на эти свойства. Оно может привести лишь к вращению ядра как целого.

Отсутствие электрического дипольного момента. Высшие моменты

Электрический дипольный момент ядра относительно центра масс по аналогии с классическим выражением представляется оператором

$$D_{\text{класс.}} = \sum_1^A e_i r_i', \quad (21.6)$$

где e_i (равное e или 0) — заряд i -го нуклона. Пусть φ есть какое-либо состояние в векторном пространстве, базис которого образуют волновые функции $\varphi_{\text{внутр.}}(J, M_J)$ основного состояния. Тогда из теоремы (13.8в) имеем

$$\int \varphi^* D_{\text{класс.}} \varphi d\tau = 0,$$

так как $\varphi^* \varphi$ имеет четность $\omega^2 = +1$, а $D_{\text{класс.}}$ нечетно, т. е. меняет знак при $r_i \rightarrow -r_i$. Таким образом, ожидаемая величина классического орбитального дипольного момента $D_{\text{класс.}}$ всегда равна нулю. Однако дипольный момент ядра может возникнуть также и за счет собственных дипольных моментов нуклонов аналогично тому, как электроны и нуклоны имеют спиновые моменты количества движения и магнитные моменты, связанные со спином. Предположим, что этот дипольный момент может быть представлен оператором $D_{\text{спин.}}$. Поскольку мы интерпретируем эту величину как электрический дипольный момент, она должна проявляться в том, что в гамильтониане взаимодействия с внешним электрическим полем \mathcal{E} появится член

$$-\mathcal{E} \cdot (D_{\text{класс.}} + D_{\text{спин.}}).$$

Хорошо известно, что все электромагнитные взаимодействия инвариантны относительно инверсии; поэтому оператор $D_{\text{спин.}}$ при инверсии должен вести себя так же, как $D_{\text{класс.}}$. Следовательно, ожидае-

мая величина $D_{\text{спин}}$ также равна нулю, и ядра не обладают постоянными электрическими дипольными моментами¹⁾.

Подобным образом можно показать, что ядра не могут иметь мультипольных электрических моментов порядка 2^l при нечетном l и мультипольных магнитных моментов порядка 2^l при четном l . Остальные моменты, т. е. магнитный диполь, электрический квадруполь и т. д., могут существовать. (Относительно определения мультипольных моментов высшего порядка см. [137, 123].) Следовательно, 2^l -польный момент ядра должен быть электрическим, если l четно, и магнитным, если l нечетно. По этой причине слова „электрический“ и „магнитный“ обычно опускают, поскольку это не приводит к путанице.

Следует отметить, что доказательство отсутствия у ядер электрических дипольных моментов опирается на тот факт, что внутренние волновые функции имеют определенную четность ± 1 , которая в свою очередь следует из инвариантности ядерных взаимодействий относительно инверсии. Реальные ядерные взаимодействия могут быть разделены на три класса: сильные взаимодействия порядка 10 Мэв , которые обуславливают прочность связей частиц в ядре и большинство других его свойств, электромагнитные взаимодействия порядка 1 Мэв и значительно более слабые взаимодействия порядка 1 эв , которые обуславливают β -распад (см. § 29). Взаимодействия последнего типа неинвариантны относительно инверсии, в силу чего можно ожидать, что ядра имеют некоторый электрический дипольный момент, который, однако, слишком мал, чтобы его можно было обнаружить экспериментально [117, 89].

Ограничения, накладываемые на мультипольные моменты величиной l

Пусть $M^{(l)}$ — электрический или магнитный мультипольный момент порядка 2^l . Он может быть выражен в виде линейной комбинации $2l + 1$ неприводимых мультипольных моментов $M_m^{(l)}$, которые преобразуются по неприводимому представлению $D^{(l)}$ группы враще-

¹⁾ Этот результат применим, конечно, к любым системам при условии, что при взаимодействии четность сохраняется. В этом смысле молекула типа асимметричного волчка не имеет постоянного дипольного момента, что соответствует сферически симметричной волновой функции, при которой молекула не ориентирована в пространстве в каком-либо определенном направлении. Однако молекула имеет большое число вращательных уровней, которые обычно отстоят от основного на величину, малую по сравнению с kT (см. § 23 и 24). При обычных температурах это приводит к определенным свойствам системы, которые проявляются как классический дипольный момент.

ний [137]. Произведения $M_m^{(l)} \varphi_{\text{внутр.}}(I, M_I)$ преобразуются по $\sum D^{(j)}$, где (см. § 9)

$$|I - l| \leq j \leq I + l.$$

Следовательно, согласно фундаментальной теореме § 13, все матричные элементы по основному состоянию $\langle I, M_I | M_m^{(l)} | I, M_I \rangle$ обращаются в нуль, если не выполняется условие

$$|I - l| \leq l \leq I + l,$$

т. е. если не выполняется условие

$$l \leq 2I.$$

Таким образом, отдельный нуклон или любое ядро со спином $I = 1/2$ может иметь только магнитный (дипольный) момент и не может иметь квадрупольных моментов или моментов более высокого порядка. Аналогично, ядро со спином $I = 0$ имеет только момент нулевого порядка, а именно заряд Ze .

Магнитное дипольное взаимодействие

Оператор ядерного магнитного момента, обусловленного орбитальным движением, может быть записан в классической форме

$$\mu_{n, \text{орб.}} = \sum_i^A \left(\frac{e_i}{2mc} \right) [\mathbf{r}'_i \cdot \mathbf{p}'_i],$$

где \mathbf{p}'_i — импульс i -й частицы относительно центра масс. Ясно, что $\mu_{n, \text{орб.}}$ преобразуется при вращениях и инверсии так же, как оператор орбитального момента $\sum [\mathbf{r}'_i \cdot \mathbf{p}'_i]$. Это остается справедливым для магнитного момента, связанного со спином, и спинового момента количества движения. [Последнее подробно показано в связи со спином электрона; в частности, см. текст после соотношения (11.18) и приложение E.] Из § 13 следует, что в пределах векториного пространства волновых функций основного внутреннего состояния $\varphi_{\text{внутр.}}(I, M_I)$ матричные элементы μ_n и \mathbf{I} пропорциональны:

$$\langle I, M_I | \mu_n | I, M_I \rangle = (\text{const}) \langle I, M_I | \mathbf{I} | I, M_I \rangle.$$

Константа пропорциональности обычно выбирается в виде $\mu_n / \hbar I$, поскольку мы рассматриваем только основное состояние внутреннего гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{внутр.}}$, мы можем написать

$$\mu_n = \mu_n \frac{\mathbf{I}}{\hbar I}.$$

Это показывает, что μ_n и \mathbf{I} всегда параллельны. Подобно этому действующее на ядро магнитное поле $\mathbf{H}_{эл.}$, обусловленное орбитальным движением и спиновыми магнитными моментами электронов, пропорционально их моменту количества движения \mathbf{J} при условии, что наше рассмотрение ограничено только одним каким-то (например, основным) электронным энергетическим уровнем:

$$\mathbf{H}_{эл.} = (\text{const}) \mathbf{J}. \quad (21.7)$$

Энергия магнитного взаимодействия между ядром и электронами

$$\mathcal{H}_M = -\mu_n \cdot \mathbf{H}_{эл.} \quad (21.8)$$

с помощью (21.1) и (21.7) может быть представлена в виде

$$\mathcal{H}_M = a \mathbf{I} \cdot \mathbf{J}, \quad (21.9)$$

где

$$a = -\frac{\mu_n}{\hbar I} \left\langle \left| \frac{\mathbf{H}_{эл.} \cdot \mathbf{J}}{J^2} \right| \right\rangle. \quad (21.10)$$

Рассмотрим теперь тип энергетических уровней, которые дает гамильтониан взаимодействия вида (21.9). Часть задачи, связанная с определением $\mathbf{H}_{эл.}$, рассматривается несколько ниже в этом параграфе, так что μ_n может быть определено из (21.10), если константа a измерена экспериментально. Рассмотрим лишь совокупность функций основных состояний

$$\Psi(I, M_I, J, M_J) = \varphi_{\text{ядра}}(I, M_I) \psi_{\text{эл.}}(J, M_J),$$

где ядро и электроны находятся соответственно в основных состояниях $\varphi_{\text{ядра}}(I, M_I)$ и $\psi_{\text{эл.}}(J, M_J)$. Взаимодействие \mathcal{H}_M (21.9) инвариантно относительно одновременного поворота электронных и ядерных координат, поэтому собственные состояния атома в целом могут быть обозначены посредством квантовых чисел F, M_F суммарного момента

$$\Psi(I, J, F, M_F) = \sum_{M_I, M_J} \langle I M_I M_J | F M_F \rangle \Psi(I, M_I, J, M_J),$$

$$|I - J| \leq F \leq I + J. \quad (21.11)$$

Накладывая возмущение \mathcal{H}_M (21.9) на эти $(2F + 1)$ -кратно вырожденные уровни, в первом приближении теории возмущений получаем относительные значения энергии

$$E(F) = \langle I F M_F | a \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} | I F M_F \rangle.$$

Эти матричные элементы могут быть вычислены тем же способом, который использован в § 13 для вычисления расщеплений тонкой структуры, обусловленных спин-орбитальной связью $\zeta \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. Если

$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$ — полный момент количества движения атома, то мы имеем

$$2\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} = \mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{J}^2 \quad (21.12)$$

и, следовательно,

$$E(F) = \frac{1}{2} ah^2 [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]. \quad (21.13)$$

Методом ядерного магнитного резонанса обычно измеряется разность между соседними энергетическими уровнями

$$E(F) - E(F-1) = ah^2 F.$$

Таким образом, интервалы относятся между собой как простые числа, и любое отклонение от этого простого правила указывает на неполноту теории, например на существование квадрупольного момента и эффектов второго порядка теории возмущений, обусловленных \mathcal{H}_M .

Если атом находится во внешнем магнитном поле \mathbf{H}_0 , то в гамильтониан должны входить также члены вида $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_0$, учитывающие взаимодействие электронного и ядерного магнитных моментов. Электронный магнитный момент $\boldsymbol{\mu}_e$ параллелен \mathbf{J} по тем же причинам, по которым $\boldsymbol{\mu}_n$ параллелен \mathbf{I} . Согласно задаче 13.6, он дается выражением

$$\boldsymbol{\mu}_e = -g_L \beta \frac{\mathbf{J}}{\hbar}$$

где g_L — фактор Ланде

$$g_L = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)},$$

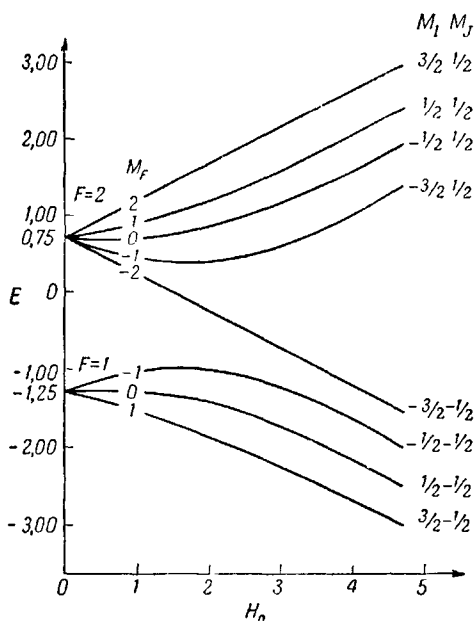
а β — электронный магнетон Бора. В этом случае гамильтониан принимает вид

$$\mathcal{H} = a\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} + \left(\frac{g_L \beta}{\hbar}\right) \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}_0 - \boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{H}_0. \quad (21.14)$$

Здесь $\boldsymbol{\mu}_n$ по порядку величины равен ядерному магнетону Бора $eh/2m_n c$, который примерно в 2000 раз меньше электронного магнетона Бора вследствие большой массы нуклона m_n . Поэтому мы будем пренебрегать последним членом в (21.14). Рассмотрим сначала случай очень слабого внешнего поля ($H_0 < 100$ гаусс), когда $\beta H_0 \ll ah^2$. В первом приближении ядерный и электронный моменты остаются связанными и описываются квантовым числом полного момента F . Согласно (21.13), уровни энергии даются выражением

$$E(F, M_F) = E(F) + \left(\frac{g_L \beta}{\hbar}\right) \langle IJFM_F | \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}_0 | IJFM_F \rangle. \quad (21.15)$$

В пределах совокупности состояний с одинаковым F матричные элементы J должны быть пропорциональны матричным элементам F , так



Фиг. 12. Изменение уровней энергии в магнитном поле в случае $I = 3/2$, $J = 1/2$, $a > 0$.

Энергия указана в единицах ah^2 , а магнитное поле — в единицах $ah^2/g_L \beta$.

как оба эти оператора преобразуются по представлению $D^{(1)}$. Следовательно, мы можем положить фактически [см. (13.20)]

$$J = kF, \quad (21.16)$$

где константа k вычисляется из равенства

$$I^2 = (F - J)^2 = F^2 + J^2 - 2F \cdot J = F^2 + J^2 - 2kF^2.$$

Если мы выберем ось z вдоль направления поля H_0 , то выражение (21.15) для энергетических уровней окончательно примет вид

$$E(F, M_F) = \frac{1}{2} ah^2 [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] + g_L \beta H_0 \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} M_F. \quad (21.17)$$

Если поле достаточно велико (порядка 10^4 гаусс), то мы имеем $\beta H_0 \gg a\hbar^2$. При этом связь между электронным и ядерным моментами разрывается и состояния в первом приближении могут быть охарактеризованы квантовыми числами I, M_I, J, M_J . Кроме того, величина βH_0 остается меньше тонкого расщепления, благодаря чему уровни энергии с различными J не перемешиваются и приближение (21.9) остается в силе. При этом

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2} (I_+ J_- + I_- J_+) + I_z J_z;$$

матричные элементы, диагональные в M_I, M_J -представлении, дает только последний член. Следовательно, энергетические уровни (21.14) равны

$$E(M_I, M_J) = a\hbar^2 M_I M_J + g_L \beta H_0 M_J. \quad (21.18)$$

Зависимость энергетических уровней от поля H_0 , когда оно меняется от области малых полей, где справедливо приближение (21.17), к области справедливости приближения (21.18), схематически изображена на фиг. 12.

Вычисление константы взаимодействия

Обратимся теперь к вычислению константы a , входящей в гамильтониан магнитного взаимодействия (21.9). Считая ядро намагниченной сферой с полным магнитным моментом μ_n , мы должны вычислить отдельно:

1) взаимодействие с главной частью электронного распределения, которое лежит вне ядра;

2) взаимодействие с той частью электронного распределения, которая проникает внутрь ядра.

Рассмотрим сначала первую часть. Орбитальное движение электронов создает магнитное поле $\mathbf{H}_{\text{орб.}}$ в том месте, где находится ядро,

$$\mathbf{H}_{\text{орб.}} = \frac{-e}{c} \sum_i \frac{[\mathbf{v}_i \cdot (-\mathbf{r}_i)]}{r_i^3} = \frac{e}{mc} \sum_i \frac{[\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i]}{r_i^3} = -2\beta \sum_i \frac{l_i}{\hbar r_i^3}.$$

Энергия взаимодействия ядра с электронными спинами равна

$$- \mathbf{H}_{\text{спин.}} \cdot \mu_n = \sum_i \frac{-2\beta}{\hbar} \left[\frac{\mathbf{s}_i \cdot \mu_n}{r_i^3} - \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_i)(\mu_n \cdot \mathbf{r}_i)}{r_i^5} \right].$$

Полагая $\mathbf{H}_{\text{эл.}} = \mathbf{H}_{\text{орб.}} + \mathbf{H}_{\text{спин.}}$, получаем, согласно (21.10),

$$a\hbar^2 = \frac{2\mu_n \beta}{IJ(J+1)} \left\langle \left| \frac{\mathbf{J}}{\hbar} \sum_i \left\{ \frac{l_i - s_i}{r_i^3} + \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i}{r_i^5} \right\} \right| \right\rangle. \quad (21.19)$$

Вычисление матричного элемента должно быть проведено для рассматриваемого электронного уровня энергии. Замкнутые оболочки не дают вклада, так как сумма всех l_i и s_i равна нулю. Если вне замкнутых оболочек имеется один электрон, то (21.19) сводится к

$$\boxed{ah^2 = \frac{2\mu_n^3}{I} \frac{L(L+1)}{J(J+1)} \left\langle \left| \frac{1}{r^3} \right| \right\rangle,} \quad (21.20)$$

в чем читатель может без труда убедиться, следуя указаниям к задаче 21.5.

Обратимся теперь к вкладу в константу a второй части взаимодействия, отмеченной выше. В окрестности нуля одноэлектронная волновая функция имеет вид $(\text{const})r^l$, в силу чего только s -электрон имеет сколько-нибудь заметную вероятность находиться внутри ядра. Более того, орбитальное движение s -электрона сферически симметрично, и нам остается рассмотреть только взаимодействие с ядром его спинового момента — $(2\beta/\hbar)s$. Идеализированное ядро можно представить в виде малой сферы объема V с однородной намагниченностью

$$\mathbf{M} = \frac{\mu_n}{V}.$$

Тогда плотность магнитного потока \mathbf{B}_n внутри ядра равна

$$\mathbf{B}_n = \frac{8\pi}{3} \mathbf{M} = \frac{8\pi\mu_n}{3V}. \quad (21.21)$$

Для настоящего вычисления не имеет значения, создается ли магнитный момент благодаря циркулирующим токам, соответствующим орбитальному движению нуклонов, или благодаря постоянному магнитному моменту, соответствующему собственным магнитным моментам нуклонов, или обусловлен смесью того и другого. Во всех этих случаях плотность потока \mathbf{B}_n выражается формулой (21.21)¹⁾. Потенциальная энергия магнитного момента μ_e в этом поле равна²⁾

$$- \mu_e \cdot \mathbf{B}_n. \quad (21.22)$$

¹⁾ Не одинакова в различных случаях напряженность магнитного поля \mathbf{H} . Если магнитное поле создается распределением тока в вакууме, то $\mathbf{H} = (8\pi/3)\mathbf{M}$, а в случае однородно намагниченной сферы $\mathbf{H} = -(4\pi/3)\mathbf{M}$. Однако величина \mathbf{H} не входит в вычисления.

²⁾ Формула (21.22) полностью эквивалентна (21.8). Во-первых, энергия взаимодействия между двумя магнитными моментами μ_e и μ_n может быть всегда записана двумя способами $W = -\mu_e \cdot \mathbf{B}_n = -\mu_n \cdot \mathbf{B}_e$, в зависимости от того, какой из дипольных моментов подразумевается придвинутым из бесконечности к другому. Во-вторых, в (21.8), как и во всей этой книге, вместо \mathbf{H} следовало бы пользоваться \mathbf{B} [137]. Однако, поскольку это различие существенно только в настоящем параграфе, мы следуем общепринятому способу рассмотрения и в других местах книги везде пишем \mathbf{H} , хотя подразумеваем под этим плотность магнитного потока \mathbf{B} , измеряемую в гауссах.

Следовательно, энергия взаимодействия

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_M &= -\mathbf{B}_n \sum_i -\frac{2\beta s_i}{\hbar} \quad (\text{вероятность найти электрон внутри ядра}) = \\ &= -\left(\frac{8\pi}{3V} \mu_n\right) \sum_i -\frac{2\beta s_i}{\hbar} (|\psi_i(0)|^2 V), \end{aligned}$$

т. е.

$$\boxed{\mathcal{H}_M = \frac{16\pi}{3} \frac{\mu_n \beta I}{I} \sum s_i |\psi_i(0)|^2} \quad (21.23)$$

Эта энергия легко может быть выражена в виде

$$\mathcal{H}_M = a\mathbf{l} \cdot \mathbf{J},$$

если использовать способ (21.10). Два электрона, различающиеся только тем, что они имеют противоположно направленные спины, не дают вклада в (21.23). Однако для единственного s -электрона вне замкнутых оболочек имеем $s_l = \mathbf{J}$ и

$$\boxed{ah^2 = \frac{16\pi}{3} \frac{\mu_n \beta^2}{I} |\psi(0)|^2} \quad (21.24)$$

Этот случай является практически наиболее важным.

Квадрупольное взаимодействие

Начнем с того, что запишем полное выражение для кулоновского взаимодействия между протонами в ядре и электронами. Пусть $\mathbf{r}_{n\alpha}$ и $\mathbf{r}_{e\beta}$ — координаты α -го протона и β -го электрона. Если пренебречь плотностью электронов, фактически находящихся внутри ядра, то всегда r_e больше r_n , и энергия кулоновского взаимодействия может быть разложена в ряд по полиномам Лежандра $P_n(\cos \omega)$ [137]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{кул.}} &= \sum_{\alpha\beta} \frac{-e^2}{|\mathbf{r}_{n\alpha} - \mathbf{r}_{e\beta}|} = -e^2 \sum_{\alpha,\beta} \left[\frac{1}{r_{e\beta}} + \frac{r_{n\alpha}}{r_{e\beta}^2} P_1(\cos \omega_{\alpha\beta}) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{r_{n\alpha}^2}{r_{e\beta}^3} P_2(\cos \omega_{\alpha\beta}) + \dots \right], \quad (21.25) \end{aligned}$$

где $\omega_{\alpha\beta}$ — угол между $\mathbf{r}_{n\alpha}$ и $\mathbf{r}_{e\beta}$,

$$\begin{aligned} r_{n\alpha} r_{e\beta} \cos \omega_{\alpha\beta} &= x_{n\alpha} x_{e\beta} + y_{n\alpha} y_{e\beta} + z_{n\alpha} z_{e\beta}, \\ P_1(\cos \omega) &= \cos \omega, \quad P_2(\cos \omega) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \omega - 1), \quad (21.26) \end{aligned}$$

Первый член этого разложения дает потенциал ядерного заряда $-e^2Z/r_e$, который уже включен в гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$, рассмотренный в гл. II. Следующий член может быть положен равным нулю, так как он дает выражение, содержащее компоненты $e \sum z_{n\alpha}$ и т. д. ядерного дипольного электрического момента, который, как мы видели выше, равен нулю. Третий член разложения (21.25) называется электрическим квадрупольным взаимодействием \mathcal{H}_Q . Используя (21.26), его можно представить в виде

$$\mathcal{H}_Q = -\frac{1}{6} \sum_{ij} Q_{ij} (\nabla \mathcal{E})_{ij}, \quad (21.27)$$

$$Q_{ij} = e \sum_{\alpha} \left[\frac{3}{2} (r_{n\alpha i} r_{n\alpha j} + r_{n\alpha j} r_{n\alpha i}) - \delta_{ij} r_{n\alpha}^2 \right],$$

$$(\nabla \mathcal{E})_{ij} = e \sum_{\beta} \frac{1}{r_{e\beta}^3} \left[\frac{3}{2} (r_{e\beta i} r_{e\beta j} + r_{e\beta j} r_{e\beta i}) - \delta_{ij} r_{e\beta}^2 \right],$$

где r_i — компоненты x , y , z вектора \mathbf{r} . Здесь Q_{ij} — оператор квадрупольного момента распределения зарядов в ядре, а $(\nabla \mathcal{E})_{ij}$ — оператор компонент градиента электрического поля в ядре, создаваемого внешними электронами.

Выражение (21.27) может быть записано в более удобной форме. Компоненты $r_{n\alpha i}$ преобразуются при вращениях так же, как компоненты I_i момента количества движения \mathbf{I} . Следовательно, Q_{ij} преобразуется как

$$\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2. \quad (21.28)$$

Кроме того, эти выражения образуют симметричный тензор второго ранга с равной нулю суммой диагональных элементов, в силу чего они преобразуются по неприводимому представлению $D^{(2)}$ группы вращений (см. задачу 9.8). Таким образом, можно применить фундаментальную теорему (13.8), и в пределах совокупности состояний с одинаковым I матричные элементы операторов Q_{ij} и (21.28) оказываются пропорциональными, так что можно написать

$$Q_{ij} = C \left[\frac{3}{2} (I_j I_i + I_i I_j) - \delta_{ij} I^2 \right], \quad (21.29)$$

где постоянная C не зависит от i, j . Обычно принято выражать C через другую постоянную Q , называемую „величиной“ квадрупольного момента ядра, которая определяется как

$$eQ = \langle I, M_I = I | Q_{zz} | I, M_I = I \rangle = \int \rho_n(M_I = I) [3z_n^2 - r_n^2] d\tau_n =$$

$$= C \langle I, M_I = I | 3I_z^2 - I^2 | I, M_I = I \rangle =$$

$$= Ch^2 [3I^2 - I(I+1)] = h^2 C I(2I-1), \quad (21.30)$$

где $\rho_n(M_I = I)$ — распределение заряда ядра в состоянии с $M_I = I$. Аналогично оператор $(\nabla \mathcal{E})_{ij}$ может быть представлен в виде

$$\nabla \mathcal{E}_{ij} = \frac{-eq_J}{h^2 J(2J-1)} \left[\frac{3}{2} (J_i J_j + J_j J_i) - \delta_{ij} J^2 \right], \quad (21.31)$$

где

$$q_J = \frac{1}{e} \int \rho_e(M_J = J) \left[\frac{3z_e^2 - r_e^2}{r_e^3} \right] d\tau_e. \quad (21.32)$$

Следовательно,

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q_J Q}{6I(2I-1)J(2J-1)h^4} \sum_{ij} \left[\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right] \times \\ \times \left[\frac{3}{2} (J_i J_j + J_j J_i) - \delta_{ij} J^2 \right].$$

Это выражение может быть еще упрощено. Так как оператор \mathcal{H}_Q инвариантен относительно одновременного вращения ядерных и электронных координат, он должен выражаться через единственно возможные инвариантные комбинации $\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}$ и $I^2 J^2$:

$$\mathcal{H}_Q = \alpha (\mathbf{I} \cdot \mathbf{J})^2 + \beta (\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}) + \gamma I^2 J^2.$$

Коэффициенты α , β , γ могут быть вычислены, если в члене $\beta \mathbf{I} \cdot \mathbf{J}$ положить $i\hbar J_z = J_x J_y - J_y J_x$ и т. д. и сравнить коэффициенты при $I_x^2 J_x^2$, $I_x^2 J_y^2$ и $I_x I_y J_y J_x$. Это дает [117]

$$\mathcal{H}_Q = \frac{3e^2 q_J Q}{8I(2I-1)J(2J-1)} \left[\frac{4(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J})^2}{h^4} + \frac{2\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}}{h^2} - \frac{4I^2 J^2}{3h^4} \right]. \quad (21.33)$$

Поправки к уровням энергии, которые дает \mathcal{H}_Q , могут быть легко вычислены в предельном случае очень малых или нулевых магнитных полей, когда F и M_F — „хорошие“ квантовые числа. Из (21.12) следует

$$\langle I J F M_F | 2\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} | I J F M_F \rangle = h^2 K = \\ = h^2 [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)], \quad (21.34)$$

в силу чего

$$E_Q = \langle F M_F | \mathcal{H}_Q | F M_F \rangle = \\ = \frac{3e^2 q_J Q}{8I(2I-1)J(2J-1)} \left[K(K+1) - \frac{4}{3} I(I+1)J(J+1) \right]. \quad (21.35)$$

Альтернативный вывод квадрупольного взаимодействия

Следующий, более изящный вывод выражения (21.35) иллюстрирует метод, развитый Шварцем [123] для расчета мультипольных взаимодействий любого порядка, который использует коэффициенты

Ракá. Как показано ниже, \mathcal{H}_Q может быть выражено в виде

$$\mathcal{H}_Q = -\frac{1}{4} \sum_m (-1)^m Q_m (\nabla \mathcal{E})_{-m}, \quad (21.36)$$

где

$$Q_{0,1} = Q_{zz}, \quad Q_{1,1} = \sqrt{\frac{2}{3}} (Q_{xz} \pm iQ_{yz}),$$

$$Q_{1,2} = \sqrt{\frac{1}{6}} (Q_{xx} - Q_{yy} \pm 2iQ_{xy}),$$

а $(\nabla \mathcal{E})_m$ определяется аналогично с учетом $(\nabla \mathcal{E})_0 = (\nabla \mathcal{E})_{zz}$.

Возвращаясь к определению (21.27) величин Q_{zz} и т. п., мы видим, что пять величин Q_m или $(\nabla \mathcal{E})_m$ относятся друг к другу как сферические функции $Y_{2,m}$ [см. текст ниже формулы (8.21)]. Следовательно, величины Q_m и $(\nabla \mathcal{E})_m$ преобразуются при вращениях как стандартные базисные векторы представления $D^{(2)}$.

Результат (21.36) может быть теперь доказан следующим образом. Из (21.25) следует, что \mathcal{H}_Q преобразуется по неприводимому представлению $D^{(2)}$, если вращать только ядерные координаты, при условии, что вектор \mathbf{r}_{e3} фиксирован и направлен, например, по оси z . Отсюда следует, что \mathcal{H}_Q есть линейная функция величин Q_m , а также величин $(\nabla \mathcal{E})_m$; в то же время \mathcal{H}_Q инвариантно относительно одновременного вращения ядерных и электронных координат, в силу чего оно имеет вид (21.36) [см. текст ниже уравнения (20.40)]. Произведения $Q_m (\nabla \mathcal{E})_m$ преобразуются по представлению $D^{(2)} \times D^{(2)}$, и, так как оно содержит представление $D^{(0)}$ только один раз, \mathcal{H}_Q должно быть пропорционально (21.36). Наконец, численная константа может быть получена путем непосредственного сравнения коэффициентов при $z_n^2 z_p^2$.

В отсутствие магнитного поля поправки к уровням энергии, обусловленные \mathcal{H}'_Q (21.36), могут быть вычислены, если использовать формулу (20.41) для матричного элемента:

$$\begin{aligned} E_Q(F) &= \langle I J F M_F | -\frac{1}{4} \sum_m (-1)^m Q_m (\nabla \mathcal{E})_{-m} | I J F M_F \rangle = \\ &= -\frac{1}{4} (-1)^{I+J-F} \langle I || Q_m || I \rangle \langle J || (\nabla \mathcal{E})_m || J \rangle W(I J J F 2). \end{aligned} \quad (21.37)$$

Используя формулу (20.34), можно выразить приведенный матричный элемент $\langle I || Q_m || I \rangle$ через квадрупольную константу Q . Из (20.30) имеем

$$eQ = \langle I, M_I = I | Q_0 | I, M_I = I \rangle = (-1)^{2I+2} \frac{\langle I || Q_m || I \rangle}{\sqrt{5}} (I, I, -I, I | 2, 0).$$

Последним в этом выражении стоит коэффициент Вигнера, который вычисляется по формуле (20.26)

$$(I, I, -I, I | 2, 0) = (-1)^{2I} \frac{\sqrt{5} (2I)!}{[(2I-2)!(2I+3)!]^{1/2}}.$$

Следовательно,

$$\langle I | Q_m | I \rangle = eQ \frac{[(2I-2)!(2I+3)!]^{1/2}}{(2I)!}, \quad (21.38)$$

и аналогично

$$\langle J | (\nabla \mathcal{E})_m | J \rangle = -eq_J \frac{[(2J-2)!(2J+3)!]^{1/2}}{(2J)!}. \quad (21.39)$$

Используя симметрию коэффициентов Рака (см. задачу 20.7), получаем

$$W(IJJF2) = W(IJJ2F).$$

Коэффициент Рака может быть взят из таблиц Биденхарна и др. [10]:

$$\begin{aligned} W(IJJ2F) = & (-1)^{F-I-J} \left[\frac{(2I-2)!(2J-2)!}{(2I+3)!(2J+3)!} \right]^{1/2} \times \\ & \times 6 \left[K(K+1) - \frac{4}{3} I(I+1)J(J+1) \right], \quad (21.40) \end{aligned}$$

где K определено формулой (21.34). Подставляя теперь (21.38), (21.39) и (21.40) в (21.37), получаем для E_Q результат (21.35).

Литература

Сверхтонкие взаимодействия рассматриваются в книгах Коффермана [84], Казимира [27] и Рамзея [117], где могут быть найдены и дальнейшие ссылки на литературу. Шварц [123] развил общую теорию применительно к мультипольным моментам любых порядков. Теория сверхтонкой структуры спектров парамагнитного резонанса в кристаллах развита Абрагамом и Прайсом [2] и рассмотрена в обзорах [13, 99].

Резюме

Показано, что ядро может рассматриваться как жесткая система с постоянной величиной момента количества движения и различными магнитными и электрическими мультипольными моментами. Магнитный дипольный момент всегда параллелен моменту количества движения. Существуют мультиполи не всех порядков: число не обращающихся в нуль мультиполей ограничено свойствами четности и величиной ядерного спина I . В частности, отсутствует дипольный электрический момент. Подробно рассмотрены взаимодействия магнитного дипольного и электрического квадрупольного моментов с атомными электронами.

Задачи

21.1. Показать с помощью (21.5), что сильное внешнее электрическое поле может индуцировать электрический дипольный момент у ядра. Такая поляризация ядра может возникать, например, когда атомные электроны проникают в ядро, и это может привести к заметным сдвигам энергетических уровней в тяжелых ядрах, причем величина сдвига зависит от данного изотопа. Оценить этот эффект по порядку величины [84].

21.2. Нарисовать схему энергетических уровней, аналогичную фиг. 12, для случаев $J=1$, $I=1/2$ и $J=3/2$, $I=1/2$.

21.3. Вычислить $\langle IJFM_F | -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{H}_0 | IJFM_F \rangle$, предполагая, что поле \mathbf{H}_0 направлено вдоль оси z .

21.4. Вычислить правила отбора для магнитных дипольных переходов между уровнями на фиг. 12: 1) в случае малых и 2) в случае больших магнитных полей. Пренебречь теми переходами, которые индуцируются за счет связи с ядерным моментом, так как их интенсивность составляет всего $(1/2000)^2$ от интенсивности электронных переходов.

21.5. Получить из (21.19) величину (21.20) константы связи a для одного электрона.

Указание: положить $\mathbf{J} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$; $\mathbf{l} \cdot \mathbf{r} = ([\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}] \cdot \mathbf{r}) = 0$; использовать соотношения задачи 11.1, относящиеся только к одному спину.

21.6. Почему при обозначениях (21.27) и (21.28) было бы неправильным написать

$$\langle I, M_I | r_i r_j | I, M_I' \rangle = C \langle I, M_I | I_i I_j | I, M_I' \rangle,$$

где C не зависит от i и j ?

21.7. Была сделана попытка вычислить константу k в соотношении (21.16) следующим образом. Положили $\mathbf{l} = \mathbf{F} - \mathbf{J} = (1 - k)\mathbf{F}$ и затем $\mathbf{F}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{J}^2 = 2\mathbf{l} \cdot \mathbf{J} = 2k(1 - k)\mathbf{F}^2$, т. е.

$$2k(1 - k) = \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{F(F+1)},$$

откуда определяли k как корень квадратного уравнения. Почему это неправильно?

21.8. При выводе (21.35) из (21.34) необходимо использовать соотношение

$$\langle F, M_F | (\mathbf{l} \cdot \mathbf{J})^2 | F, M_F \rangle = \{ \langle F, M_F | \mathbf{l} \cdot \mathbf{J} | F, M_F \rangle \}^2.$$

Доказать это соотношение.

21.9. Вычислить $\langle IJM_I M_J | \mathcal{H}_Q | IJM_I M_J \rangle$, исходя либо из (21.33), либо из (21.36).

21.10. Использовать метод соотношений (21.36) — (21.40) для вычисления вкладов дипольного и октупольного магнитных моментов в энергию уровней при нулевом внешнем магнитном поле [123].

21.11. Парамагнитный ион с одним $3d$ -электроном находится в электрическом поле кристалла, причем его волновая функция нижнего (орбитально не вырожденного) уровня имеет симметрию функции $x^2 - y^2$. Вычислить сверхтонкое взаимодействие и показать, что оно может быть выражено в форме спин-гамильтониана (см. § 18) IAS , где A — тензор вида

$$A = \begin{bmatrix} -b & . & . \\ . & -b & . \\ . & . & 2b \end{bmatrix}.$$

Выразить величину b через $\langle |1/r^3| \rangle$ для $3d$ -орбиты. Заметим, что орбитальный момент полностью подавлен.

21.12. Ион Mn^{++} обладает конфигурацией $\dots (3s)^2(3p)^6(3d)^5$, и наимизшим термом является 6S . Дает ли s -электрон вклад в сверхтонкую структуру типа (21.23): 1) в приближении Хартри — Фока независимых электронных орбит и 2) с правильными многоэлектронными волновыми функциями? Как меняется ситуация для термов с $L \neq 0$ [112, 1, 59–61]?

СТРУКТУРА И КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ

§ 22. ОРБИТЫ ВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТЫ

Электронные волновые функции

Цель этого параграфа — рассмотреть электронные волновые функции молекул. При этом мы на этот раз будем предполагать, что ядра атомов в молекуле неподвижны и находятся в своих положениях равновесия. Движение электронов в молекуле описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (22.1)$$

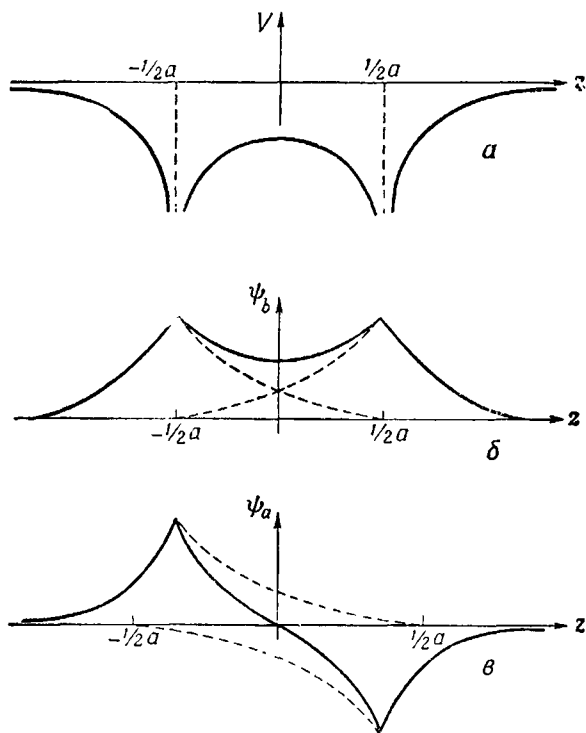
где первый член есть кинетическая энергия, $-V_n(\mathbf{r})$ — потенциал сил притяжения неподвижного ядра, а последний член описывает взаимное кулоновское отталкивание электронов. Согласно § 12, волновая функция Ψ должна быть антисимметричной по отношению к перестановкам электронных координат \mathbf{r}_i , причем последнее достигается автоматически, если Ψ выбирается в виде детерминанта или суммы детерминантов. Как и в случае атома (см. § 10), точная волновая функция вследствие „конфигурационных взаимодействий“ должна представлять собой бесконечный ряд детерминантов. Однако практически один или два первых детерминанта этого ряда обеспечивают разумное приближение для многих задач. Элементы этих детерминантов представляют собой одноэлектронные волновые функции $\psi(\mathbf{r}) u_{\pm}$, называемые *орбитами*. Как мы увидим, в зависимости от обстоятельств обычно выбирается один из трех типов орбит: атомные орбиты, орбиты валентной связи и молекулярные орбиты. В каждом случае желательно так выбрать орбиты, чтобы они обладали определенными трансформационными свойствами. Тогда эти свойства можно использовать при вычислении матричных элементов, значений энергии и т. д.

Молекула водорода

Чтобы ввести различные типы орбит, мы начнем свое рассмотрение с молекулы водорода. Пусть два протона расположены в точках с координатами

$$\mathbf{R}_1 = \left(0, 0, -\frac{1}{2} a\right), \quad \mathbf{R}_2 = \left(0, 0, \frac{1}{2} a\right).$$

Потенциальная энергия электрона $V(\mathbf{r})$ изображена на фиг. 13, *a*. Величина $V(\mathbf{r})$ учитывает как потенциал $V_n(\mathbf{r})$, создаваемый ядром, так и средний самосогласованный потенциал второго электрона. Потенциал симметричен относительно центра, и электрон может легко



Фиг. 13. Молекула водорода: *a* — потенциальная энергия электрона в молекуле, *b* — связывающая орбита ψ_b , *в* — антисвязывающая орбита ψ_a .

Во всех случаях изображено значение функций на оси молекулы (оси z).

переходить от одного атома водорода к другому. Собственная функция ψ_b , относящаяся к нижнему уровню энергии, является орбитой, которая качественно изображена на фиг. 13, *b*. Эту орбиту могут занимать два электрона с противоположно направленными спинами. Волновая функция двух таких электронов в молекуле H_2 имеет вид

$$\Psi_{\text{м. о.}} = (2)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_b(\mathbf{r}_1) u_{+1} & \psi_b(\mathbf{r}_1) u_{-1} \\ \psi_b(\mathbf{r}_2) u_{+2} & \psi_b(\mathbf{r}_2) u_{-2} \end{vmatrix}. \quad (22.2)$$

Так как орбита ψ_b относится к нижнему уровню энергии, ей соответствует наименьшая энергия всей системы (электроны + ядра). Это означает физически, что атомы связаны друг с другом в стабильную молекулу. Поэтому эта орбита называется *связывающей орбитой*. Следующему уровню энергии соответствует орбита ψ_a , изображенная на фиг. 13, в. Она называется *антисвязывающей орбитой*, так как ее энергия выше, чем для ψ_b , и она соответствует менее прочно связанной молекуле. Например, в молекуле H_2 занята только связывающая орбита, и это приводит к прочно связанной молекуле. С другой стороны, в молекуле He_2 каждая из двух орбит — связывающая и антисвязывающая — занята двумя электронами, в результате чего молекула нестабильна. Причину различия энергий связывающей и антисвязывающей орбит легко усмотреть из фиг. 13. Плотность заряда $\psi^*\psi$ для ψ_a и ψ_b примерно одинакова, поэтому потенциальная энергия $\int \psi^* V(\mathbf{r}) \psi d\mathbf{v}$ не дает главного вклада в разность энергий между ними, в то время как кинетическая энергия равна

$$\frac{\int \psi^* [(-\hbar^2/2m) \nabla^2] \psi d\mathbf{v}}{\int \psi^* \psi d\mathbf{v}} = \frac{(\hbar^2/2m) \int |\nabla\psi|^2 d\mathbf{v}}{\int |\psi|^2 d\mathbf{v}}. \quad (22.3)$$

Из фиг. 13 видно, что в центральной области между ядрами величина $\nabla\psi$ для орбиты ψ_b гораздо меньше, чем для ψ_a , поэтому орбите ψ_b соответствует значительно меньшая кинетическая энергия, чем орбите ψ_a .

Вблизи ядра R_1 притяжение этого ядра значительно сильнее по сравнению с притяжением ядра R_2 и наоборот. Поэтому вблизи ядер ψ_b и ψ_a аппроксимируются водородными $1s$ -функциями.

Это дает грубое аналитическое представление для ψ_b и ψ_a (см. штриховые линии на фиг. 13, б и в)

$$\psi_b = \psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + \psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2), \quad (22.4a)$$

$$\psi_a = \psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) - \psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2). \quad (22.4б)$$

Очевидно, что при прочих равных условиях, чем больше перекрытие волновых функций электронов двух атомов, тем меньше кинетическая энергия (22.3) и тем прочнее связь, образуемая электронами в связывающих орбитах.

Ковалентная связь

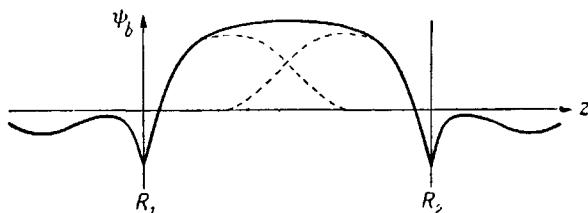
Было обнаружено, что представление об *орбитах связи* часто может быть также использовано для описания поведения электронов в многоатомных молекулах. Такие орбиты подобны изображенным на фиг. 13 орбитам ψ_b и ψ_a , охватывающим два соседних атома. Если $d\psi/dz = 0$ посередине между атомами (или вблизи середины расстояния между ними, если атомы разные), то орбита связи относится

к типу связывающих орбит ψ_b . Если же посередине или вблизи середины расстояния между атомами $\psi = 0$, то такая орбита является антисвязывающей, т. е. типа ψ_a . Каждая из таких орбит может быть занята двумя электронами с противоположно направленными спинами. Эти орбиты могут быть представлены в виде, подобном (22.4),

$$\psi_b = \psi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + \psi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2), \quad (22.5a)$$

$$\psi_a = \psi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) - \psi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2), \quad (22.5b)$$

где ψ_1 и ψ_2 — атомоподобные орбиты. Эти орбиты не обязательно должны в точности совпадать с обычными атомными орбитами типа $1s$, $2s$, $2p$ и т. п., которые симметричны относительно ядер \mathbf{R}_1 или \mathbf{R}_2 .



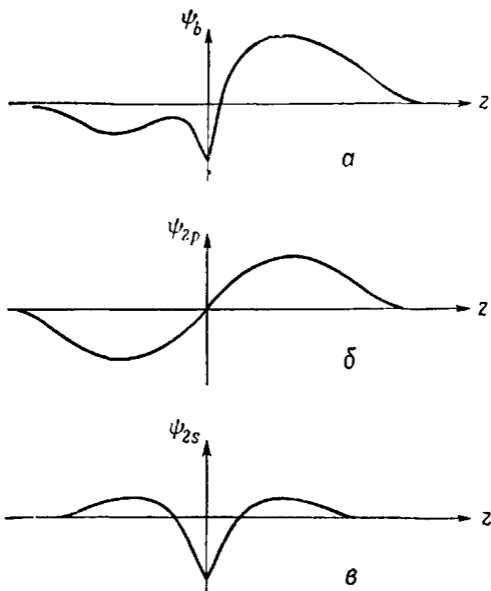
Фиг. 14. Связывающая орбита углерод — углерод.

Связывающая орбита представляется суммой двух орбит направленной валентности, изображенных пунктиром.

Как упоминалось выше, чем более перекрываются орбиты $\psi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)$ и $\psi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)$, тем прочнее связь. Следовательно, связь становится прочнее, если имеются вытянутые орбиты, направленные навстречу друг другу от одного атома к другому, как показано на фиг. 14 для связи углерод — углерод. Такие вытянутые орбиты называются *орбитами направленной валентности*.

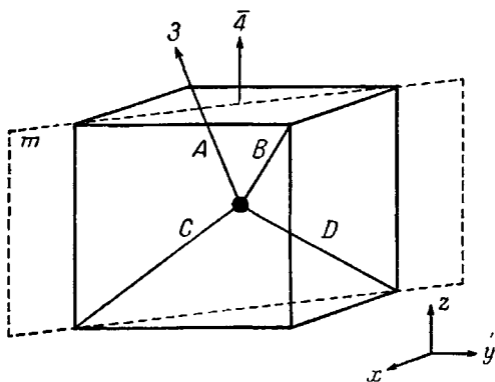
Одна орбита направленной валентности атома углерода изображена на фиг. 15, а. Вблизи ядра волновая функция должна аппроксимироваться $2s$ - или $2p$ -орбитой, так как состояние $1s$ уже занято, а более высокие состояния $3s$, $3p$, ... имеют слишком большую энергию. На фиг. 15 показано, как орбита направленной валентности может образовываться в результате линейной комбинации атомных $2s$ - или $2p$ -орбит. Такое представление очень хорошо объясняет образование одной орбиты направленной валентности.

Наряду с этим хорошо известно, что атом углерода имеет тенденцию образовывать со своими соседями четыре валентные связи, направленные к углам правильного тетраэдра (или к углам куба). Направления этих связей изображены на фиг. 16 и обозначены буквами A , B , C и D . Главная задача, которая теперь возникает перед нами, это показать, что все *четыре* орбиты, направленные описан-



Фиг. 15. Орбита направленной валентности (а) и атомные орбиты $2p$ (б) и $2s$ (в).

Орбита направленной валентности представляется суммой атомных орбит.



Фиг. 16. Симметрия орбит направленной валентности углерода.

A, B, C, D — направления четырех орбит, связанные с кубом. Эти четыре орбиты преобразуются одна в другую при преобразованиях группы $\bar{4}3m$, некоторые характерные элементы симметрии которой указаны.

ным выше образом, $\psi_A, \psi_B, \psi_C, \psi_D$, эквивалентны друг другу и что они на самом деле могут быть образованы из атомных функций $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. Это можно показать следующим образом. Направленные орбиты преобразуются друг в друга при операциях симметрии точечной группы $\bar{4}3m$ и образуют некоторое представление D этой группы. Поворот вокруг оси 3-го порядка, изображенной на фиг. 16, дает преобразование

$$A \rightarrow A, B \rightarrow C, C \rightarrow D, D \rightarrow B,$$

которому соответствует матрица

$$\begin{bmatrix} 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 & \cdot \end{bmatrix}.$$

Отсюда для преобразования вращения вокруг оси 3-го порядка имеем характер

$$\chi(3) = 1.$$

Так как характер представляет собой сумму *диагональных* элементов матрицы, то вклад в него дают только те орбиты, которые преобразуются сами в себя, как орбита A в приведенном выше случае. Учитывая это, непосредственной проверкой убеждаемся, что $\chi(\bar{4}) = 0, \chi(m) = 2, \chi(2_z) = 0, \chi(E) = 4$. Пользуясь таблицей характеров группы $\bar{4}3m$ (табл. 16) и законом разложения (14.2), мы можем

Таблица 16

Таблица характеров точечной группы $\bar{4}3m$

Представление	Характеры					
	E	$\bar{4}_z$	2_z	3	m	
A_1	1	1	1	1	1	r^2
A_2	1	-1	1	1	-1	
E	2	0	2	-1	0	
T_1	3	1	-1	0	-1	x, y, z
T_2	3	-1	-1	0	1	
$D = A_1 + T_2$ [см. (22.6)]	4	0	0	1	2	

разложить представление D на неприводимые составляющие:

$$D = A_1 + T_2. \quad (22.6)$$

Функция $\psi(2s)$ сферически симметрична и преобразуется по представлению A_1 , а функции $\psi(2p_x)$, $\psi(2p_y)$, $\psi(2p_z)$ преобразуются как x , y , z по представлению T_2 . В этом можно убедиться либо непосредственной проверкой, либо с помощью формулы (14.4) (см. также табл. 16 или приложение Л). Таким образом, $\psi(2s)$, $\psi(2p_x)$, $\psi(2p_y)$, $\psi(2p_z)$ тоже преобразуются по представлению D (22.6), откуда следует, что мы можем образовать такие линейные комбинации этих функций, которые обладают требуемыми свойствами симметрии функций ψ_A , ψ_B , ψ_C , ψ_D . Соответствующие линейные комбинации (не нормированные)

$$\left. \begin{aligned} \psi_A &= \psi(2s) - \psi(2p_x) - \psi(2p_y) + \psi(2p_z), \\ \psi_B &= \psi(2s) + \psi(2p_x) + \psi(2p_y) + \psi(2p_z), \\ \psi_C &= \psi(2s) + \psi(2p_x) - \psi(2p_y) - \psi(2p_z), \\ \psi_D &= \psi(2s) - \psi(2p_x) + \psi(2p_y) - \psi(2p_z) \end{aligned} \right\} \quad (22.7)$$

можно либо подобрать непосредственно, либо получить, пользуясь операторами проектирования (14.11). Каждая из этих направленных орбит образует орбиту связи (типа изображенной на фиг. 14) с соседним атомом в соответствующем направлении. В комбинации с двумя спиновыми функциями u_+ и u_- они дают восемь *спиновых орбит*. Все они заняты: четыре электрона дает центральный атом углерода и по одному каждый из четырех соседей. Таким образом, волновая функция атома углерода соответствует как бы заполненной атомной оболочке $(2s)^2(2p)^6$. Вместе с тем спиновые орбиты должны быть нормированы на единицу, и так как они охватывают по два атома, то вероятность пребывания каждого электрона у центрального атома углерода составляет только 50%. Следовательно, полный заряд, приходящийся на центральный атом углерода, при правильном подсчете оказывается равным $8 \times 1/2 = 4$ электронным зарядам.

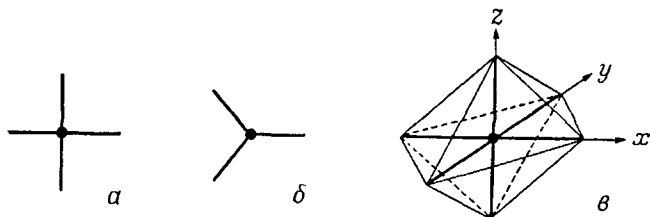
Теперь нетрудно понять, почему связи направленной валентности углерода должны совпадать с тетраэдрическими направлениями, как показано на фиг. 16. В самом деле, известно, например, что существует всего один тип молекулы метилхлорида (CH_3Cl). Исходя из этого факта, мы приходим к заключению, что все четыре валентности углерода совершенно эквивалентны друг другу. Вследствие этого они должны образовывать друг с другом одинаковые углы, что ограничивает их расположение в пространстве всего двумя возможными способами, а именно: тетраэдрическим, как на фиг. 16, и компланарным, показанным на фиг. 17, *a*. Проводя, как и выше, анализ свойств симметрии орбит для плоской конфигурации (фиг. 17, *a*), нетрудно убедиться, что из атомных орбит $\psi(2s)$, $\psi(2p_x)$, $\psi(2p_y)$,

$\psi(2p_z)$ невозможно образовать направленные таким образом валентные орбиты. Следовательно, направленные валентности углерода должны иметь тетраэдрические направления.

Основываясь на приведенном примере, можно сделать следующие общие заключения о свойствах рассмотренных выше типов связи между атомами:

1. Электроны находятся в локализованных связывающих орбитах, охватывающих по два атома, так что каждый электрон распределен между двумя атомами.

2. На каждой связывающей орбите находится по два электрона с противоположными спинами, и за счет распределения электронов между атомами каждый атом стремится образовать полную электронную оболочку. Обычно оба атома отдают



Фиг. 17. Симметрия орбит направленной валентности.

a — четыре направления в плоскости, *b* — три направления, составляющие углы 120° , в плоскости, *в* — шесть направлений, образующих углы 90° друг с другом. Последние называются октаэдрическими, поскольку они направлены к вершинам правильного октаэдра.

для образования связи по одному электрону. Однако может и один атом отдавать два электрона.

3. Связи имеют определенные направления в пространстве.

Такие связи известны под названием *ковалентных*. В табл. 17 указаны орбиты направленной валентности, которые могут быть образованы из различных совокупностей атомных орбит. Каждая из таких орбит обладает симметрией вращения относительно линии, соединяющей атомы, и образует так называемую σ -связь, которая является обычным типом насыщенной ковалентной связи. Ненасыщенные связи могут быть описаны путем обобщения теории (см. ниже).

Если атом имеет две незаполненные оболочки, то возможность образования различных орбит направленной валентности из атомных орбит, очевидно, значительно возрастает. При этом может изменяться не только выбор орбит из каждой оболочки, но и число электронов, участвующих в образовании валентностей. Например, у переходных элементов от Ti до Ni $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -оболочки имеют сравнимые энергии и заполнены только частично, вследствие чего все они могут участвовать в образовании валентных связей. Это объясняет,

Таблица 17

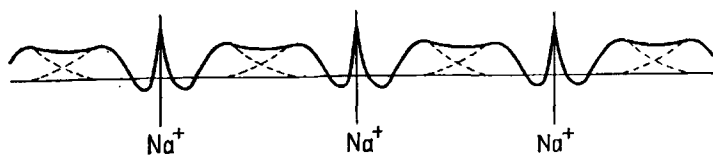
Орбиты направленной валентности¹⁾

Координационное число	Используемая конфигурация	Расположение валентных орбит
2	sp	линейное
3	sp^2	тригональное, плоское
	ds^2	тригональное, плоское
	p^3	тригональная пирамида
4	sp^3	тетраэдрическое
	dsp^2	тетрагональное, плоское
5	d^4s	тетрагональная пирамида
6	d^2sp^3	октаэдрическое
	d^1sp	тригональная призма
8	sp^3d^3f	вершины куба

почему такие металлы образуют разнообразные комплексы с ковалентными связями, такие, как феррицианиды, ферроцианиды и комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{++}$ (см. задачу 22.4 и табл. 17).

Молекулярные орбиты и структура бензола

Если электрон может переходить от одного атома к соседнему, образуя при этом орбиты связи, подобные изображенным на фиг. 13 и 14, то, казалось бы, нет оснований считать, что он не может перейти к следующему атому и т. д. Это на самом деле может происходить, и такие электроны часто описываются с помощью



Фиг. 18. Одноэлектронная орбита с наименьшей энергией в металлическом натрии.

молекулярных орбит, которые охватывают всю молекулу¹⁾. В предельном случае мы имеем макроскопический кристалл, который можно рассматривать как одну гигантскую молекулу. На фиг. 18 показана одна из таких орбит в металлическом натрии; она представляет собой бесконечную цепочку, образованную атомными $3s$ -орбитами.

¹⁾ В случае двухатомной молекулы молекулярные орбиты и орбиты валентной связи, разумеется, совпадают.

Остановимся более подробно на примере структуры бензола. Как известно из работ по рентгеноструктурному анализу, шесть атомов углерода образуют правильный шестиугольник в плоскости, которую мы обозначим как плоскость x, y . Углы между связями C—C и C—H составляют 120° , и это дает основание считать (см. табл. 17), что эти связи образованы из атомных орбит $\psi(2s)$, $\psi(2p_x)$, $\psi(2p_y)$ углерода и $\psi(1s)$ водорода. Эти связи изображены на фиг. 19 в виде линий. Остается шесть электронов, которые могут образовывать орбиты из состояний $\psi(2p_z)$ шести атомов углерода. Для краткости обозначим их через ψ_z :

$$\psi_z \equiv \psi(2p_z) = z f(r), \quad (22.8)$$

а положения шести ядер углерода обозначим посредством \mathbf{R}_n , где n принимает значения от 1 до 6. Эти шесть орбит обладают симметрией $6 m m$, однако проще рассматривать симметрию вращения относительно оси шестого порядка (точечная группа h_6). Орбита, образующая круговую цепочку с симметричными звеньями, подобно изображенной на фиг. 18, представляется в виде

$$\psi_0 = \sum_n \psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (22.9a)$$

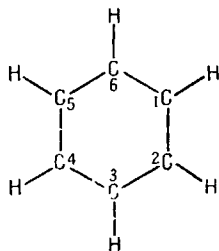
Она преобразуется по тождественному представлению A точечной группы h_6 (см. приложение Л). Аналогично имеем еще пять орбит

$$\psi_{\pm 1} = \sum_n \exp\left(\pm in \frac{\pi}{3}\right) \psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad (22.9б)$$

$$\psi_{\pm 2} = \sum_n \exp\left(\pm 2in \frac{\pi}{3}\right) \psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad (22.9в)$$

$$\psi_3 = \sum_n (-1)^n \psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n),$$

которые преобразуются соответственно по представлениям E_1 , E_2 и B . Эти орбиты не принадлежат к рассмотренному выше типу σ -орбит, так как орбиты ψ_z , как показывает (22.8), направлены перпендикулярно к плоскости шестиугольника. Они образуют так называемые π -орбиты (см. ниже). Тем не менее ψ_0 следует считать связывающей орбитой, так как она представляет такой способ связи между соседними атомными орбитами, который приводит к снижению кинетической энергии электронов. Подобно этому, ψ_3 имеет плоскости узлов, проходящие посередине между каждой парой соседних атомов углерода, и поэтому является антисвязывающей орбитой. Остальные четыре орбиты $\psi_{\pm 1}$, $\psi_{\pm 2}$ следует отнести к промежуточному типу орбит.



Фиг. 19. Структура связей бензола.

Связи, соответствующие (22.9), не указаны.

В случае бензола наименьшей энергии соответствуют только три орбиты ψ_0 , ψ_{+1} , ψ_{-1} , на каждой из которых находится два электрона (с противоположными спинами). Электроны внутренних $1s$ -оболочек атомов углерода прочно связаны со своими атомами, вследствие чего их состояние описывается атомными орбитами. Полная волновая функция представляет собой детерминант 42×42 , составленный из 12 атомных спиновых орбит ($1s$ -электроны углерода), 24 спиновых орбит валентных связей (ковалентные связи C—C и C—H σ -типа) и 6 молекулярных спиновых орбит (ковалентные связи C—C π -типа).

Молекулярные орбиты (22.9) играют важную роль для понимания химических свойств бензола. Если мы подвергнем возмущению один из атомов углерода, замещая атом водорода некоторым радикалом типа $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$ или $-\text{OH}$, то симметрия точечной группы 6 нарушится, и молекулярные орбиты будут представляться линейными комбинациями простых орбит ψ_0 , $\psi_{\pm 1}$, $\psi_{\pm 2}$, ψ_3 . Поскольку разность энергии орбит $\psi_{\pm 1}$ и $\psi_{\pm 2}$ относительно невелика, последние входят с большим весом в занятые орбиты. Таким образом, поскольку орбиты распространяются по всему кольцу, возмущение оказывает воздействие на плотность заряда каждого атома. В то же время, если исходить из представления валентных орбит, то в первом приближении возмущению подвергнется плотность заряда только на ближайших соседних атомах. Например, у иона триметилфениламмония $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$, аналогичного $(\text{NH}_4)^+$, положительный заряд размещается главным образом на атоме азота и, таким образом, притягивает электроны из бензольного кольца по направлению к ближайшему атому углерода (например, к атому 6 на фиг. 19), что приводит, вообще говоря, к дезактивации всей молекулы в целом. Более того, можно без труда показать (см. задачу 22.6), что преимущественно сдвигаются электроны атомов 1 , 3 и 5 . Следовательно, эти атомы полностью дезактивируются, и поэтому любая реакция молекулы происходит в мета-позиции (атомы 2 и 4). С другой стороны, в силу ряда причин, которые мы здесь рассматривать не будем [107, 34], большинство радикалов ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{J}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) стремится отдать свои электроны бензольному кольцу. Однако, если мы примем это на веру, то, как показывают приведенные выше аргументы, будут преимущественно активированы орто- и пара-позиции (атомы 1 , 3 и 5).

В твердых телах молекулярные орбиты, подобные изображенным на фиг. 18, проходящие через весь макроскопический кристалл, называются *блеховскими орбитами*. То обстоятельство, что в металлах электроны имеют столь протяженные волновые функции, связано с их способностью легко передвигаться по кристаллу и переносить электрический ток,

Энергетические соображения

До сих пор мы довольно произвольным образом распределяли электроны по атомным орбитам, орбитам валентной связи и по молекулярным орбитам. Используя различные орбиты, мы можем образовывать молекулярные волновые функции различного типа. Например, для молекулы водорода мы могли бы образовать пробную волновую функцию типа атомной орбиты

$$\Psi_{\text{a.o.}} = (2!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) u_{+1} & \psi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2) u_{-1} \\ \psi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1) u_{+2} & \psi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) u_{-2} \end{vmatrix}. \quad (22.10)$$

Она существенно отличается от (22.2) тем, что здесь каждый электрон все время находится в одном из атомов. Решающим фактором в вопросе о выборе волновых функций является, конечно, то, какие из электронных орбит обеспечивают минимальную энергию всей молекулы в целом. В общем случае истинная волновая функция лучше всего аппроксимируется теми функциями, которым соответствует наименьшая энергия. Следовательно, одна из задач теоретической химии и физики твердого тела заключается в том, чтобы определить, какой тип волновой функции соответствует данной ситуации и почему. В связи с этим рассмотрим более подробно, как зависит полная энергия от выбора различных типов орбит. Наши замечания будут касаться всех типов орбит — блоховских, молекулярных, орбит валентной связи и атомных — в порядке уменьшения их протяженности, начиная от очень протяженных блоховских орбит и кончая высоко локализованными атомными орбитами.

Первый принцип заключается в том, что более протяженной орбите соответствует меньшая кинетическая энергия (22.3) при условии, что это орбита связывающего типа. Выше мы видели, что именно так и обстоит дело при сравнении орбиты валентной связи с атомными орбитами (см. фиг. 13 и 14). В случае волновой функции натрия (см. фиг. 18) мы, очевидно, будем получать все более низкие значения энергии, по мере того как будем добавлять все новые звенья к цепочке из атомных орбит. Следовательно, с точки зрения уменьшения кинетической энергии, протяженные орбиты предпочтительнее по сравнению с локализованными.

Второй принцип состоит в том, что энергия кулоновского отталкивания в (22.1) имеет как раз противоположную тенденцию — для ее снижения предпочтительны локализованные орбиты. Каждая орбита всегда должна быть нормирована на один электрон. Поэтому более протяженной орбите соответствует меньшая вероятность пребывания электрона вблизи данного атома. Следовательно, для компенсации заряда этого атома требуется большее число таких орбит. Хотя в среднем на атоме должна находиться лишь

малая часть этих электронов, существует отличная от нуля вероятность того, что все они соберутся вместе. В этом случае электроны будут находиться на близком расстоянии друг от друга, что приведет к увеличению кулоновской энергии $\sum e^2/r_{ij}$. Например, мы видели, что использование связывающих орбит (22.5a) и (22.7) в насыщенной органической молекуле означает, что атом углерода имеет в определенном смысле заполненную оболочку электронов $(2s)^2(2p)^6$. В среднем только половина из них находится одновременно на атоме углерода, но существует вероятность, равная $(1/2)^8$, того, что они соберутся все вместе. Хотя эта вероятность и мала, она соответствует очень большой кулоновской энергии и, как можно ожидать, приведет к заметному вкладу в полную энергию. Подобным образом мы можем рассмотреть результат того, что 5, 6 и 7 электронов одновременно соберутся в одном атоме.

Третий принцип заключается в том, что для малых (по сравнению с размерами атомоподобных орбит) межатомных расстояний предпочтительны протяженные орбиты, а для больших расстояний — локализованные орбиты. Для протяженных орбит концентрирование большого числа электронов на одном атоме приводит к большой энергии кулоновского отталкивания, которая слабо зависит от межатомных расстояний, поскольку она определяется условиями внутри одного атома. С другой стороны, снижение кинетической энергии, соответствующее протяженной орбите, зависит от степени перекрытия атомоподобных орбит на соседних атомах, которая больше для малых межатомных расстояний. Таким образом, кинетическая энергия преобладает по сравнению с потенциальной при малых расстояниях между атомами, а при больших расстояниях — наоборот. Этого и следовало ожидать, как мы увидим на примере молекулы водорода. Предположим, что мы можем произвольно менять межатомное расстояние $R = |R_1 - R_2|$. При очень больших R мы получаем два отдельных атома, на каждом из которых находится по одному электрону. В этом случае вероятность найти оба электрона вблизи одного атома мала, и можно использовать локализованные атомные орбиты, дающие полную волновую функцию $\Psi_{a.o.}$ (22.10). В противоположном крайнем случае при очень малых R два протона могут рассматриваться почти как ядро гелия с двойным зарядом, и электроны обращаются по молекулярным орбитам вокруг такой пары, объединенной в одно целое, причем их уже нельзя отнести к тому или иному протону. Это приводит к волновой функции молекулярной орбиты $\Psi_{m.o.}$ (22.2) в соответствии с третьим принципом. При равновесном междуядерном расстоянии волновая функция молекулярной орбиты по-прежнему дает лучшее приближение, соответствуя ковалентной химической связи.

Этот пример молекулы водорода иллюстрирует и другой вопрос. На основании предыдущего рассмотрения можно заключить, что при

промежуточных междуядерных расстояниях ни $\Psi_{м.о.}$, ни $\Psi_{а.о.}$ не являются достаточно хорошими волновыми функциями и что следует выбирать линейную комбинацию обеих этих функций. Только таким путем можно непрерывно переходить от малых значений R к предельно большим (см. задачу 22.7). Однако даже в этом случае мы получим лишь приближенное выражение для истинной волновой функции. Истинная волновая функция не может быть записана в виде одного детерминанта или простой суммы двух или трех детерминантов — она выражается в виде бесконечного ряда детерминантов. Представление волновой функции в виде одного детерминанта, как это чаще всего делается в настоящем параграфе, является, следовательно, лишь попыткой простого полуколичественного описания молекулы. Только в этой связи имеет смысл рассматривать вопрос о том, когда какой тип орбиты использовать. Использование орбит валентной связи или молекулярных орбит со специальными свойствами симметрии также является всего лишь одной из сторон этого приближения. Тем не менее, как и в случае атома (см. § 10—12), полный гамильтониан молекулы (22.1) характеризуется вполне определенной группой симметрии. Таким образом, волновая функция всей молекулы Ψ может быть вполне строго охарактеризована некоторым неприводимым представлением этой группы, независимо от того, насколько сложно выражается Ψ через одноэлектронные орбиты. Следовательно, любое требование симметрии, налагаемое на Ψ , является точным.

Двухатомные молекулы

Рассмотрим теперь более подробно свойства двухатомных молекул, продолжая при этом пользоваться приближенным представлением Ψ в виде одного детерминанта, образованного из одноэлектронных орбит. Мы предположим также, что при обычных равновесных расстояниях между атомами молекулярные орбиты типа (22.2) дают лучшее приближение для истинной волновой функции, чем атомные орбиты Гайтлера — Лондона, подобные (22.10). В случае двухатомных молекул орбиты валентной связи и молекулярные орбиты, разумеется, совпадают.

Молекулы, состоящие из различных атомов, например CO, характеризуются группой симметрии ∞m . Каждую электронную орбиту мы выбираем таким образом, чтобы она преобразовывалась по одному из неприводимых представлений этой группы (табл. 18). Обозначения A_1, A_2, E_1, \dots аналогичны тем, которые используются для конечных групп. В химии обычно используются обозначения $\Sigma^+, \Sigma^-, \Pi, \dots$. Прописные буквы $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ используются, когда представления характеризуют состояния всей молекулы, а строчные буквы часто используются для тех же представлений, но относящихся только к электронным орбитам. Это аналогично использованию букв $S, P, D \dots$

Таблица 18

Таблица характеров группы ∞/m

Неприводимое представление	E	Характеры $R(\varphi, z)$	m_x
A_1 , или Σ^+	1	1	1
A_2 , или Σ^-	1	1	-1
E_1 , или Π	2	$2 \cos \varphi$	0
E_2 , или Δ	2	$2 \cos 2\varphi$	0
...
E_l , или Λ	2	$2 \cos l\varphi$	0

Неприводимые представления группы ∞/m отличаются от этих представлений лишь дополнительными индексами g или u в соответствии с тем, какова их четность по отношению к инверсии — положительная (gerade) или отрицательная (ungerade).

и s, p, d, \dots для обозначения состояний в теории атома. Связывающие и антисвязывающие орбиты, изображенные на фиг. 13 и 14, принадлежат, очевидно, к представлению σ^+ . Одноэлектронную орбиту типа σ^- образовать невозможно, так как если она имеет цилиндрическую симметрию при вращениях, то она должна быть инвариантна относительно отражения m_x . Однако полная волновая функция молекулы может обладать симметрией Σ^- (см. задачу 22.11).

Орбиты с другими типами симметрии могут быть построены следующим образом. Если в качестве оси z выбрана ось молекулы, то в обозначениях (22.8)

$$\begin{aligned} \psi(\pi_x, \text{связ.}) &= \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + \psi'_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2), \\ \psi(\pi_y, \text{связ.}) &= \psi_y(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + \psi'_y(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \end{aligned} \quad (22.11)$$

образуют пару связывающих π -орбит. Если два атома различны, то ψ и ψ' могут быть разными p -функциями, например функциями $2p$ - и $3p$ -состояний. Вместе с σ -орбитой эти орбиты можно использовать для описания двойных и тройных связей, как, например, в ацетилене $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Антисвязывающие орбиты могут быть образованы аналогичным способом. При образовании δ -орбиты и следующих за ней типов орбит полезно обратить внимание, что пара функций, преобразующихся по представлению общего типа Λ (или E_l), всегда может быть выбрана в виде базисных функций представлений $\exp(\pm i\varphi l)$ группы симметрии вращения. Например, вместо пары

функций (22.11) мы могли бы использовать линейные комбинации

$$\begin{aligned}\psi(\pi_+, \text{связ.}) &= \psi(\pi_x, \text{связ.}) + i\psi(\pi_y, \text{связ.}), \\ \psi(\pi_-, \text{связ.}) &= \psi(\pi_x, \text{связ.}) - i\psi(\pi_y, \text{связ.}),\end{aligned}\quad (22.12)$$

которые обладают соответствующими свойствами.

Молекулы, состоящие из двух одинаковых атомов, характеризуются группой симметрии $\infty/m m$, содержащей в качестве дополнительного элемента инверсию. Неприводимые представления этой группы совпадают с неприводимыми представлениями, приведенными в табл. 18, за исключением дополнительного индекса g или u в соответствии с тем, четны (g) или нечетны (u) функции по отношению к инверсии. Более подробно это объясняется в приложениях Л и М.

Молекула кислорода

В табл. 19 приведены различные возможные орбиты, которые можно образовать из $2s$ - и $2p$ -функций двух атомов кислорода, и

Таблица 19

Орбиты основной конфигурации O_2

Орбита	Число занятых орбит	Число независимых спиновых орбит	Неприводимое представление	Атомные функции	Тип орбиты (связывающая или антисвязывающая)
$\sigma_g 2s$	2	2	σ_g^+	$2s$	связывающая
$\sigma_g 2p$	2	2	σ_g^+	$2p_z$	»
$\pi_u 2p$	4	4	π_u	$2p_x, 2p_y$	»
$\sigma_u 2s$	2	2	σ_u^+	$2s$	антисвязывающая
$\pi_g 2p$	2	4	π_g	$2p_x, 2p_y$	»
$\sigma_u 2p$	0	2	σ_u^+	$2p_z$	»

указано, какие из них заполнены. В таблице они приведены в вероятном порядке возрастания их энергии. Атомные $2s$ -функции имеют более низкую энергию, чем $2p$ -функции, в силу чего наименьшая энергия соответствует связывающей орбите $\sigma_g 2s$. Что касается $2p$ -орбит, то орбита $\sigma_g 2p$, образованная из двух функций $2p_z$, имеет максимальное перекрытие и соответственно наименьшую энергию; соответствующая антисвязывающая орбита $\sigma_u 2p$ имеет наибольшую энергию. Атомные $2p_x$ - и $2p_y$ -функции перекрываются меньше, и поэтому орбиты $\pi_u 2p$ и $\pi_g 2p$, образованные из этих функций, имеют промежуточные значения энергии. Заметим, что среди σ -орбит

связывающими являются четные (g), а среди π -орбит связывающими являются нечетные (u). На самом деле точный порядок первых четырех строк в табл. 19 несколько неопределен, в особенности в отношении положения антисвязывающей орбиты $2s$. Однако эта неопределенность совершенно незначительна. Действительно, если мы разместим двенадцать электронов, способных участвовать в образовании валентных связей, по орбитам в порядке их заполнения, то не до конца заполненными окажутся только орбиты двух последних типов, в отношении порядка которых нет никаких сомнений. Таким образом, конфигурация молекулы имеет вид

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_u 2s)^2 (\pi_g 2p)^2. \quad (22.13)$$

В этой конфигурации незаполнена оболочка $\pi_g 2p$, причем заняты только две из четырех возможных спиновых орбит. Поэтому число функций, которые можно написать для этой конфигурации, равно $C_4^2 = 6$. Как и в случае атома, эти функции можно сгруппировать в термы. Все термы легко получить, обобщая метод Слетера, применяемый к атомам (см. задачу 22.13). Как и в случае атома (см. § 12), каждая заполненная оболочка, подобная $(\sigma_g 2s)^2$ или $(\pi_u 2p)^4$, полностью симметрична, и ее нет необходимости учитывать при анализе симметрии полной волновой функции. Мы должны выписать лишь основной терм, учитывая его симметрию и соображения, аналогичные приведенным в § 12 в связи с правилом Гунда. Четыре спиновые орбиты $\pi_g 2p$, из которых мы должны выбрать две, в обозначениях (22.11) имеют вид

$$\psi(\pi_x) u_+, \psi(\pi_x) u_-, \psi(\pi_y) u_+, \psi(\pi_y) u_-;$$

все они являются антисвязывающими. Кинетическая энергия и средняя самосогласованная потенциальная энергия для всех четырех орбит одинаковы, поэтому необходимо минимизировать только энергию кулоновского взаимодействия двух электронов e^2/r_{12} . Это будет достигнуто, если электроны будут находиться на возможно большем удалении друг от друга, т. е. если поместить один электрон на орбиту $\psi(\pi_x)$, а другой — на $\psi(\pi_y)$, поскольку каждая из них обращается в нуль там, где другая достигает максимума. Как было выяснено в § 12, антисимметричная волновая функция заставляет электроны с параллельными спинами держаться в удалении друг от друга, и это дает возможность еще дополнительно снизить энергию, выбирая электроны с параллельными спинами. Следовательно, полная волновая функция представляет собой детерминант, образованный из

$$\psi(\pi_x; r_1) u_{+1}, \psi(\pi_y; r_2) u_{+2}. \quad (22.14a)$$

Поскольку величина детерминанта не меняется при замене его столбцов их линейными комбинациями, мы можем с равным правом пользоваться функциями

$$\psi(\pi_+; r_1) u_{+1}, \quad \psi(\pi_-; r_2) u_{+2}, \quad (22.14б)$$

где приняты обозначения (22.12). При последней форме записи видно, что Ψ инвариантна относительно вращений, и, таким образом, мы получаем терм Σ . Поскольку обе орбиты четны, то и функция Ψ также будет четной (g). В (22.14а) $\psi(\pi_x)$ меняет, а $\psi(\pi_y)$ не меняет знака при операции m_x ; в результате их произведение меняет знак. Следовательно, мы имеем терм Σ_g^- . Так как спины обоих электронов параллельны, то терм трехкратно вырожден в соответствии с $S = 1$. Таким образом, терм можно записать в виде ${}^3\Sigma_g^-$, где, как и в случае атомных спектров, значение $2S + 1$ дано верхним индексом впереди. Благодаря отличному от нуля спину молекула кислорода обладает магнитным моментом, что обуславливает парамагнетизм кислорода.

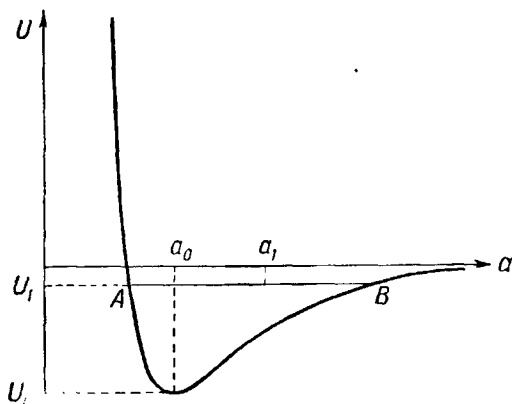
Расстояние между атомами

Рассмотрим молекулу, находящуюся в некотором определенном состоянии, и представим себе, что ядра двух атомов раздвигаются все дальше и дальше, в то время как симметрия состояния остается неизменной. Этот процесс можно проследить спектроскопически, поскольку, когда молекула переходит в возбужденные колебательные состояния, ее среднее межатомное расстояние увеличивается благодаря асимметрии межатомного потенциала (фиг. 20). Когда межатомное расстояние стремится к бесконечности, волновая функция стремится к комбинации атомных функций типа (22.10), а энергия — к сумме соответствующих энергий атомных уровней. Возникает вопрос, как определить соответствующие атомные орбиты и уровни энергии? Ответ на него можно получить на основе теории групп.

Пусть молекулярная волновая функция преобразуется по представлению $D^{(a)}$ и пусть a — параметр, пропорциональный межатомному расстоянию. Тогда волновая функция Ψ должна изменяться непрерывно вместе с a , и поэтому ее неприводимое представление не может измениться скачком. Как мы сейчас покажем, ее энергия $E^{(a)}(a)$ может пересекать энергию другого уровня $E^{(b)}(a)$ при некотором значении a только в том случае, если $D^{(a)}$ и $D^{(b)}$ не эквивалентны. Выпишем в виде столбца все неприводимые представления энергетических состояний молекулы в порядке возрастания их энергии, а рядом в столбце выпишем уровни системы из разделенных атомов. Тогда n -е состояние, относящееся к $D^{(a)}$, в одном столбце

должно непрерывно переходить в n -е состояние, относящееся к $D^{(a)}$, в другом столбце (фиг. 21).

Прежде чем рассмотреть конкретный пример, важно доказать сформулированную выше теорему, а именно, что два уровня энергии $E_1(a)$ и $E_2(a)$ не могут пересекаться, если они принадлежат одному и тому же неприводимому представлению $D^{(a)}$. Предположим, что уровни E_1 и E_2 , которым соответствуют собственные функции Ψ_1 и Ψ_2 , при некотором значении a' параметра a подходят близко



Фиг. 20. Потенциальная энергия U двух атомов как функция расстояния между ними.

U_0 и a_0 — равновесные значения. При энергии U_1 атомы совершают колебания между точками A и B на кривой, и среднее расстояние между атомами a_1 больше a_0 .

друг к другу, но не сливаются. Для малых вариаций a и a' можно применить теорию возмущений, и мы исследуем, может ли обратиться в нуль разность $E_1(a) - E_2(a)$ при некоторых значениях a вблизи a' . Пусть $\Delta \mathcal{H}(a)$ — вариация гамильтониана. Для рассмотрения возмущения уровней Ψ_1 и Ψ_2 нельзя непосредственно применить обычную теорию возмущений невырожденных уровней, и возмущенные уровни определяются как собственные значения матрицы 2×2 ¹⁾

$$\begin{bmatrix} A & C \\ C^* & B \end{bmatrix}. \quad (22.15)$$

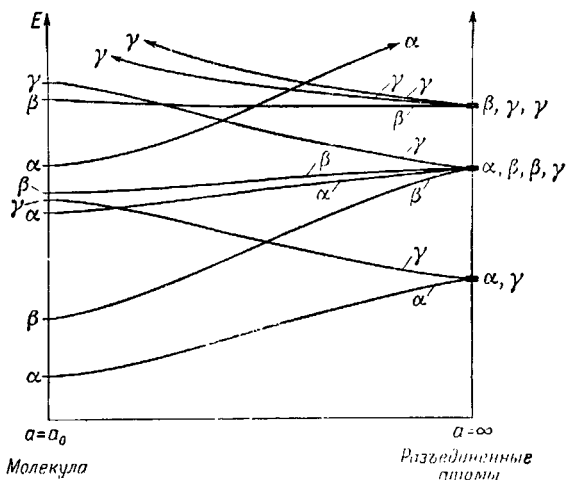
¹⁾ Матричная формулировка квантовой механики дана в книге Шиффа [122].

Однако в этой матрице можно учесть взаимодействие со всеми другими уровнями, воспользовавшись приемом, аналогичным формализму спин-гамильтониана (см. § 18). Для этого надо положить [113]

$$A = \langle 1 | \Delta \mathcal{H} | 1 \rangle + \sum_n \frac{\langle 1 | \Delta \mathcal{H} | n \rangle \langle n | \Delta \mathcal{H} | 1 \rangle}{E_1 - E_n} + \dots$$

$$C = \langle 1 | \Delta \mathcal{H} | 2 \rangle + \sum_n \frac{\langle 1 | \Delta \mathcal{H} | n \rangle \langle n | \Delta \mathcal{H} | 2 \rangle}{E_1 - E_n} + \dots$$

и аналогичное выражение для B . Поскольку эти выражения в принципе учитывают поправки теории возмущений вплоть до



Фиг. 21. Изменение уровней энергии E в зависимости от a .

Индексы $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ относятся к неприводимым представлениям $D^{(\alpha)}$ и т. д. группы симметрии молекулы.

бесконечно высокого порядка, можно ожидать, что (22.15) в хорошем приближении описывает энергетические уровни в некотором конечном диапазоне изменения параметра a . При этом мы только пренебрегаем величиной $E_2 - E_1$ по сравнению с $E_n - E_1$. Эта ошибка может быть сделана произвольно малой, если положить a' произвольно близким к предполагаемой точке вырождения. Разность между двумя уровнями энергии равна

$$(E_1 - E_2)^2 = (A - B)^2 + 4CC^*$$

и может обратиться в нуль, если

$$f(a) \equiv A(a) - B(a) = 0 \quad (22.16a)$$

и

$$g(a) \equiv C(a) = 0. \quad (22.166)$$

Если Ψ_1 и Ψ_2 относятся к одному и тому же представлению, то (22.16а) и (22.16б) являются двумя независимыми уравнениями (в действительности их три, так как C в общем случае комплексно). Поэтому совершенно невероятно, чтобы оба эти уравнения удовлетворялись при одном и том же значении a . Отсюда мы делаем заключение, что уровни энергии $E_1(a)$ и $E_2(a)$ не пересекаются. Если же Ψ_1 и Ψ_2 относятся к различным неприводимым представлениям, то уравнение (22.16б) удовлетворяется автоматически вследствие фундаментальной теоремы § 13. Таким образом, остается рассмотреть лишь одно уравнение (22.16а), и вполне возможно, что оно удовлетворяется при некоторых значениях a , что означает совпадение энергетических уровней. Тем самым теорема доказана.

Заметим, что эта теорема может оказаться несправедливой, если \mathcal{H} является функцией двух или большего числа произвольных параметров a, b, c, \dots ; пример такого рода приведен в задаче 26.8.

В качестве примера рассмотрим подробно основное состояние молекулы HCl. Прежде всего нужно установить симметрию основного состояния. Нейтральный атом хлора имеет конфигурацию $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5$. Среди атомных орбит $3s$ и $3p$ орбита $3p_z$ или некоторый гибрид ее с $3s$ обладает максимальным перекрытием с водородной функцией $1s$. Таким образом, мы должны поместить четыре $3p$ -электрона на спиновые орбиты $\psi(3p_x)u_{\pm}$, $\psi(3p_y)u_{\pm}$, а два остальных — на спиновые орбиты ковалентной связи

$$[\psi(3p_z; \mathbf{r} - \mathbf{R}_{Cl}) + \psi(1s; \mathbf{r} - \mathbf{R}_H)] u_{\pm}. \quad (22.17)$$

Это приводит к полной симметрии типа ${}^1\Sigma^+$. До сих пор мы предполагали, что молекула HCl связана ковалентно. С другой стороны, мы можем предположить, что имеет место ионная связь H^+Cl^- по аналогии Na^+Cl^- . В этом случае на протоне нет электрона, а оболочка $(3p)^6$ атома хлора заполнена. Это снова приводит к симметрии ${}^1\Sigma^+$, и основное состояние можно рассматривать как линейную комбинацию двух конфигураций. Измерение дипольного момента этой молекулы показывает, что в ней приблизительно на 83% имеет место ковалентная связь и на 17% — ионная. Этот пример показывает, как можно получить промежуточный тип связи, выбирая волновую функцию в виде линейной комбинации различных волновых функций, соответствующих различным простым структурам. Однако это, конечно, может быть сделано только тогда, когда все отдельные волновые функции имеют одинаковую симметрию (в данном случае ${}^1\Sigma^+$), так как волновая функция в целом должна характеризоваться некоторым определенным типом симметрии.

Рассмотрим теперь состояния разъединенных атомов. Согласно табл. 6, атом водорода находится в состоянии 2S , а атом хлора — в состоянии 2P . Для пары атомов мы имеем, следовательно, $2 \times 6 = 12$ независимых волновых функций. Запишем их в виде

$$\sum (\pm 1) P \psi_{Cl}(M_L, M_S = \pm) \psi_H(M_L = 0, M_S = \pm),$$

или сокращенно

$$(M_L, \pm)(0, \pm),$$

где $\sum (\pm 1) P$ — оператор симметризации. Применяя метод Слетера, мы можем сгруппировать их в термы (см. табл. 5). В результате получим термы $^3\Pi$, $^3\Sigma^+$, $^1\Pi$, $^1\Sigma^+$, как указано в табл. 20. В предельном случае бесконечного удаления друг от друга все эти термы

Таблица 20

Основные термы двух разъединенных атомов хлора и водорода

Атомные состояния		Полное M_L	Полное M_S	Терм
Cl	H			
(1+)	(0+)	1	1	$^3\Pi$
(1-)	(0+)	1	0	$^3\Pi$
(1+)	(0-)	1	0	$^1\Pi$
(0+)	(0+)	0	1	$^3\Sigma^+$
(0+)	(0-)	0	0	$^3\Sigma^+$
(0-)	(0+)	0	0	$^1\Sigma^+$

Здесь M_L относится к представлениям группы вращений вокруг линии, соединяющей атомы. Все функции с $M_L = 0$ четны относительно отражения m_x .

имеют одинаковую энергию. Симметрия одного из этих состояний $^1\Sigma^+$ совпадает с симметрией состояния молекулы и, следовательно, это состояние будет переходить в основное состояние молекулы в смысле фиг. 21. Это означает, что молекулярное состояние переходит в состояние разъединенных атомов, в котором каждый атом остается в своем *основном* состоянии. Следовательно, это дает предельную энергию $E(a)$ при $a \rightarrow \infty$. Следует отметить, что если состояние $^1\Sigma^+$ не встречается среди термов, полученных из основных состояний атомов, то при $a \rightarrow \infty$ один или два атома должны переходить в возбужденные состояния. Примером такой ситуации является молекула метана (см. задачу 22.14).

Очевидно, подобные соображения можно использовать для выяснения того, как изменяются одноэлектронные орбиты в зависимости

от межатомного расстояния. Мы можем также исследовать, что получается в предельном случае $a \rightarrow 0$, когда ядра двух атомов сливаются в одно новое ядро.

Спин-орбитальная связь

До сих пор мы основывали наше рассмотрение на гамильтониане (22.1), в котором не учтена спин-орбитальная связь, а все соображения симметрии касались только пространственной части волновой функции. Однако, если спин-орбитальная связь играет существенную роль, то гамильтониан уже не инвариантен относительно одних пространственных преобразований, и мы должны действовать преобразованиями симметрии одновременно на пространственные и спиновые переменные. Как и в случае полной группы вращений, спиновые функции u_+ , u_- и, следовательно, все спиновые орбиты преобразуются по двузначным представлениям. В § 16 показано, как можно получить эти двузначные представления точечных групп, и мы не будем останавливаться на этом в дальнейшем. Там же указано, что таблицы двузначных представлений для всех кристаллических точечных групп были составлены Костером [85].

Литература

Квантовомеханические основы структуры молекул значительно более подробно, чем здесь, изложены в книге Эйринга, Уолтера и Кимбала [44]. Паулинг [107] и Коулсон [32] применили квантовомеханические идеи для описания химических свойств обширного класса соединений. Спектры и свойства симметрии двухатомных молекул подробно рассмотрены в книге Ван-дер-Вардена [140]. Химические свойства углеводородов с сопряженными связями рассмотрены с помощью молекулярных орбит в работе [34]. Обзор некоторых аспектов теории молекулярных орбит дан в работе [118].

Ряд авторов [20] разработал количественные методы расчета свойств простых молекул, исходя из основных принципов, методом последовательных приближений, выражая точную волновую функцию в виде линейной комбинации большого числа детерминантов. Мотт и Стивенс [97] рассмотрели преимущества использования локализованных орбит по сравнению с протяженными орбитами в твердом теле.

Резюме

Мы рассмотрели различные типы орбит: атомные, орбиты направленной валентности и валентной связи, молекулярные и блоховские. Рассмотрены физические ситуации, в которых эти орбиты используются для описания поведения электронов в молекулах и

в твердых телах. Для описания и классификации этих орбит использованы их свойства симметрии. Рассмотрена также симметрия полной волновой функции молекул и те ограничения, которые накладывает эта симметрия на характер изменения термов при неограниченном увеличении межатомного расстояния, когда молекула разделяется на два отдельных атома.

Задачи

22.1. Вычислить кинетические энергии орбит ψ_b и ψ_a (22.4) и тем самым показать, что ψ_b соответствует меньшей кинетической энергии.

22.2. Показать, что из атомных орбит $\psi(2s)$, $\psi(2p_x)$, $\psi(2p_y)$ может быть образована совокупность трех орбит направленной валентности, расположенных в плоскости x, y под углом 120° друг к другу (см. фиг. 17, б).

22.3. Показать, что функции

$$\begin{aligned}\psi_A &= \psi(2s) + \psi(2p_x), & \psi_B &= \psi(2s) - \psi(2p_x), \\ \psi_C &= \psi(2s) + \psi(2p_y), & \psi_D &= \psi(2s) - \psi(2p_y)\end{aligned}$$

представляют собой четыре орбиты направленной валентности, лежащие в одной плоскости и образующие между собой углы 90° (см. фиг. 17, а). Почему они не могут быть использованы для описания четырех валентностей углерода?

22.4. Показать, что из системы атомных орбит $(3d)^2 4s(4p)^3$ могут быть образованы шесть октаэдрически направленных валентных орбит. Пользуясь этим результатом, рассмотреть электронную структуру октаэдрического ковалентно связанного ионного комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ и показать, что он должен быть диамагнитным, несмотря на то, что у иона Co^{+++} следует ожидать наличия парамагнитного момента (см. табл. 15). Ион никеля Ni^{++} образует комплексы с четырьмя ковалентными связями, которые иногда расположены в одной плоскости под углом 90° друг к другу, а иногда составляют друг с другом тетраэдрические углы, подобно валентностям углерода. Какие магнитные моменты могут быть у этих двух типов комплексов [107]?

22.5. Вычислить кинетическую энергию молекулярных орбит (22.9) и сравнить ее с кинетической энергией простой двухатомной связывающей π -орбиты.

22.6. Основываясь на фиг. 19 и соображениях, приведенных после формул (22.9), предположить, что атом водорода, связанный с атомом углерода б, замещен радикалом, который притягивает к этому атому электроны из бензольного кольца. Рассмотреть

этот эффект как возмущение и показать, что занятые орбиты имеют вид

$$\psi_\lambda = \psi_0 + \text{другие члены}, \quad \psi_\mu = \psi_{+\mu} - \psi_{-\mu},$$

$$\psi_\nu = \cos \alpha (\psi_{+1} + \psi_{-1}) + \sin \alpha (\psi_{+2} + \psi_{-2}) + \text{другие члены},$$

где в грубом приближении мы можем пренебречь „другими членами“. Пользуясь этим, вычислить плотность заряда на всех атомах углерода и показать, что электроны перемещаются преимущественно из орто- и пара-положений (атомы углерода 1, 3 и 5). Проверить этот вывод, учитывая все поправки к орбитам в первом приближении теории возмущений.

22.7. Пусть волновая функция молекулы водорода для произвольной величины межатомного расстояния R может быть представлена в виде

$$\Psi = \cos \alpha \Psi_{\text{м.о.}} + \sin \alpha \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{\text{а.о.,1}} - \Psi_{\text{а.о.,2}}).$$

Здесь $\Psi_{\text{м.о.}}$ — функция молекулярной орбиты (22.2), $\Psi_{\text{а.о.,1}}$ — функция атомной орбиты (22.10), а $\Psi_{\text{а.о.,2}}$ получается перестановкой в $\Psi_{\text{а.о.,1}}$ спиновых функций u_+ и u_- . Каждая из этих функций соответствующим образом нормирована. Выбрать такое значение α , которое минимизирует ожидаемую величину энергии (22.1), и показать таким образом, что $\alpha \rightarrow 0$ при малых R и $\alpha \rightarrow 90^\circ$ при больших R [33]. Замечание: линейная комбинация $\Psi_{\text{а.о.,1}} - \Psi_{\text{а.о.,2}}$ обеспечивает значение спина $S = 0$; функция, соответствующая $S = 1$, относится к возбужденному состоянию молекулы.

22.8. Радиусы $4f$ - и $6s$ -оболочек атома гадолиния составляют приблизительно 0,3 и 2Å. В металлическом гадолинии расстояние между соседними атомами равно 3,6Å. Какие типы орбит следует использовать для описания поведения в металле магнитных $4f$ -электронов и $6s$ -, $6p$ -электронов проводимости?

22.9*. Какие типы волновых функций используются обычно для описания электронов в чистых кристаллах? Пояснить ответ конкретными ссылками на металлический натрий, хлористый натрий, алмаз, твердый водород, железо, никель [127, 55, 97, 62].

22.10. Доказать следующую теорему: если данное невырожденное состояние молекулы описывается с помощью одного детерминанта $\Psi = |\det \psi_j(\mathbf{r}_i, \sigma_{zi})|$, образованного из орбит ψ_j , то ψ_j образуют полный базис представления группы симметрии молекулы \mathcal{G} . Указание: а) показать, что $T\Psi = c_T\Psi$, где T — любой элемент группы \mathcal{G} , а c_T — константа; б) предположить, что для образования инвариантного векторного пространства систему функций ψ_j следует дополнить некоторыми функциями φ_r . Показать, что это означало бы, что для некоторых T и ψ_j выражение $T\psi_j$ должно содержать φ_r и, таким образом, приводит к противоречию с утверждением (а).

22.11. Образовать простую функцию переменных r_1 и r_2 , которая преобразуется по неприводимому представлению Σ^- группы ∞m .

22.12. Орбиты валентной связи образованы из следующих пар атомных орбит двух соседних атомов: а) $2s - 2p_z$, б) $2s - 2p_x$, в) $3d - 3d$. Какие неприводимые представления характеризуют эти орбиты валентной связи? Рассмотреть случаи как одинаковых, так и различных атомов.

22.13. Пользуясь методом Слетера (см. табл. 5 и 20), показать, что основная конфигурация молекулы кислорода дает три терма: ${}^3\Sigma_g^-, {}^1\Sigma_g^+, {}^1\Delta_g$. В каком порядке располагаются их энергии?

22.14. Рассмотреть основное состояние молекулы метана. Предположить, что меядерные расстояния постепенно увеличивались до бесконечности так, что симметрия молекулы не менялась, в результате чего волновая функция стала описывать систему, состоящую из пяти отдельных атомов. В какие состояния (термы) перейдут атомы? Являются ли они основными состояниями атомов?

22.15. Связывающие и антисвязывающие молекулярные орбиты образованы из $2s$ -функций двух идентичных ядер при большом расстоянии a между ними. Какие функции дадут эти две молекулярные орбиты при непрерывном уменьшении a до нуля [32]?

§ 23. КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ

В предыдущем параграфе мы пользовались моделью, в которой ядра всех атомов в молекуле неподвижно закреплены в положениях $R_\alpha = (X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha)$. Мы показали, как в этом случае можно рассматривать движение электронов вокруг ядер и в принципе вычислить энергию электронов с любой желаемой степенью приближения. Здесь мы будем считать эту задачу решенной и начнем с рассмотрения полной энергии $E(R_\alpha)$, которая, очевидно, зависит от заданных положений ядер R_α . Тогда

$$V(R_\alpha) = E(R_\alpha) - E(R_{\alpha 0}) \quad (23.1)$$

есть потенциальная энергия системы, когда ядра перемещены из своих обычных равновесных положений $R_{\alpha 0}$ в произвольные положения R_α . Строго говоря, это выражение для потенциальной энергии справедливо только для статических смещений. Однако масса ядер настолько превосходит массу электронов и вследствие этого колебания молекул настолько медленны по сравнению с движением электронов, что мы можем считать эти колебания медленно меняющимися квазистатическими смещениями. Поэтому в настоящем параграфе при рассмотрении колебаний молекул мы будем основываться на предположении,

что ядра движутся только под действием потенциала (23.1). За квантовомеханическим обоснованием этого приближения мы отсылаем читателя к книге Эйринга, Уолтера и Кимбала [44].

Разделение координат

Гамильтониан нашей системы колеблющихся ядер имеет вид

$$\hat{H}^2 = T + V(\mathbf{R}_\alpha), \quad (23.2)$$

где T — кинетическая энергия

$$T = \sum \frac{1}{2} m_\alpha V_\alpha^2 = \sum \left(\frac{1}{2m_\alpha} \right) \mathbf{P}_\alpha^2, \quad (23.3)$$

а m_α , V_α , \mathbf{P}_α — масса, скорость и импульс α -го ядра. Все величины \mathbf{R}_α , V_α , \mathbf{P}_α отнесены к неподвижной системе координат Ox , Oy , Oz . Однако пользоваться этой системой координат довольно неудобно. Движение молекулы естественным образом представляется состоящим из движений трех типов: поступательного движения молекулы как целого (трансляции), вращения молекулы как жесткого целого и внутренних колебательных движений ядер одно относительно другого. Введем три координаты ($X_{ц.м.}$, $Y_{ц.м.}$, $Z_{ц.м.}$) центра масс

$$\mathbf{R}_{ц.м.} = \frac{1}{M} \sum m_\alpha \mathbf{R}_\alpha, \quad M = \sum m_\alpha.$$

Тогда любое изменение $\mathbf{R}_{ц.м.}$ означает поступательное движение молекулы как целого. Затем определим положения ядер их координатами

$$\mathbf{R}'_\alpha = \mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_{ц.м.} \quad (23.4)$$

относительно центра масс. Далее выразим \mathbf{R}'_α в системе отсчета Ox , Oy , Oz , которая жестко связана с равновесной конфигурацией молекулы. Ориентация этой системы отсчета и молекулы в целом определяется тремя углами θ_i ($i = 1, 2, 3$) по отношению к неподвижным осям Ox , Oy , Oz . Тогда колебания молекул описываются смещениями

$$\delta_\alpha^{кол.} = \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_{\alpha 0} \quad (23.5)$$

ядер относительно их равновесных положений $\mathbf{r}_{\alpha 0}$ во вращающейся системе координат Ox , Oy , Oz . Смещения $\delta_\alpha^{кол.}$ еще не являются искомыми окончательными координатами, так как многие из них линейно зависимы. Чтобы задать положения всех N ядер, необходимо $3N$ координат. Шесть из них представляют собой $X_{ц.м.}$, $Y_{ц.м.}$, $Z_{ц.м.}$ и три угла θ_i . Поэтому мы выберем любые $3N - 6$ независимых линейных комбинаций смещений $\delta_\alpha^{кол.}$, которые примем за колебательные координаты Q_β ($\beta = 1, \dots, 3N - 6$).

Мы можем также разбить на части гамильтониан (23.2) в соответствии с новой совокупностью координат. Сначала представим потенциальную энергию в виде разложения

$$V(Q_\beta) = d_{\beta\gamma} Q_\beta Q_\gamma + \text{члены высших порядков}, \quad (23.6)$$

где суммирование производится по β и γ . Здесь мы можем пренебречь всеми членами разложения после квадратичных, поскольку нас сейчас интересуют только малые, простые гармонические колебания¹⁾. Колебательные скорости ядер могут быть определены как производные координат $\dot{Q}_\beta = dQ_\beta/dt$. Теперь мы можем написать полный гамильтониан для ядер в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ц. м.}} + \mathcal{H}_{\text{вр.}} + \mathcal{H}_{\text{кол.}}, \quad (23.7)$$

$$\mathcal{H}_{\text{ц. м.}} = \frac{1}{2M} \mathbf{P}_{\text{ц. м.}}^2,$$

$$\mathcal{H}_{\text{вр.}} = \frac{L_x^2}{2\Omega_x} + \frac{L_y^2}{2\Omega_y} + \frac{L_z^2}{2\Omega_z}, \quad (23.8)$$

$$\mathcal{H}_{\text{кол.}} = c_{\beta\gamma} \dot{Q}_\beta \dot{Q}_\gamma + d_{\beta\gamma} Q_\beta Q_\gamma. \quad (23.9)$$

Здесь $\mathcal{H}_{\text{ц. м.}}$ описывает поступательное движение молекулы как целого; $\mathcal{H}_{\text{вр.}}$ — кинетическая энергия вращения, причем оси Ox , Oy , Oz направлены вдоль главных осей момента инерции молекулы; L_i соответствующие компоненты момента количества движения; Ω_x , Ω_y , Ω_z — главные моменты инерции; $\mathcal{H}_{\text{кол.}}$ — колебательная энергия, состоящая из члена кинетической энергии, выраженного через колебательные скорости, и члена потенциальной энергии (23.6).

Это разделение гамильтониана (23.7) на самом деле не является вполне точным. Если представить себе сильное видоизменение молекулы, при котором ядра смещаются далеко от своих положений равновесия в произвольных направлениях, то станет ясно, что в действительности не существует однозначного способа разделения таких смещений ядер на чистое вращение и чисто колебательные смещения. Это разделение однозначно только в первом приближении при малых смещениях. Таким образом, гамильтониан содержит члены, которые фактически зависят и от θ_i и от Q_β . Например, средние значения моментов инерции Ω_x , Ω_y , Ω_z в действительности не постоянны,

¹⁾ Линейные и постоянный члены в (23.6), разумеется, отсутствуют, так как, по определению, когда все $Q_\beta = 0$, потенциальная энергия имеет минимум $V(0) = 0$. Кроме того, V не зависит от $\mathbf{R}_{\text{ц. м.}}$ и θ_i , так как по физическим соображениям потенциальная энергия молекулы может зависеть только от ее внутренней конфигурации и не зависит от ее положения или ориентации относительно лабораторной системы отсчета Ox , Oy , Oz .

а зависят от больших колебаний. Колебания могут также давать вклад в момент количества движения L , если имеются два вырожденных типа колебаний, как в случае конического маятника. Ссылки на работы, в которых более подробно рассматриваются эти трудности, приведены в конце настоящего параграфа.

Нормальные координаты

Колебательный гамильтониан (23.9) может быть приведен к более удобному виду, если воспользоваться новой совокупностью координат

$$q_{\beta} = N_{\beta\gamma} Q_{\gamma}, \quad \dot{q}_{\beta} = N_{\beta\gamma} \dot{Q}_{\gamma}, \quad (23.10)$$

где N — неизвестная пока матрица. В этих координатах гамильтониан принимает вид

$$\mathcal{H}_{\text{кол.}} = (\tilde{N}^{-1} C N^{-1})_{\beta\gamma} \dot{q}_{\beta} \dot{q}_{\gamma} + (\tilde{N}^{-1} D N^{-1})_{\beta\gamma} q_{\beta} q_{\gamma}. \quad (23.11)$$

Воспользуемся теперь важной теоремой матричной алгебры [92]¹⁾, которая утверждает, что может быть найдена такая матрица N , которая удовлетворяет двум условиям:

$$\tilde{N}^{-1} C N^{-1} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix},$$

$$\tilde{N}^{-1} D N^{-1} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \omega_1^2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \omega_2^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \omega_3^2 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \omega_{N-6}^2 \end{bmatrix}.$$

Как мы увидим ниже, существует регулярный способ отыскания матрицы N . Соответствующие координаты q_{β} , определяемые формулами (23.10), называются *нормальными координатами*, и из (23.11)

¹⁾ См. также [15]. — Прим. ред.

мы имеем

$$\mathcal{H}_{\text{кол.}} = \frac{1}{2} \sum_{\beta} (\dot{q}_{\beta}^2 + \omega_{\beta}^2 q_{\beta}^2).$$

Канонически сопряженные нормальные импульсы имеют вид

$$p_{\beta} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_{\beta}} = \dot{q}_{\beta}. \quad (23.12)$$

Таким образом, мы получаем $\mathcal{H}_{\text{кол.}}$ в требуемой для квантовой механики форме, а именно, выраженный только через координаты и сопряженные импульсы

$$\mathcal{H}_{\text{кол.}} = \frac{1}{2} \sum_{\beta} (p_{\beta}^2 + \omega_{\beta}^2 q_{\beta}^2) = T_{\text{кол.}} + V. \quad (23.13)$$

Заметим, кстати, что все ω_{β} действительны (ω_{β}^2 положительны), так как потенциальная энергия положительна при любых смещениях ядер. Каждая скобка

$$\frac{1}{2} (p^2 + \omega^2 q^2) \quad (23.14)$$

представляет собой гамильтониан простого гармонического осциллятора и, согласно квантовой механике, уровни энергии¹⁾

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega.$$

Таким образом, для обозначения уровней энергии и собственных состояний $\mathcal{H}_{\text{кол.}}$ может быть использован набор $3N - 6$ чисел n_{β} (положительные целые числа или нули):

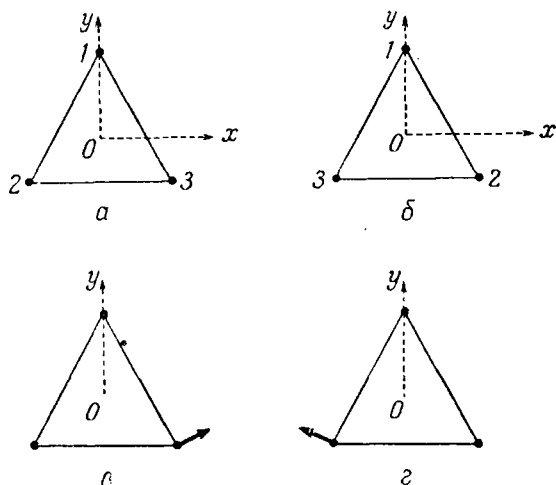
$$E(n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}) = \sum_{\beta} \left(n_{\beta} + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{\beta}. \quad (23.15)$$

Преобразования симметрии

Рассмотрим группу \mathfrak{S} преобразований симметрии молекулы, когда все ядра находятся в своих положениях равновесия. В число этих преобразований не входят вращения молекулы в пространстве X, Y, Z , которые уже описаны посредством вращательных координат θ_i . Мы имеем в виду преобразования симметрии молекулы (вращения, отражения, инверсию) в пространстве x, y, z , например преобразования точечной группы $\bar{6} m 2$, которые рассмотрены в § 4 для молекулы

¹⁾ Вывод собственных значений энергии и собственных функций простого гармонического осциллятора дан в приложении Ж.

озона. Пусть равновесные положения трех атомов кислорода в молекуле озона, изображенные на фиг. 22, *а*, определяются некоторыми координатами в пространстве x , y , z . Тогда операция симметрии, заключающаяся в повороте на угол 180° вокруг оси y , обменивает местами ядра 2 и 3, приводя к новому положению молекулы (фиг. 22, *б*), которое неотлично от исходного положения.



Фиг. 22. Поворот молекулы озона на угол 180° вокруг оси y .

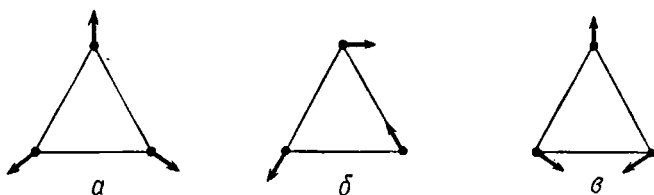
а и *б* — два равновесных положения молекулы, связанные поворотами и физически эквивалентные; *в* и *г* — смещения молекулы, связанные поворотом.

Рассмотрим теперь деформированную молекулу, например такую, которая изображена на фиг. 22, *в*, где один атом смещен. После поворота на 180° вокруг оси Oy молекула принимает форму, показанную на фиг. 22, *г*, и мы можем рассматривать ее как новый вид деформации исходной молекулы. Следовательно, мы можем считать, что деформация, изображенная на фиг. 22, *в*, в результате поворота трансформировалась в деформацию, изображенную на фиг. 22, *г*. В этом смысле деформации могут преобразовываться точно так же, как преобразовываются функции $f(x, y, z)$, и мы можем считать, что деформации преобразуются по определенным представлениям. Например, на фиг. 23, *в* изображено смещение, которое инвариантно относительно поворота на 180° вокруг оси Oy , в то время как смещение на фиг. 23, *б* изменяет при этом знак. Смещение на фиг. 23, *а* инвариантно относительно любого преобразования точечной группы $\bar{6}m2$.

Согласно (23.13), потенциальная энергия (23.1) в нормальных координатах выражается в виде

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\beta} \omega_{\beta}^2 q_{\beta}^2. \quad (23.16)$$

Она должна быть одинаковой для таких смещений, как на фиг. 22, *в* и 22, *г*, которые связаны друг с другом преобразованием симметрии. Это означает, что $V(q_{\beta})$ инвариантно относительно преобразований группы \mathfrak{G} . В частности, если ω_{β} не равно любому другому ω_{γ} , то, согласно (23.16), из инвариантности V следует инвариантность q_{β}^2 . Таким образом, q_{β} должно преобразовываться по одномерному представлению, в котором каждый элемент представлен посредством ± 1



Фиг. 23. Нормальные колебательные координаты молекулы озона.

a — преобразующиеся по неприводимому представлению A'_1 , *б* и *в* — преобразующиеся по E' .

или -1 , т. е. по действительному одномерному представлению (см. задачу 23.3). Если два или три значения ω_{β} одинаковы, например $\omega_{\beta} = \omega_{\beta+1} = \omega_{\beta+2}$, то мы требуем инвариантности выражения

$$\omega_{\beta}^2 (q_{\beta}^2 + q_{\beta+1}^2 + q_{\beta+2}^2). \quad (23.17)$$

Очевидно, необходимо, чтобы q_{β} , $q_{\beta+1}$, $q_{\beta+2}$ при операциях группы \mathfrak{G} преобразовывались только сами через себя, т. е. образовывали базис представления. Это представление должно быть, вообще говоря, неприводимым по следующим причинам. Предположим, что это представление разлагается, например, на одномерное представление (базисный вектор \bar{q}_{β}) и двумерное (базисные векторы $\bar{q}_{\beta+1}$, $\bar{q}_{\beta+2}$). Тогда, как следует из задачи В. 4 (приложение В), мы получим, что выражение

$$A \bar{q}_{\beta}^2 + B (\bar{q}_{\beta+1}^2 + \bar{q}_{\beta+2}^2)$$

инвариантно, где $A = \bar{\omega}_{\beta}^2$ и $B = \bar{\omega}_{\beta+1}^2 = \bar{\omega}_{\beta+2}^2$ — произвольные постоянные. В принципе A и B могут оказаться в точности равными, но вероятность этого равна нулю. Из этого следует, что q_{β} , $q_{\beta+1}$, $q_{\beta+2}$ в (23.17) преобразуются по некоторому неприводимому представлению,

если исключить, как обычно, случайное вырождение. Говорят, что частота ω_β и координаты q_β , $q_{\beta+1}$, $q_{\beta+2}$ трехкратно вырождены. В общем случае частота n -кратно вырождена, если соответствующие координаты преобразуются по n -мерному неприводимому представлению.

Несколько особым случаем являются комплексные представления. Пусть D и D^* — два комплексно сопряженных представления, например два представления точечной группы 4, которые обозначены одной буквой E в приложении Л. Такие комплексно сопряженные представления всегда должны возникать парами с одинаковыми частотами ω_β . Мы можем убедиться в этом двумя способами. Если q преобразуются по комплексному представлению D при действительных вращениях, то q само должно быть комплексным. Чтобы описывать молекулу с помощью действительных координат, мы должны пользоваться величинами

$$q_1 = q + q^*, \quad q_2 = q - q^*.$$

Здесь q^* преобразуется по комплексно сопряженному представлению D^* , поэтому q_1 и q_2 не инвариантны, а переходят одно в другое при преобразованиях группы \mathcal{G} . Таким образом, они должны совместно входить в (23.16) с одинаковыми частотами ω_β . Другой способ убедиться в этом основан на соображениях обращения времени. В § 19 показано, что состояния, преобразующиеся по D и D^* , являются вырожденными. Комплексная координата q описывает бегущую волну, а не колебание стоячей волны, которое описывается действительной координатой. Например, q может представлять собой область сжатия, движущуюся вдоль бензольного кольца. Тогда координата q^* описывает такое же сжатие, но бегущее по кольцу в обратном направлении. Очевидно, если одно из них является возможным движением молекулы, то возможно и другое с той же самой частотой ω_β . По этой причине пара комплексно сопряженных представлений в приложении Л всегда объединена скобкой и рассматривается как единое двумерное представление.

Согласно (23.12), импульсы p_β преобразуются совершенно аналогично координатам q_β , поэтому во всех рассмотренных случаях кинетическая энергия $T = \sum p_\beta^2$ остается инвариантной. Таким образом, колебательный гамильтониан в целом является инвариантом преобразований группы симметрии молекулы \mathcal{G} .

Определение нормальных колебаний

Рассматривая конкретный пример молекулы озона, мы теперь покажем, как можно отыскать все нормальные координаты колебаний. Произвольная деформация или смещение ядер этой молекулы может быть задана с помощью девяти величин $\delta_{\alpha a}$, $\delta_{y\alpha}$, $\delta_{z\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, 3$), где δ_α — отклонение от положения равновесия ядра с номером α . Эти

величины образуют базис представления $D_{\text{полн.}}$ группы симметрии $\bar{6} m 2$ молекулы. Легко выписать характеры этого представления. Как видно из фиг. 22, вращение на угол 180° вокруг оси Oy переводит исходное смещение $\delta_{i\alpha}$ в новое смещение $\delta'_{i\alpha}$ так, что между ними имеется связь

$$\begin{aligned}\delta'_{x1} &= -\delta_{x1}, & \delta'_{y1} &= \delta_{y1}, & \delta'_{z1} &= -\delta_{z1}, \\ \delta'_{x2} &= -\delta_{x3}, & \delta'_{y2} &= \delta_{y3}, & \delta'_{z2} &= \delta_{z3}, \\ \delta'_{x3} &= -\delta_{x2}, & \delta'_{y3} &= \delta_{y2}, & \delta'_{z3} &= -\delta_{z2}.\end{aligned}$$

Матрица этого поворота приведена в табл. 21, а характер ее (сумма диагональных элементов) равен 1. На самом деле для определения характера нет необходимости выписывать матрицу преобразования. При любом преобразовании вклад в характер дают смещения только тех ядер, которые в результате преобразования

Таблица 21

Матрица, представляющая поворот на 180° вокруг оси y

	δ_{x1}	δ_{y1}	δ_{z1}	δ_{x2}	δ_{y2}	δ_{z2}	δ_{x3}	δ_{y3}	δ_{z3}
δ'_{x1}	-1
δ'_{y1}	.	1
δ'_{z1}	.	.	-1
δ'_{x2}	-1	.	.
δ'_{y2}	1	.
δ'_{z2}	-1
δ'_{x3}	.	.	.	-1
δ'_{y3}	1
δ'_{z3}	-1	.	.	.

переходят сами в себя, т. е. не обмениваются местами с какими-либо другими ядрами. Например, характер поворота на 120° вокруг оси Oz равен нулю, так как каждое ядро переходит по кругу на новое место в молекуле. Более того, как следует из (2.2), каждое ядро, которое преобразуется само в себя, дает вклад в характер, равный $\pm(1 + 2\cos\theta)$, где знак плюс или минус берется соответственно в случае собственных или несобственных вращений. Раз-

Таблица 22

Таблица характеров группы $\bar{6}m2$

$\bar{6}m2$	E	m_z	3_z	$\bar{6}_z$	2_y	m_x		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2; z^2$
A_2'	1	1	1	1	-1	-1	I_z	
A_1''	1	-1	1	-1	1	-1		
A_2''	1	-1	1	-1	-1	1	z	
E'	2	2	-1	-1	0	0	x, y	$x^2 - y^2, xy$
E''	2	-2	-1	1	0	0	I_x, I_y	yz, zx

личные классы элементов симметрии группы $\bar{6}m2$ приведены в табл. 22; пользуясь двумя установленными выше правилами, получаем

$$\begin{aligned} \chi(E) &= 9, & \chi(m_z) &= 3, & \chi(3_z) &= 0, \\ \chi(\bar{6}_z) &= 0, & \chi(2y) &= -1, & \chi(m_x) &= 1. \end{aligned}$$

Пользуясь табл. 22 и соотношением (14.2) или (14.10), можно разложить это представление на неприводимые составляющие:

$$D_{\text{полн.}} = A_1' + A_2' + A_2'' + 2E' + E'' \quad (23.18)$$

Поскольку мы рассматриваем произвольное смещение молекулы, $D_{\text{полн.}}$ включает в себя, помимо колебательных представлений, также представления трансляций и вращений молекулы как целого.

Фиг. 24. Смещения молекулы озона.
 a — трансляционное смещение $\delta X_{\text{ц. м.}}$; b — вращательное смещение R_2 .

Последние мы теперь должны исключить. Трансляционные смещения $X_{\text{ц. м.}}$, $Y_{\text{ц. м.}}$, $Z_{\text{ц. м.}}$ преобразуются друг через друга как функции x , y , z . Это можно усмотреть непосредственно, например, из фиг. 24, a , на которой изображено смещение $\delta X_{\text{ц. м.}}$. Таким образом, согласно табл. 22, $\delta Z_{\text{ц. м.}}$ относится к представлению A_2'' , а $\delta X_{\text{ц. м.}}$ и $\delta Y_{\text{ц. м.}}$ к E' , т. е.

$$D_{\text{транс.}} = A_2'' + E'$$

Обращаясь к вращениям, мы видим из (8.2), что малые повороты $R(\theta, z)$ приводят к смещениям

$$\delta_{\alpha}^{\text{вр. } z} = i\theta I_z \mathbf{r}_{\alpha_0}$$

ядер из их первоначальных положений. Совокупность равновесных положений \mathbf{r}_{α_0} всех атомов инвариантна относительно преобразований группы $\bar{6}$. Следовательно, если обозначить совокупность смещений $\delta_{\alpha}^{\text{вр. } z}$ через R_z , то мы получим, что R_x, R_y, R_z преобразуются точно так же, как I_x, I_y, I_z . Последние же представляют собой компоненты псевдовектора, т. е. при собственных вращениях преобразуются как x, y, z , но остаются неизменными при инверсии, как это показано в приложении Е и в § 11. Таким образом, характеры представления, образованного величинами R_x, R_y, R_z или I_x, I_y, I_z , определяются формулами

$$\chi(I_x, I_y, I_z) = \begin{cases} \chi(x, y, z) & \text{для собственных вращений,} \\ -\chi(x, y, z) & \text{для несобственных вращений.} \end{cases}$$

(23.19)

Например, представления A'_2 и A''_2 в табл. 22 соответствуют I_z и z . Вращательное смещение R_z показано на фиг. 24, б, из которой также ясно, что R_z преобразуется по A'_2 . Таким образом, согласно табл. 22, для группы $\bar{6} \text{ } m \text{ } 2$ имеем

$$D_{\text{вр.}} = A'_2 + E''.$$

Вычитая из (23.18) $D_{\text{гранс.}}$ и $D_{\text{вр.}}$, получаем окончательно

$$D_{\text{кол.}} = A'_1 + E'. \quad (23.20)$$

Следовательно, молекула озона имеет одну невырожденную колебательную частоту (A'_1) и одну двукратно вырожденную частоту (E'). Эти типы колебаний изображены на фиг. 23.

Нормальный тип колебания A'_1 можно легко получить непосредственным путем (см. фиг. 23, а). Два других можно также получить после небольшой практики. Но применение операторов проектирования (14.11) дает регулярный способ отыскания любого типа колебания. Вспомним, что если δ обозначает произвольное смещение, то

$$q = \sum_T \chi^{(\lambda)*}(T) T\delta \quad (23.21)$$

преобразуется по неприводимому представлению $D^{(\lambda)}$ и, в частности,

$$q_i = \sum_T D_{ij}^{(\lambda)*}(T) T\delta$$

преобразуется по i -й строке этого представления. Чтобы воспользоваться этой формулой, необходимо представить смещения в матема-

тической форме. Для этого существует два способа, каждый из которых мы уже в той или иной мере использовали. Первый способ состоит в том, что смещения выражают через девять (в случае озона) координат δ_{x_2} , δ_{y_2} , δ_{z_2} или через их линейные комбинации. Например,

$$\delta X_{\text{п. м.}} = \frac{1}{3} (\delta_{x_1} + \delta_{x_2} + \delta_{x_3}), \quad (23.22)$$

очевидно, представляет смещение центра массы в направлении X . Мы можем положить δ в (23.21) равной любой линейной комбинации величин $\delta_{j\alpha}$, и тогда $T\delta$ может быть получено с помощью табл. 21 и соответствующих матриц всей группы преобразований. Выбирая в качестве $D^{(j)}$ представление A_1' , легко получить таким способом, что соответствующая координата равна

$$q(A_1') = \lambda_{y_1} \frac{1}{2} \delta_{y_2} - \frac{1}{2} \sqrt{3} \delta_{x_2} - \frac{1}{2} \delta_{y_3} + \frac{1}{2} \sqrt{3} \delta_{x_3}. \quad (23.23)$$

Что это означает? Это означает, что если произвольное смещение, описываемое $\delta_{j\alpha}$, разложено на трансляцию, вращение и сумму нормальных колебательных смещений, то амплитуда колебаний типа A_1' (см. фиг. 23, а) определяется формулой (23.23).

Второй способ представления нормальной координаты более нагляден и получается, когда мы с каждым ядром связываем его вектор смещения, как на фиг. 22 – 24. Исходя из произвольной совокупности смещений и применяя (23.21), легко получить картину, показанную на фиг. 23, а.

Между этими двумя способами представления нормальных координат имеется следующая связь. Фиг. 23, а представляет такое смещение молекулы, что величина $q(A_1')$, определяемая (23.23), не равна нулю, в то время как все другие величины q обращаются в нуль. Аналогично связаны фиг. 24, а и смещение (23.22). Небольшое затруднение возникает, когда данное представление возникает в $D_{\text{полн.}}$ более одного раза. Например, если мы применим формулу (23.21) для представления E' , то мы, вообще говоря, получим линейную комбинацию колебания типа, представленного на фиг. 23, б или в, и трансляции $X_{\text{п. м.}}$ или $Y_{\text{п. м.}}$ (см. фиг. 24, а), так как оба эти смещения преобразуются по E' . В этом случае для получения чисто колебательного смещения необходимо вычесть некоторые величины $\delta X_{\text{п. м.}}$, $\delta Y_{\text{п. м.}}$, чтобы центр масс не смещался.

Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния

Подробное рассмотрение инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния мы откладываем до следующего параграфа. Однако, если пренебречь всеми высшими гармониками и комбина-

ционными частотами, то ситуацию можно кратко охарактеризовать следующим образом. *Нормальное колебание q_3 дает линию поглощения в инфракрасном спектре, если q_3 преобразуется так же, как одна из компонент дипольного момента μ_x, μ_y, μ_z . Далее, q_β дает линию в спектре комбинационного рассеяния, если оно преобразуется так же, как одна из компонент тензора поляризуемости α_{ij} (или их линейная комбинация).*

Дипольный момент является обычным вектором, и *компоненты μ_x, μ_y, μ_z преобразуются как x, y, z . В случае озона они преобразуются по представлению $E' + A_2''$. Следовательно, в смысле инфракрасного поглощения активным является двукратно вырожденный тип колебания E' (23.20), а A_1' не активен. Поляризуемость α_{ij} является симметричным тензором и, следовательно, его компоненты преобразуются как $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$. Мы уже получили трансформационные свойства этих величин в (5.20) для точечной группы $3 2$, и, пользуясь этим, их можно отнести к различным представлениям группы $\bar{6} m 2$, как указано в табл. 22, в чем можно убедиться непосредственной проверкой. Таким образом, любой тип колебания, преобразующийся по A_1', E' или E'' , активен для комбинационного рассеяния, и совокупность этих представлений содержит в себе все типы колебаний (23.20) молекулы озона.*

Таблица 23

Трансформационные свойства некоторых часто встречающихся величин

Величина	Преобразуется подобно
Трансляция центра масс $X_{ц. м.}, Y_{ц. м.}, Z_{ц. м.}$	x, y, z (вектор)
Вращательные смещения R_x, R_y, R_z	I_x, I_y, I_z (псевдовектор)
Дипольный момент μ_x, μ_y, μ_z	x, y, z
Тензор поляризуемости α_{ij}	$x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$

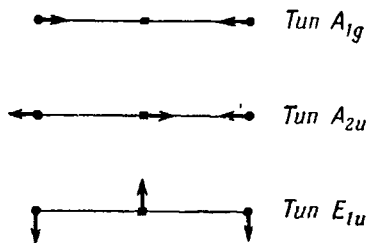
Трансформационные свойства этих величин приведены в табл. 23. Пользуясь этой таблицей и таблицами характеров группы (см. приложение Л), описанным выше методом легко получить типы симметрии нормальных колебательных координат любой молекулы и выделить среди них активные для инфракрасного и комбинационного спектров.

Линейные молекулы

Процедура получения нормальных колебаний линейной молекулы лишь немногим отличается от той, которая приведена выше для молекулы озона. Если мы выберем в качестве оси молекулы ось z и

рассмотрим молекулу в ее равновесном состоянии, то вращение вокруг Oz совсем не изменяет положения молекулы. Следовательно, *имеются только две вращательные координаты* θ_i , или R_x, R_y . Это следует иметь в виду, когда мы вычитаем $D_{\text{вр.}}$ из $D_{\text{полн.}}$.

Группой симметрии линейной молекулы будет $\infty/m\sigma_h$ или ∞/m в зависимости от того, имеет ли она центр инверсии или нет. Рассмотрим, например, двуокись углерода, которая имеет симметрию группы $\infty/m\sigma_h$. Применяя наши правила для характеров, получим для $D_{\text{полн.}}$



Фиг. 25. Типы нормальных колебаний молекулы CO_2 .

Второй тип колебания E_{1u} аналогичен изображенному на фигуре, но происходит в плоскости, перпендикулярной к странице.

Вычтем три трансляционные компоненты в соответствии с табл. 23 и таблицей характеров

$$D_{\text{транс.}} = A_{2u} + E_{1u}$$

и две вращательные координаты

$$D_{\text{вр.}} = E_{1g}$$

Мы получим

$$D_{\text{кол.}} = A_{1g} + A_{2u} + E_{1u}. \quad (23.24)$$

Следовательно, имеется два невырожденных типа колебаний (A_{1g} и A_{2u}) и пара вырожденных типов (E_{1u}). Из них A_{1g} активен только для комбинационного рассеяния, а два других — только для инфракрасного поглощения. Эти нормальные колебания показаны на фиг. 25.

Инверсионная линия аммиака

В начале этого параграфа мы приняли модель, согласно которой электроны в молекуле движутся очень быстро вокруг ядер, колебания которых представляют собой медленные квазистатические смещения. Волновая функция, соответствующая этой модели, имеет вид

$$\Psi = \psi_{\text{эл.}}(\mathbf{r}_{i\alpha}; \mathbf{R}_\alpha) \psi_{\text{ядра}}(\mathbf{R}_\alpha). \quad (23.25a)$$

Можно показать, что это выражение обычно дает очень хорошее приближение для волновой функции. Здесь $\psi_{\text{эл.}}$ — волновая функция электронных координат \mathbf{r}_i , в которую \mathbf{R}_α входят в виде фиксированных параметров. Приближенное разделение (23.7) ядерного гамильтониана означает далее, что $\psi_{\text{ядра}}$ может быть приближенно представлена в виде

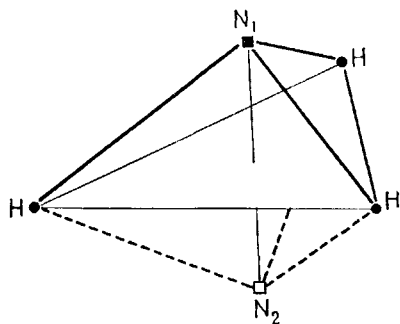
$$\psi_{\text{ядра}}(\mathbf{R}_\alpha) = \psi_{\text{транс.}}(\mathbf{R}_{\text{ц. м.}}) \psi_{\text{вр.}}(\theta_i) \psi_{\text{кол.}}(q_j). \quad (23.256)$$

Однако в наших рассуждениях до сих пор неявно подразумевалось, что ядра никогда не могут выходить за пределы определенной равновесной конфигурации, свидетельством чему служит, например, тот факт, что рассмотрение проводилось в рамках малых колебаний. Если отклонения ядер от своих положений равновесия по порядку величины равны междуядерным расстояниям, то такие смещения трудно рассматривать как сумму вращения молекулы как целого и внутренней деформации и приближение (23.25) неприменно.

Поэтому такая модель делается непригодной, когда молекула может принимать больше одной определенной равновесной конфигурации. Примером этого служит молекула аммиака (фиг. 26), в которой ядро азота может находиться либо над плоскостью трех ядер водорода, либо под ней (положения N_1 и N_2). Можно ожидать, что ядро азота, переходя из одного положения в другое, должно преодолеть весьма высокий потенциальный барьер, и поэтому такой переход должен происходить редко по сравнению с колебательными частотами. Следовательно, колебания ядра вблизи двух положений равновесия могут быть описаны соответственно двумя волновыми функциями $\psi_{\text{ядра} 1}$ и $\psi_{\text{ядра} 2}$. В то же время переход из N_1 в N_2 есть преобразование симметрии системы ядер (хотя он не является таковым для каждой равновесной конфигурации в отдельности), и полная волновая функция молекулы должна представляться симметричной или антисимметричной линейной комбинацией

$$\psi_{\text{эл.}}(\psi_{\text{ядра} 1} \pm \psi_{\text{ядра} 2}). \quad (23.26)$$

Заметим теперь, что время перехода t из N_1 в N_2 очень велико, и разность энергий $\Delta E \sim \hbar/t$ между двумя состояниями (23.26) до-



Фиг. 26. Два возможных положения N_1 и N_2 ядра азота в молекуле аммиака.

вольно мала. Из этого вытекает два следствия. Во-первых, переход из N_1 в N_2 дает дополнительную линию, а именно, так называемую инверсионную линию аммиака, которая лежит в сверхвысокочастотном диапазоне (1,25 см), в то время как колебательные частоты расположены в инфракрасном диапазоне. Эта линия используется в молекулярном генераторе на аммиаке. Во-вторых, остальной колебательный спектр обусловлен лишь одной конфигурацией, причем он может иметь тонкую структуру величины ΔE .

Другие примеры молекул с несколькими равновесными конфигурациями встречаются среди органических молекул с внутренними вращениями. Например, в молекуле C_2Cl_6 две группы CCl_3 не могут свободно вращаться относительно центральной связи C—C, так как большие атомы хлора задевают друг друга. Однако эти две группы могут занимать три различных относительных положения, в которых они зацепляются друг за друга.

Литература

Относительно разделения электронного и ядерного движений (23.25а) читатель отсылается к книге Эйринга и др. [44] и к оригинальной статье Борна и Оппенгеймера [17]. Разделение ядерного гамильтониана на члены, описывающие движение центра масс, вращение и колебания, рассмотрено в книге Вильсона и др. ([148], гл. 11) и в работе [14]. Краткая сводка результатов по вращательным уровням энергии приведена в книге [148] (приложение 16), а результаты для линейных молекул получены в книге [44]. В целом молекулярные колебания с большой полнотой и ясностью рассмотрены в книге [148]. В более коротких обзорных работах [121, 134] охватывается примерно тот же круг вопросов, что и в настоящем параграфе.

Резюме

Движение ядер в молекуле может быть приближенно представлено в виде суммы трех движений — поступательного движения молекулы в целом, вращения молекулы как целого и внутренних колебаний, или смещений молекулы. Последние выражаются с помощью нормальных типов колебаний, которые имеют различную симметрию. Свойства симметрии определяют, может ли данное колебание давать линию инфракрасного спектра или спектра комбинационного рассеяния данного вещества.

Задачи

23.1. Каковы группы симметрии следующих молекул: C_2H_2 , H_2 , H_2O , D_2O (тяжелая вода), NH_3 , CH_4 , бензола, циклогексана. Замечание: H_2O не является линейной молекулой, так как на кислороде

находится единственная пара электронов; молекула бензола плоская.

23.2. Найти типы симметрии нормальных колебаний перечисленных выше молекул и изобразить некоторые из них на схемах. Определить, какие из них дают основной вклад в инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния.

23.3. Показать, что каждый элемент действительного одномерного представления равен ± 1 . Указание: воспользоваться свойством унитарности (см. задачу В. 2).

23.4. По характерам преобразования m_z разделить типы колебаний бензола на колебания в плоскости молекулы и перпендикулярные к ней.

23.5*. Для интерпретации колебательного спектра сложной молекулы обычно проводят теоретические расчеты частот, исходя из теоретической модели, в которой предполагается, что различные межатомные связи можно охарактеризовать несколькими силовыми константами, представляющими собой жесткость этих связей по отношению к растяжению или сжатию. Рассмотреть, как, исходя из такой модели, вычисляются нормальные типы колебаний и частоты и, в частности, какую помощь при этом может оказать теория групп [148].

23.6*. Описать в общих чертах, как получаются уровни энергии жесткой вращающейся молекулы (жесткий волчок), выделяя отдельно случаи линейной и сферической молекул и молекул типа симметричного и асимметричного волчка. Определить степень вырождения уровней и правила отбора для переходов между ними (см. [27]; [148], приложение 16; [72]).

23.7*. Показать, как включить ядерные спины (см. § 21) в полную волновую функцию (23.25) молекулы, и рассмотреть их влияние на спектры двухатомных молекул, в частности H_2 , HD , D_2 и O_2^{16} . Ядра H , D , O^{16} имеют спины $1/2$, 1 и 0 соответственно [44].

§ 24. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В предыдущем параграфе полная волновая функция молекулы была представлена в приближенном виде

$$\Psi = \psi_{\text{эл.}}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_\alpha) \psi_{\text{транс.}}(\mathbf{R}_{\text{ц. м.}}) \psi_{\text{вр.}}(\theta_i) \psi_{\text{кол.}}(q_j). \quad (24.1)$$

Здесь колебательная волновая функция

$$\psi_{\text{кол.}} = \psi_{\text{кол.}}(n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}) \quad (24.2a)$$

соответствует возбужденному состоянию молекулы с n_β квантами энергии в β -м типе нормального колебания, причем энергия этого состояния

$$E(n_\beta) = \sum_{\beta} \left(n_\beta + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_\beta. \quad (24.26)$$

Возбуждение этих колебательных состояний и переходы между ними дают различные типы линейчатых спектров, из которых мы обсудим спектр инфракрасного поглощения и спектр комбинационного рассеяния.

Спектр инфракрасного поглощения

Если два уровня энергии E_1 и E_2 молекулы разделены друг от друга интервалом

$$\hbar \omega = E_2 - E_1, \quad (24.3)$$

то молекула может поглотить свет и совершить переход из состояния E_1 в состояние E_2 . Если свет поляризован в направлении X , то вероятность перехода, а следовательно, и коэффициент поглощения объема жидкости или газа пропорциональны квадрату модуля матричного элемента

$$\langle 2 | D_X | 1 \rangle = \int \Psi_2^* D_X \Psi_1 dv. \quad (24.4)$$

Так же как в случае атома (13.7), D_X представляет собой оператор проекции дипольного момента молекулы на направление X . Дипольный момент молекулы определяется выражением

$$\mathbf{D} = -e \sum \mathbf{r}_i + e \sum Z_\alpha \mathbf{R}_\alpha, \quad (24.5a)$$

где суммирование производится по всем электронам (i) и ядрам (α), а Z_α — атомный номер.

Формула (24.4) может быть упрощена, если учесть свойства волновых функций (24.1). Почти во всех случаях *электронные* уровни энергии молекулы разделены интервалом порядка 1 эв (10^4 см^{-1}) или больше, что соответствует частотам видимого или ультрафиолетового диапазона светового излучения. Энергия квантов инфракрасного диапазона недостаточна для того, чтобы возбудить электроны из основного состояния ψ_{e0} , и поэтому при инфракрасных переходах мы должны иметь

$$\psi_{\text{эл.1}} = \psi_{\text{эл.2}} = \psi_{e0}.$$

Обращаясь теперь к трансляционной волновой функции, мы имеем для свободно движущейся молекулы

$$\psi_{\text{транс.}} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\text{ц. м.}}),$$

поэтому

$$\psi_{\text{транс.}}(\mathbf{R}_\alpha + \Delta) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \Delta) \psi_{\text{транс.}}(\mathbf{R}_\alpha).$$

Так как \mathbf{D} инвариантно относительно трансляций Δ молекулы, то из фундаментальной теоремы (13.86) следует, что $\psi_{\text{транс.}1}$ и $\psi_{\text{транс.}2}$ должны принадлежать одному и тому же трансляционному представлению, чтобы (24.4) не обращалось в нуль, т. е. мы должны иметь $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$. Рассмотрим, наконец, вращательные и колебательные координаты и отнесем \mathbf{D} к молекулярной системе осей x, y, z , которая определена в предыдущем параграфе. Тогда

$$D_X = l_{Xx} D_x + l_{Xy} D_y + l_{Xz} D_z, \quad (24.56)$$

где l_{ij} — направляющие косинусы системы осей x, y, z относительно лабораторной системы X, Y, Z , которые являются функциями только вращательных координат θ_i . Подставляя (24.56) в (24.4), получаем

$$\langle 2 | D_X | 1 \rangle = \sum_j \int \psi_{\text{вр.}1}^* l_{Xj} \psi_{\text{вр.}1} dv \int \psi_{\text{кол.}2}^* \mu_j \psi_{\text{кол.}1} dv, \quad (24.6)$$

где

$$\mu_j(q_j) = \int \psi_{e0}^*(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_\alpha) D_j(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \psi_{e0}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_\alpha) dv_e. \quad (24.7)$$

Интегрирование в (24.7) производится только по электронным координатам. Величина μ_j ($j = x, y, z$) имеет физический смысл дипольного момента молекулы при неподвижных ядрах, положения которых заданы координатами q_j или \mathbf{R}_α .

Выражение для матричного элемента перехода в форме (24.6) практически удобно для рассмотрения правил отбора. Первый интеграл зависит только от θ_i , и вследствие наличия множителя $l_{Xj}(\theta_i)$ переход из Ψ_1 в Ψ_2 может происходить с одновременным изменением как колебательного, так и вращательного состояний. Однако энергия *вращательных* квантов по порядку величины составляет лишь 1 см^{-1} , в то время как *колебательные* частоты находятся в инфракрасном диапазоне, которому соответствует $h\nu \approx 10^2 \div 10^4 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, чисто вращательные переходы проявляются в основном в микроволновом диапазоне спектра. В инфракрасном диапазоне колебательные переходы могут сопровождаться вращательными переходами, так что колебательные линии имеют тонкую структуру. Эта структура определяется только первым интегралом в (24.6), и мы не будем рассматривать ее в дальнейшем. Однако правила отбора для колебательных переходов определяются вторым интегралом в (24.6), а именно, тем, обращается или не обращается в нуль матричный элемент

$$\langle 2 | \mu_j | 1 \rangle = \int \psi_{\text{кол.}2}^* \mu_j \psi_{\text{кол.}1} dv_n = \int (\psi_{\text{кол.}2} \psi_{\text{кол.}1}^*)^* \mu_j dv_n. \quad (24.8)$$

Согласно теореме (13.8б), матричный элемент (24.8) может быть отличен от нуля только в том случае, если представление, по которому преобразуется μ_j , содержится в разложении представления $D^{(\text{кол. } 2)} \times D^{(\text{кол. } 1)*}$. Более того, как это обычно бывает в подобных рассуждениях, основанных на соображениях симметрии, мы можем предполагать, что справедливо также и обратное утверждение: если представление, по которому преобразуется μ_j , содержится в $D^{(\text{кол. } 2)} \times D^{(\text{кол. } 1)*}$, то можно ожидать, что выражение (24.8) не обращается в нуль (если исключить случайное совпадение) при условии, что в группу \mathcal{G} , к представлениям которой относятся рассматриваемые величины, включены *все* свойства симметрии системы. Согласно (24.5а), величина μ_j преобразуется подобно векторным компонентам x, y, z (см. табл. 23) по представлению, которое мы назовем $D^{(\text{вект.})}$. Заметим также, что в (24.6) производится суммирование по j , и вероятность перехода будет отлична от нуля, если хотя бы *один* матричный элемент $\langle 2 | \mu_j | 1 \rangle$ не равен нулю. Таким образом, получаем общее правило:

Линия инфракрасного поглощения, соответствующая переходу из $\psi_{\text{кол. } 1}$ в $\psi_{\text{кол. } 2}$, существует тогда и только тогда, когда в разложении представления $D^{(\text{кол. } 2)} \times D^{(\text{кол. } 1)}$ на неприводимые составляющие содержится представление $D^{(\text{вект.})}$, по которому преобразуется одна или несколько компонент дипольного момента μ_x, μ_y, μ_z .* (24.9)

Мы пока не будем заниматься вопросом о том, как определить трансформационные свойства колебательных волновых функций, и лишь с целью рассмотрения примера предположим, что нас интересует спектр поглощения озона и что $\psi_{\text{кол. } 1}$ и $\psi_{\text{кол. } 2}$ преобразуются по представлениям A'_2 и E' группы симметрии $6t_2$ (см. табл. 22). Величины μ_j преобразуются как компоненты вектора x, y, z , т. е. в данном случае μ_x, μ_y преобразуются по представлению E' , а μ_z — по представлению A''_2 . Кроме того, произведение $\psi_{\text{кол. } 2} \psi_{\text{кол. } 1}^*$ преобразуется по представлению $E' \times A'_2$, которое, согласно (14.3) и таблице характеров 22, оказывается равным E' . Оно содержит представление, по которому преобразуются μ_x, μ_y , но не содержит представление, по которому преобразуется μ_z . Следовательно, матричный элемент $\langle 2 | \mu_z | 1 \rangle$ равен нулю, а $\langle 2 | \mu_x | 1 \rangle$ и $\langle 2 | \mu_y | 1 \rangle$ отличны от нуля. Согласно (24.6), неравенство нулю двух последних достаточно, чтобы гарантировать наличие в спектре поглощения линии, соответствующей энергии $E_2 - E_1$.

Спектр комбинационного рассеяния

Комбинационное рассеяние света заключается в том, что при облучении вещества светом одной частоты ω_1 (обычно это одна из линий ртутной лампы) вещество испускает рассеянное излучение другой частоты ω_2 . При этом молекулы вещества совершают колебательный или колебательно-вращательный переход из Ψ_1 в Ψ_2 , при котором полная энергия, конечно, сохраняется:

$$h\omega_1 + E_1 = h\omega_2 + E_2$$

Таким образом, частотный сдвиг ($\omega_1 - \omega_2$) соответствует разности энергий $E_2 - E_1$. Интенсивность I_2 рассеянного света определяется выражением

$$I_2 = \frac{\omega_2^4}{c^4} |\langle \alpha_{21} \rangle|^2 I_1. \quad (24.10)$$

Здесь α_{21} — компонента тензора поляризуемости молекулы, когда ядра находятся в фиксированных положениях R_n . Индексы 1 и 2 относятся к направлениям поляризации X , Y или Z падающего и рассеянного лучей. Наряду с квантовомеханическим выводом (см. задачу 24.11) соотношение (24.10) может быть получено из квазиклассического рассмотрения. Электрическое поле \mathcal{E}_1 падающего луча индуцирует у молекулы дипольный момент

$$\mu = \alpha \mathcal{E}_1.$$

Этот осциллирующий дипольный момент излучает в единицу времени энергию, пропорциональную μ^2 , а $|\mathcal{E}_1|^2$ пропорционально интенсивности падающего излучения. В результате

$$I_2 \sim \mu^2 = \alpha^2 \mathcal{E}_1^2 \sim \alpha^2 I_1.$$

Поскольку сама молекула колеблется с частотой ω_3 , в излученном свете появляются комбинационные частоты

$$\omega_2 = \omega_1 \pm \omega_3 \text{ и т. д.} \quad (24.11)$$

Подобно тому как в квантовомеханической теории оптического поглощения вместо классического момента μ_X входит матричный элемент (24.6), так и здесь аналогично вместо α_{21} входит

$$\langle 2 | \alpha_{IJ} | 1 \rangle = \int \Psi_{\text{вр. } 2}^* l_{I1} l_{J1} \Psi_{\text{вр. } 1} d\nu \int \Psi_{\text{кол. } 2}^* \alpha_{IJ} \Psi_{\text{кол. } 1} d\nu, \quad (24.12)$$

где производится суммирование по l и j . Как и в случае инфракрасного поглощения, первый интеграл определяет чисто вращательный эффект комбинационного рассеяния и вращательную тонкую

структуру каждой колебательной линии комбинационного рассеяния, хотя эти эффекты наблюдаются практически очень редко. Последний интеграл в (24.12) определяет правила отбора для возможных колебательных переходов. Величины α_{ij} являются компонентами тензора и преобразуются соответственно как x^2 , y^2 , z^2 , $xу$, $уз$, zx . По аналогии с (24.9) получаем правило:

Возможные колебательные переходы из $\psi_{\text{кол. 1}}$ в $\psi_{\text{кол. 2}}$ могут привести к появлению линии в спектре комбинационного рассеяния тогда и только тогда, когда в разложении представления $D^{(\text{кол. 2})} \times D^{(\text{кол. 1})}$ на неприводимые составляющие содержится представление $D^{(\text{тенз.})}$, по которому преобразуется одна или несколько из компонент тензора поляризуемости α_{ij} .*

(24.13)

В качестве примера рассмотрим снова молекулу озона, в которой совершается переход из $\psi_{\text{кол. 1}}(A_2')$ в $\psi_{\text{кол. 2}}(E')$. Представление $D^{(\text{кол. 2})} \times D^{(\text{кол. 1})*}$ равно

$$E' \times A_2' = E'$$

Из табл. 22 видно, что оно совпадает с тем, по которому преобразуются компоненты $\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$, α_{xy} . Следовательно, в спектре комбинационного рассеяния имеется линия, обусловленная этим переходом.

Основные частоты

Правила (24.9) и (24.13) представляют собой совершенно общие правила отбора. Чтобы применить их, необходимо сначала найти неприводимые представления и энергии всех колебательных состояний молекулы, а затем, перебирая все возможные пары состояний, выяснить, возможны ли между ними переходы. Хотя такая процедура может и оказаться полезной на последних этапах анализа спектра для выяснения всех его деталей, она, очевидно, не подходит для того, чтобы быстро получить общее представление о том, какой спектр можно ожидать от любой конкретной молекулы. Она слишком громоздка и не дает возможности отличить сильные линии от слабых, ненаблюдаемых линий. Кроме того, правила отбора (24.9) и (24.13) относятся к начальным и конечным состояниям и никак не связаны с разностью их энергий. Например, переход из состояния с $n_\beta = 6$ в состояние с $n_\beta = 7$ дает такую же спектральную линию, как и переход из $n_\alpha = 2$ в $n_\beta = 3$ и вообще как любой переход, при котором разность энергий составляет квант $h\omega_\beta$. Упомянутые выше правила отбора

могут дать ответ на вопрос, какой из этих переходов в отдельности разрешен. Мы же сейчас найдем критерии, которые позволят нам ответить на вопрос, является ли та или иная линия разрешенной, т. е. существует ли какой-либо разрешенный переход с заданной разностью энергий. Более того, разрешенные линии мы сгруппируем приблизительно в порядке уменьшения их интенсивности.

Дипольный момент μ_x, μ_y, μ_z (24.7) является функцией только внутренних координат q_β , и мы можем разложить его в ряд

$$\mu_j = \mu_{j0} + q_\beta \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial q_\beta} \right)_0 + q_\beta q_\gamma \left(\frac{\partial^2 \mu_j}{\partial q_\beta \partial q_\gamma} \right)_0 + \text{члены более высокого порядка}, \quad (24.14)$$

где подразумевается суммирование по повторяющимся индексам. Здесь индекс нуль относится к равновесному положению ядер. Первый член μ_{j0} представляет постоянный дипольный момент, и из (24.6) видно, что он определяет интенсивность чисто вращательных переходов. Мы можем ответить, равен он нулю или нет, исходя из следующих соображений. С одной стороны, в связи с (24.5а) и (24.7) уже было отмечено, что μ_z и, следовательно, μ_{z0} преобразуется как функция z , что в случае молекулы озона (точечная группа $\bar{6}m2$) дает представление A_2'' . С другой стороны, μ_{z0} — свойство равновесной конфигурации молекулы и, следовательно, должно оставаться инвариантным относительно преобразований группы $\bar{6}m2$ (так как каждая операция группы просто перемещает ядра на физически эквивалентные позиции — это и понимается под группой симметрии молекулы!). Таким образом, μ_{z0} преобразуется по единичному представлению A_1' . Но μ_{z0} не может одновременно преобразовываться по обоим представлениям A_2'' и A_1' , и это противоречие устраняется только в том случае, когда μ_{z0} равно нулю. Точно так же равны нулю μ_{x0}, μ_{y0} , и мы приходим к заключению, что молекула озона не имеет постоянного дипольного момента (что очевидно из интуитивных соображений).

Аналогичные соображения можно применить ко второму члену (24.14). Индекс нуль при производной $\partial \mu_j / \partial q_\beta$ означает, что она вычисляется в положении равновесия. Она представляет собой число, которое характеризует свойство молекулы в равновесной конфигурации. Поэтому она является инвариантом группы симметрии, т. е. преобразуется по единичному представлению, которым в нашем случае является A_1' . Таким образом, член

$$q_\beta \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial q_\beta} \right)_0 \quad (24.15)$$

преобразуется так же, как q_β . Но этот член должен преобразовываться так же, как μ_j , поэтому (24.15) *может быть отлично от нуля только в том случае, если q_β и μ_j преобразуются одинаковым образом.* В случае озона колебательными координатами являются:

$$\begin{aligned} q_1, & \text{ преобразующееся по } A'_1, \\ q_2, q_3, & \text{ преобразующиеся по } E'; \end{aligned} \quad (24.16)$$

μ_x, μ_y, μ_z , как уже отмечалось, преобразуются по представлениям E' и A'_2 . Следовательно, член, содержащий q_1 отсутствует, но члены с q_2 и q_3 входят в выражения для μ_y, μ_x .

Теперь возникает вопрос: какую спектральную линию дает член (24.15)? В большинстве элементарных курсов по квантовой механике, а также несколько ниже в этом параграфе [см. соотношение (24.31)] показано, что для волновых функций простого гармонического осциллятора матричные элементы q_β равны нулю во всех случаях, за исключением случая, когда пары состояний отличаются по своей энергии на один квант $\hbar\omega_\beta$. Это можно записать в виде

$$\int \psi^*(n_{\beta 2}) q_\beta \psi(n_{\beta 1}) dv = 0, \quad (24.17)$$

за исключением случаев $n_{\beta 2} - n_{\beta 1} = \pm 1$ и $n_{\gamma 2} = n_{\gamma 1}$ при $\gamma \neq \beta$. Таким образом, линии поглощения соответствуют *основным частотам* ω_β . Сочетая это с результатом, выделенным курсивом выше (24.16), получаем правило:

На основной частоте ω_β возникает линия инфракрасного поглощения, если соответствующая нормальная координата q_β преобразуется так же, как одна из компонент дипольного момента μ_x, μ_y, μ_z . (24.18)

Это то правило, которое было приведено без доказательства и проиллюстрировано примерами в § 23.

Для линий комбинационного рассеяния теория полностью аналогична. Разложим в ряд компоненты поляризуемости:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij,0} + q_\beta \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_\beta} \right)_0 + q_\beta q_\gamma \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial q_\beta \partial q_\gamma} \right)_0 + \text{члены высших порядков.} \quad (24.19)$$

Первый член справа определяет интенсивность чисто вращательных линий комбинационного рассеяния, которые могут иметь место только в случае, когда по крайней мере одна из компонент (или их линейная комбинация) преобразуется по единичному представлению. Следующий член приводит к появлению основной линии

комбинационного рассеяния, и мы имеем правило:

Спектр комбинационного рассеяния содержит основную линию с частотным сдвигом ω_3 , если q_3 преобразуется как одна из компонент поляризуемости α_{ij} (или их линейная комбинация). (24.20)

Высшие и комбинационные тона

Рассуждения такого же типа можно применить для определения того, присутствуют ли квадратичные члены и члены более высокого порядка в разложениях (24.14) и (24.19). Все производные (24.14), подобные $(\partial^2 \mu_j / \partial q_\beta \partial q_\gamma)$, остаются инвариантными при преобразованиях симметрии молекулы, и они не равны нулю только в том случае, если соответствующее произведение типа $q_\beta q_\gamma$ преобразуется по тем же неприводимым представлениям, что и μ_j . Например, согласно (24.16), для озона имеем

$$q_1^2 \text{ преобразуется по } A_1' \times A_1' = A_1',$$

$$q_1 q_2, q_1 q_3 \text{ преобразуются по } A_1' \times E' = E', \quad (24.21a)$$

$$q_2^2 + q_3^2 \text{ преобразуется по } A_1',$$

$$q_2^2 - q_3^2, q_2 q_3 \text{ преобразуются по } E'. \quad (24.21b)$$

Таким образом, все приведенные выше члены присутствуют в разложении той или иной компоненты α_{ij} , но в разложения μ_j могут входить только члены (24.21a) и (24.21b).

Прежде чем переходить к выяснению того, появление каких линий вызывают квадратичный и высшие члены, необходимо напомнить некоторые результаты, касающиеся волновых функций гармонического осциллятора, полный вывод которых приведен в приложении Ж. Если положить

$$a = (2\hbar\omega)^{-1/2}(p + i\omega q), \quad a^* = (2\hbar\omega)^{-1/2}(p - i\omega q), \quad (24.22)$$

то для каждого типа колебания гамильтониан приводится к виду

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2) = \left(aa^* + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega. \quad (24.23)$$

Собственными значениями оператора aa^* являются положительные целые числа n (включая нуль). Следовательно, энергетические уровни равны

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega,$$

и n равно числу квантов энергии с данной частотой, помимо „энергии нулевых колебаний“ $\frac{1}{2}h\omega$. Соответствующая волновая функция может быть записана в виде

$$\psi_n = a^n \psi_0. \quad (24.24)$$

В такой форме волновая функция не нормирована, но для нас это сейчас несущественно, так как мы здесь не интересуемся вычислением абсолютных интенсивностей линий. Аналогично, колебательный гамильтониан (23.14)

$$\mathcal{H}_{\text{кол.}} = \sum_{\beta} \frac{1}{2} (p_{\beta}^2 + \omega_{\beta}^2 q_{\beta}^2) \quad (24.25)$$

имеет собственные значения

$$E(n_{\beta}) = \sum_{\beta} \left(n_{\beta} + \frac{1}{2} \right) h\omega_{\beta} \quad (24.26a)$$

и собственные функции

$$\psi_{\text{кол.}}(n_{\beta}) = \prod_{\beta} (a_{\beta})^{n_{\beta}} \psi_0, \quad (24.26b)$$

где

$$\psi_0 = \exp \left[-\frac{1}{2\hbar} \sum_{\beta} \omega_{\beta} q_{\beta}^2 \right]. \quad (24.27)$$

Рассмотрим сначала случай только одной основной частоты ω . Предположим, что симметрия допускает наличие члена Aq^N в разложении μ_j или α_{ij} . Из (24.22) имеем

$$q^N = B(a - a^*)^N = B[a^N + (-a^*)^N + \text{остальные члены}],$$

где

$$B = (-i)^N \left(\frac{\hbar}{2\omega} \right)^{N/2},$$

поэтому матричный элемент перехода (24.8) равен

$$\langle 2|\mu_j|1\rangle = AB \int \psi_n^* [a^N + (-a^*)^N + \text{остальные члены}] \psi_n dv, \quad (24.28)$$

где A — некоторая константа. Это выражение может быть вычислено с помощью свойств симметрии гамильтониана. Выражение (24.23) инвариантно относительно группы преобразований T_{φ}

$$\boxed{T_{\varphi} a = a e^{i\varphi}, \quad T_{\varphi} a^* = a^* e^{-i\varphi},} \quad (24.29)$$

где φ — любой угол, вследствие чего волновая функция ψ_n относится к определенному представлению этой группы. В действительности, (24.29) является довольно нефизическим преобразованием и его трудно

применить непосредственно к ψ_0 . Однако если мы будем пользоваться волновыми функциями (24.24), то ψ_0 будет всегда появляться в матричных элементах в виде комбинации $\psi_0^* \psi_0$, которая является инвариантом¹⁾. Следовательно, несущественно, как преобразуется сама функция ψ_0 , и мы сделаем произвольное предположение, что ψ_0 инвариантна относительно T_φ . Следовательно, согласно (24.24), ψ_n преобразуется по представлению

$$\chi^{(n)}(T_\varphi) = \exp(in\varphi). \quad (24.30)$$

Если мы ограничимся только первым членом в квадратной скобке (24.28), то получим, что матричный элемент преобразуется по представлению

$$\chi(T_\varphi) = \exp i(-n_2 + N + n_1)\varphi.$$

Согласно выводу (13.8в) теоремы § 13 о матричных элементах, эта часть матричного элемента не обращается в нуль только тогда, когда $\chi(T_\varphi)$ является единичным представлением, т. е. когда

$$n_2 - n_1 = N. \quad (24.31a)$$

Подобно этому второй член в (24.28) дает вклад в матричный элемент, когда

$$n_2 - n_1 = -N. \quad (24.31b)$$

Физически это означает, что (24.28) всегда допускает переходы, в которых поглощаются или испускаются N квантов. Эти N -квантовые переходы называются *обертонами* основной линии частоты ω_β . Если $N > 1$, то (24.28) содержит другие члены, приводящие к появлению других линий, о которых мы упомянем ниже. При $N = 1$ получаем правило отбора (24.17). В более общем случае, *если произведение*

$$q_\beta^b q_\gamma^c q_\delta^d \dots, \quad \text{где } N = b + c + d + \dots, \quad (24.32)$$

преобразуется как одна из компонент μ_j или α_{ij} , то этот член входит с не равным нулю коэффициентом в разложение μ_j или α_{ij} и все N -квантовые переходы

$$\frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \pm b\omega_\beta \pm c\omega_\gamma \pm d\omega_\delta \pm \dots \quad (24.33)$$

имеют отличную от нуля интенсивность. Такие переходы называются *комбинационными тонами*. Выбор знаков в (24.33) следует

¹⁾ Это следует из того факта, что ψ_0 является невырожденной функцией и поэтому преобразуется по одномерному представлению, например по $\chi(T) = \exp(i\alpha)$. Для одномерного представления имеем $\chi^*(T)\chi(T) = \chi(T^{-1})\chi(T) = \chi(E) = 1$.

из того, что (24.32) всегда содержит равные степени операторов a_3 и a_3^* и т. д., как это имеет место в (24.28). Из этого следует, что суммарная гармоника $\omega_\beta + \omega_\gamma$ и разностная гармоника $\omega_\beta - \omega_\gamma$ либо присутствуют, либо отсутствуют в спектре. Это также означает, что линии спектра комбинационного рассеяния расположены симметрично относительно частоты возбуждения ω , причем поглощение и испускание с данной разностью энергии $|E_1 - E_2|$ являются либо одновременно возможными, либо одновременно запрещенными процессами.

Отметим теперь два усложнения. Во-первых, разложение (24.28), помимо a^N и $(a^*)^N$, содержит другие члены, например член $a^{N-1}a^*$, который по тем же самым причинам, очевидно, приводит к $(N-2)$ -квантовому переходу. Если соответствующая частота ω_β не вырождена, то легко показать¹⁾, что этот $(N-2)$ -квантовый переход можно всегда найти при анализе члена q_3^{N-2} . Однако в случае вырожденных частот это может привести к появлению новых линий. Второе усложнение возникает только в случае двукратного или трехкратного вырождения частот. Рассмотрим член $q_3^2 q_\gamma$. Согласно (24.33), он дает переходы, которые, вообще говоря, все являются трехквантовыми переходами:

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 = & (2\omega_\beta + \omega_\gamma)h, \quad (2\omega_\beta - \omega_\gamma)h, \\ & (-2\omega_\beta + \omega_\gamma)h, \quad (-2\omega_\beta - \omega_\gamma)h. \end{aligned}$$

Однако если $\omega_\beta = \omega_\gamma$, то эти переходы сводятся к

$$E_2 - E_1 = 3h\omega_\beta, \quad h\omega_\beta, \quad -h\omega_\beta, \quad -3h\omega_\beta,$$

и два средних фигурируют как одноквантовые переходы. Однако они имеют интенсивность трехквантовых процессов (см. ниже), если исходная основная линия запрещена.

Относительные интенсивности

Вычислим теперь порядок величины относительной интенсивности N -квантового перехода (24.33). Обычный гамильтониан для простого гармонического осциллятора равен

$$\frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2,$$

¹⁾ Если q_3 преобразуется по действительному одномерному представлению, то q_3^2 преобразуется по единичному представлению. Таким образом, q_3^N и q_3^{N-2} преобразуются одинаково и одновременно либо присутствуют, либо отсутствуют в разложениях (24.14) и (24.19).

и сравнение с (23.14) показывает, что в первом приближении

$$q_{\beta} = m^{1/2} \times (\text{смещение атомов}),$$

где m — масса колеблющихся атомов. Следовательно, матричные элементы членов вида (24.32) по порядку величины равны

$$(m^{1/2}\delta)^N,$$

где δ — амплитуда смещения атомов. Подобно этому

$$\left| \frac{\partial^N \mu_j}{\partial q_{\beta}^b \partial q_{\gamma}^c \partial q_{\delta}^d \dots} \right| \approx \frac{|\mu_j|}{(m^{1/2}R)^N},$$

где R — меядерное расстояние. Таким образом, интенсивность линии пропорциональна величине

$$|\langle 2|\mu_j|1\rangle|^2 \approx |\mu_j|^2 \left(\frac{\delta}{R}\right)^{2N}.$$

Величину δ можно оценить следующим образом. Из классической физики известно, что, когда колеблющиеся атомы максимально удалены от своих положений равновесия, вся энергия колебания переходит в потенциальную и

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\omega = \frac{1}{2} m\omega^2\delta^2.$$

Подставляя типичные значения $n = 5$, $h\omega = 200 \text{ см}^{-1}$, $m = 15$ протонных масс, $R = 10^{-8} \text{ см}$, мы получаем $\delta/R \approx 0,1$, так что последовательные совокупности N -квантовых переходов по интенсивности отличаются на множитель $(\delta/R)^2 \approx 1/100$. Ниже мы увидим, что наличие ангармоничности приводит к увеличению интенсивности некоторых линий, но тем не менее общая тенденция ослабления интенсивностей по мере увеличения N всегда сохраняется. Например, в спектре CO_2 [72] линия с самым высоким значением N соответствует 7-квантовому переходу.

Все эти интенсивности должны быть умножены, конечно, на относительное число молекул f_1 , находящихся в начальном состоянии $\psi_{\text{кол}, 1}$ и могущих принимать участие в рассматриваемом переходе. Если образец находится в равновесном состоянии при температуре T , то

$$f_1 = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right). \quad (24.34)$$

Энергия молекулярных колебаний равна приблизительно 2000 см^{-1} , а $kT = 200 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Поэтому переходы из возбужденных состояний оказываются очень слабыми по интенсивности. Это очень отчетливо проявляется в комбинационном рассеянии, где линии с высокочастотной стороны от падающего излу-

чения (антистоксовские компоненты) намного слабее, чем линии с низкочастотной стороны (стоксовские компоненты): отношение их интенсивности равно

$$\exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right).$$

Ангармоничность

Теперь мы анализируем одно из упрощающих предположений, которое делалось в § 23 и выше в настоящем параграфе. В § 23 мы исходили из произвольного потенциала $V(\mathbf{R}_a)$, которому подчиняется движение ядер, и разложили его в окрестности равновесной конфигурации в ряд (23.6) по степеням Q_β . Основываясь на том, что амплитуда δ колебаний ядер очень мала по сравнению с расстоянием R между ядрами, мы ограничились в $\mathcal{H}_{\text{кол.}}$ (23.9) только квадратичными членами и отсюда пришли к гамильтониану для простых гармонических осцилляторов (23.13) или (24.25). Однако это предположение строго не выполняется, так как мы показали выше, что $\delta/R \approx 0,1$. Правильнее было бы считать, что колебания достаточно малы для того, чтобы выражение (24.25) в первом приближении хорошо описывало гамильтониан, но что реальный гамильтониан содержит ангармонические члены возмущения типа

$$g_\beta q_\beta^3 + g_{\beta\gamma} q_\beta^2 q_\gamma + f_\beta q_\beta^4 + \dots \quad (24.35)$$

которые приводят хотя и к малым, но все же заметным эффектам. Эти эффекты сводятся к явлениям двух типов: 1) к увеличению интенсивности некоторых линий и 2) к расщеплению некоторых вырожденных уровней и линий.

Что касается интенсивностей, то наличие в гамильтониане членов ангармонического возмущения означает, что собственные состояния не будут иметь форму простого гармонического осциллятора (24.26), и те рассуждения, которые зависят от этой специфической формы, должны быть пересмотрены. Например, правило отбора (24.17) не выполняется, и члены, содержащие q_β в разложениях μ_j (24.14) и α_{ij} (24.19), могут привести к появлению различных линий, которые добавляются к основной линии ω_β . Эти дополнительные линии будут иметь интенсивность, пропорциональную величине ангармоничности потенциала. В этом можно убедиться непосредственно, рассматривая член $g_\beta q_\beta^3$ в выражении (24.35). Мы ограничимся случаем невырожденной частоты ω и опустим индекс β . Согласно обычной теории возмущений и правилам отбора (24.31) для матричных элементов возмущения $\langle 2 | g q^3 | 1 \rangle$, это возмущение должно смешивать состояния ψ_n

с $\Delta n = \pm 3$ ([122], § 25). Возмущенные волновые функции имеют вид

$$\begin{aligned}\psi_{\text{возм.}}(n) &= c_n \psi_n + c_{n+3} \psi_{n+3} + \text{другие члены,} \\ \psi_{\text{возм.}}(n+4) &= d_{n+4} \psi_{n+4} + d_{n+1} \psi_{n+1} + \text{другие члены,}\end{aligned}$$

где $c_n \approx d_{n+4} \approx 1$, $c_{n+3} \approx d_{n+1} \approx g$ и в правой части стоят невозмущенные волновые функции (24.24). Если в разложении μ_j имеется член Aq , то

$$\begin{aligned}\int \psi_{\text{возм.}}^*(n+4) \mu_j \psi_{\text{возм.}}(n) dv &\approx \\ &\approx A c_{n+3} d_{n+4} \int \psi_{n+4}^* q \psi_{n+3} dv + A c_n d_{n+1} \int \psi_{n+1}^* q \psi_n dv \sim g,\end{aligned}$$

в результате чего линейный член Aq в разложении μ_j приводит к 4-квантовому переходу с интенсивностью, пропорциональной $g^2(\delta/R)^2$. По причинам подобного рода интенсивность разрешенных N -квантовых переходов с высокими N обычно значительно увеличивается по сравнению с той, которую следует ожидать из вычислений для простого невозмущенного гармонического осциллятора.

Некоторые из уровней энергии (24.26а) гамильтониана простых гармонических осцилляторов сильно вырождены, и ангармоническое возмущение (24.35) приводит к их расщеплению. Рассмотрим пару вырожденных частот, например $\omega_\beta = \omega_\gamma = \omega$. Энергия

$$E(n) = \left(n_\beta + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_\beta + \left(n_\gamma + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_\gamma = (n_\beta + n_\gamma + 1) \hbar \omega \quad (24.36a)$$

зависит только от полного числа квантов $n = n_\beta + n_\gamma$. Следовательно, уровень $(n+1)$ -кратно вырожден¹⁾ в соответствии с парами величин n_β и n_γ :

$$\begin{aligned}n_\beta &= n, n-1, n-2, \dots, 1, 0, \\ n_\gamma &= 0, 1, 2, \dots, n-1, n.\end{aligned} \quad (24.36b)$$

Среди неприводимых представлений точечных групп имеются не более чем трехмерные представления, поэтому при $n > 2$ или $n > 3$ волновые функции уровня должны образовывать базис *приводимого* представления. Под действием возмущения (24.35) оно расщепляется на неприводимые составляющие в соответствии с общей теорией § 6. Обычно расщепление уровня составляет около 50 см^{-1} . Например, у озона уровень $n=2$ с вырожденными частотами $\omega_2 = \omega_3$ (24.16) в приближении простого гармонического осциллятора трехкратно

¹⁾ Хотя в существовании вырождения можно убедиться непосредственной проверкой, вывод его на основании теории групп может служить полезным упражнением (см. задачи 24.9 и 24.10).

вырожден, и ему соответствуют волновые функции

$$a_2^2 \psi_0, \quad a_2 a_3 \psi_0, \quad a_3^2 \psi_0. \quad (24.37)$$

Они преобразуются по представлению $A'_1 + E'$ группы симметрии $\bar{6} m 2$ (см. ниже), вследствие чего ангармоническое возмущение расщепляет уровень на невырожденный A'_1 и двукратно вырожденный E' . В соответствии с этим расщепляются и спектральные линии.

Симметрия волновых функций

Для детального изучения расщеплений уровней энергии вследствие ангармоничности необходимо знать трансформационные свойства волновых функций (24.266). Согласно (24.27), ψ_0 является инвариантом группы преобразований симметрии молекулы точно так же, как является инвариантом потенциальная энергия $1/2 \sum \omega_3^2 q_3^2$. Кроме того, имеем¹⁾ $p_3 = \dot{q}_3$ (23.12), так что p_3 преобразуется так же, как q_3 , и, следовательно, так же преобразуются a_3 и a_3^* (24.22). Если обозначить представление, по которому преобразуются q_3 и a_3 , через $D^{(\beta)}$, то тогда состояние $\psi(n_3)$ (24.266) с энергией $\sum (n_3 + 1/2) h \omega_3$ будет преобразовываться по произведению представлений

$$D = D(n_3) \times D(n_4) \times \dots, \quad (24.38)$$

где $D(n_3)$ состоит из n_3 множителей: $D(n_3) = D^{(\beta)} \times D^{(\beta)} \times D^{(\beta)} \dots$

Для действительного одномерного представления $D^{(\beta)} \times D^{(\beta)}$ является единичным представлением²⁾, вследствие чего, если ω_3 невырожденная частота,

$$D(n_3) = \begin{cases} D^{(\beta)}, & \text{если } n_3 \text{ нечетно,} \\ \text{единичному представлению,} & \text{если } n_3 \text{ четно.} \end{cases}$$

Несколько сложнее осуществляется разложение $D(n_3)$ на неприводимые части в случае вырожденных частот, например когда $\omega_3 = \omega_4 = \omega$, $D^{(\beta)} = D^{(\gamma)}$. Вырожденные состояния (24.36) будут тогда преобразовываться по представлению

¹⁾ Этот результат непосредственно связан с видом гамильтониана (23.14), и, таким образом, здесь неявно содержится предположение, что все q_3 действительны. В связи с этим оказывается существенным рассматривать пару одномерных комплексно сопряженных представлений как единое действительное двумерное представление.

²⁾ Существуют три простых способа убедиться в этом — из примечания после соотношений (24.29), из задачи 23.3 и из (14.13) или задачи 13.13.

$$D(n) = D^{(\beta)} \times D^{(\beta)} \times D^{(\gamma)} \times \dots \text{ (симметричное произведение), } \quad (24.39)$$

состоящему из $n = n_{\beta} + n_{\gamma}$ множителей. Здесь слова „симметричное произведение“ означают, что это представление не сводится полностью к обычному произведению представлений. Мы покажем это, беря в качестве примера случай $n = 2$. Предположим, что мы имеем четыре величины a_{β} , a_{γ} и b_{β} , b_{γ} , причем каждая пара преобразуется по двумерному представлению $D^{(\beta)}$. Вообще имеется четыре различных произведения этих величин

$$a_{\beta}b_{\beta}, \quad a_{\beta}b_{\gamma}, \quad a_{\gamma}b_{\beta}, \quad a_{\gamma}b_{\gamma},$$

при этом существенно, что если положить $a_{\beta} = b_{\beta}$, $a_{\gamma} = b_{\gamma}$, то только три из них будут независимы, так как тогда $a_{\beta}b_{\gamma}$ и $a_{\gamma}b_{\beta}$ становятся идентичными. Для случая вырожденной частоты (24.16) озона мы имеем четыре линейные комбинации

$$(a_2b_2 + a_3b_3), \quad (a_2b_2 - a_3b_3), \quad (a_2b_3 + a_3b_2), \quad (a_2b_3 - a_3b_2), \quad (24.40a)$$

преобразующихся по представлению

$$E' \times E' = A_1' + E' + A_2''. \quad (24.40б)$$

Это разложение на неприводимые части *обычного произведения представлений* $E' \times E'$. Однако, чтобы получить функции (24.37), следует положить $a_2 = b_2$, $a_3 = b_3$. В этом случае последний член в (24.40a) тождественно обращается в нуль и представление A_2'' выпадает из (24.40б). Мы получаем так называемое *симметричное произведение*

$$E' \times E' \text{ (симм.)} = A_1' + E'. \quad (24.40в)$$

В общем случае говорят, что если совокупность базисных векторов φ_i преобразуется по представлению D , то произведение $\varphi_i\varphi_j$ преобразуется по симметричному произведению $D \times D$ (симм.). Оно равно обычному произведению $D \times D$, в котором опущены некоторые неприводимые компоненты, так как $\varphi_i\varphi_j$ и $\varphi_j\varphi_i$ не являются независимыми (см. задачу 9.4). То же относится и к множественному произведению $D \times D \times D \times \dots$ (симм.). Ясно, что в случае вырожденных частот мы должны взять в (24.38) именно симметричное произведение (24.39), чтобы получить полное представление.

Согласно (14.3), характеры обычной n -й степени представления равны $[\chi(T)]^n$, где $\chi(T)$ — характеры $D^{(\beta)}$, однако из того, что было сказано выше, следует, что это не применимо по отношению к симметричному произведению $D(n)$ и нам нужно вывести новую формулу для характеров $D(n)$, которые мы будем обозначать посредством $\chi^{(n)}(T)$. Для двукратно вырожденной частоты матрица $D_{ij}^{(\beta)}(T)$

путем преобразования эквивалентности (5.15) может быть всегда приведена к диагональной форме

$$\begin{bmatrix} b & 0 \\ 0 & c \end{bmatrix}.$$

Тогда $\chi(T) = b + c$. Пусть a_β и a_γ — векторы базиса, в котором матрица $D_{ij}^{(\beta)}(T)$ диагональна. Другие матрицы представления не будут диагональны в этом базисе, но достаточно, чтобы для каждого преобразования T существовала пара таких базисных векторов. Тогда

$$\begin{aligned} Ta_\beta &= ba_\beta, & Ta_\gamma &= ca_\gamma, \\ T^n a_\beta &= b^n a_\beta, & T^n a_\gamma &= c^n a_\gamma, \\ T(a_\beta^{n-r} a_\gamma^r) &= b^{n-r} c^r (a_\beta^{n-r} a_\gamma^r). \end{aligned} \quad (24.41)$$

Базисные векторы представления $D(n)$ представляют собой собственные функции

$$a_\beta^n \psi_0, a_\beta^{n-1} a_\gamma \psi_0, a_\beta^{n-2} a_\gamma^2 \psi_0, \dots, a_\gamma^n \psi_0$$

вырожденного уровня энергии (24.36). Следовательно, характеры $D(n)$ равны

$$\begin{aligned} \chi^{(n)}(T) &= b^n + b^{n-1}c + b^{n-2}c^2 + \dots + c^n = \\ &= \frac{1}{2} [(b+c)(b^{n-1} + b^{n-2}c + \dots + c^{n-1}) + (b^n + c^n)] = \\ &= \frac{1}{2} [\chi(T)\chi^{(n-1)}(T) + \chi(T^n)]. \end{aligned} \quad (24.42)$$

Это рекуррентное соотношение служит для определения характеров $\chi^{(n)}(T)$ симметричного произведения представлений $D(n)$; затем может быть построено полное представление D (24.38). Ради полноты мы приведем другие формулы для $\chi^{(n)}(T)$ [148].

Если $\chi(T) = 0$ и $\chi(T^2) = 2$, то

$$\chi^{(n)}(T) = \begin{cases} 0 & \text{при нечетном } n, \\ 1 & \text{при четном } n. \end{cases}$$

В остальных случаях

$$\chi^{(n)}(T) = \frac{\sin(n+1)\theta_T}{\sin\theta_T}, \quad (24.43)$$

где

$$\cos\theta_T = \frac{1}{2}\chi(T);$$

в предельном случае $\theta_T = 0$ или π

$$\chi^{(n)}(T) = \begin{cases} n+1 & \text{для } \theta_T = 0, \\ (-1)^{n+1}(n+1) & \text{для } \theta_T = \pi. \end{cases}$$

Аналогичные формулы имеют место для трехкратно вырожденных частот (см. задачи 24.5 и 24.6).

Резюме

Интенсивности линий в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния определяются в основном матричными элементами

$$\int \psi_{\text{кол. 2}}^* \mu_i \psi_{\text{кол. 1}} d\tau \quad \text{и} \quad \int \psi_{\text{кол. 2}}^* \alpha_{ij} \psi_{\text{кол. 1}} d\tau \quad (24.44)$$

дипольного момента μ_j и тензора поляризуемости α_{ij} молекулы. Величины μ_j и α_{ij} разлагаются в степенные ряды (24.14) и (24.19), причем в эти разложения могут входить только члены, которые удовлетворяют определенным требованиям симметрии. Эти члены позволяют сразу определить соответствующие основные частоты, высшие и комбинационные тона (24.33), которые присутствуют в спектрах. На основании этого можно также получить грубую оценку нижнего предела интенсивности. Такой анализ дает возможность быстро получить результаты и полезен при проведении предварительной интерпретации впервые наблюдаемых спектров. Если, однако, попытаться таким способом получить полную и детальную картину спектра, то на этом пути встретятся следующие трудности: 1) „остальные члены“ в (24.28) приводят к появлению дополнительных линий, кроме рассмотренных; 2) при вырожденных частотах некоторые N -квантовые переходы вырождаются в такие, которые ведут себя как переходы более низкого порядка; 3) ангармоничность потенциала приводит к заметному расщеплению линий и делает непригодными оценки интенсивностей, сделанные без учета ангармоничности.

Проведя предварительную идентификацию спектра, следует затем уточнить полную таблицу возможных энергетических уровней и связанных с ними неприводимых представлений, принимая во внимание расщепление уровней, обусловленное ангармоничностью. Это дает возможность определить все возможные переходы между этими уровнями, пользуясь строгими правилами отбора (24.9) и (24.13), которые выводятся непосредственно из (24.44). Эта задача не слишком трудна, поскольку фактор температурной зависимости интенсивности (24.34) обычно позволяет ограничиться рассмотрением лишь небольшого числа нижних энергетических состояний, соответствующих начальному состоянию $\psi_{\text{кол. 1}}$.

Следует подчеркнуть, что эта процедура является вполне строгой. Каждый энергетический уровень характеризуется своим неприводимым представлением группы симметрии молекулы. Хотя эти представления вычисляются с помощью волновых функций простого

гармонического осциллятора, они не изменяются при учете ангармонической части потенциальной энергии, которая оказывает влияние лишь на их энергии и тем самым приводит к расщеплению (см. § 6). С другой стороны, преобразование T_φ (24.29) является чисто математическим приемом и применимо только к гамильтониану простого гармонического осциллятора. Таким образом, правила отбора и критерии наличия вырождения для простого гармонического осциллятора, полученные с помощью T_φ , строго говоря, неприменимы, когда учитывается ангармоническая часть потенциальной энергии (24.35).

Литература

Теория колебательных спектров подробно рассмотрена в книге Вильсона и др. [148]; в книге Герцберга [72] приведены таблицы и дана интерпретация экспериментальных спектров большого числа молекул.

Замечание

В двух последних параграфах и в предыдущих разделах книги мы часто в иллюстративных целях прибегаем к примеру молекулы озона, считая, что атомы кислорода образуют равносторонний треугольник. Анализ, подобный описанному выше, предсказывает тогда колебательный спектр, который отличается от наблюдаемого экспериментально; поэтому сделанное предположение нельзя считать правильным [72]. Изучение методом дифракции электронов и анализ энергии связи молекулы также подтверждают это заключение. Повидимому, истинная конфигурация представляет собой тупоугольный равнобедренный треугольник,

Задачи

24.1. Какие интенсивные двухквантовые переходы можно ожидать найти в инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния некоторых молекул, перечисленных в задачах 23.1 и 23.2?

24.2. Некоторая молекула с точечной группой симметрии ∞m имеет три низко расположенных уровня, характеризующихся представлениями A_1 , E_1 и E_2 . Какие инфракрасные и комбинационные переходы возможны между этими уровнями и между ними и основным состоянием?

24.3. Молекула метана имеет трехкратно вырожденное колебание с нормальными координатами q_1, q_2, q_3 , преобразующимися по представлению T_2 точечной группы $43m$. Определить кратность вырождения уровня $n=2$ и как он расщепляется вследствие ангармоничности. Какие инфракрасные и комбинационные переходы возможны между этими состояниями и основным состоянием молекулы?

24.4. Колебательные частоты молекулы двуокиси углерода составляют приблизительно 1350 см^{-1} (A_{1g}), 667 см^{-1} (E_{1u}) и 2349 см^{-1} (A_{2u}) [см. формулу (23.24)]. Считая, что энергия основного состояния равна нулю, выписать приближенные значения энергии нескольких первых возбужденных состояний. Выписать также все переходы $E_2 - E_1$, которые возможны в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния при $E_2 < 10\,000 \text{ см}^{-1}$ и $E_1 < 1000 \text{ см}^{-1}$ и которые по порядку ниже, чем 4-квантовые переходы. Сравнить эти результаты с таблицей наблюдавшихся частот [72].

24.5. Вывести для случая трехкратного вырождения формулу, аналогичную (24.42):

$$\chi^{(n)}(T) = \frac{1}{3} \left(2\chi(T)\chi^{(n-1)}(T) + \frac{1}{2} \{ \chi(T^2) - [\chi(T)]^2 \} \chi^{(n-2)}(T) + \chi(T^n) \right).$$

24.6*. Дать вывод формулы (24.43) и аналогичного результата для случая трехкратного вырождения [148].

24.7. Пусть D - действительное представление некоторой группы. Показать, что симметричное произведение $D \times D$ (симм.) содержит единичное представление один раз.

24.8. Применяя метод, изложенный в § 9, показать, что

$$D^{(j)} \times D^{(j)} \text{ (симм.)} = \sum D^{(j)},$$

где

$$j = 2j, 2j - 2, 2j - 4, \dots, 2, 0,$$

$D^{(j)}$ - представление полной группы вращений, а j - целое. Каков будет результат, если j - полуцелое?

24.9. Гамильтониан \mathcal{H} двукратно вырожденного гармонического осциллятора инвариантен относительно преобразований (24.29) и преобразований $a_\beta \rightarrow a_\beta \cos \theta - a_\gamma \sin \theta$, $a_\gamma \rightarrow a_\beta \sin \theta + a_\gamma \cos \theta$. Учитывая это, показать, что группа симметрии гамильтониана \mathcal{H} изоморфна с полной группой вращений (см. § 8), и определить кратности вырождения высоких энергетических уровней. Сравнить результат с задачей 24.10 и методом Вильсона и др. [148].

24.10. Исходя из свойств симметрии гамильтониана, показать, что уровни энергии двумерного изотропного гармонического осциллятора $(n+1)$ -кратно вырождены, где n может быть целым положительным числом или нулем [5]. Использовать то обстоятельство, что гамильтониан, записанный в виде $\hbar\omega (a_1^* a_1 + a_2^* a_2 + 1)$, инвариантен относительно группы двумерных унитарных матриц, действующих на a_1 , a_2 , и что эта группа почти изоморфна с полной группой вращений (см. задачи 8.13, 8.15 и 8.17).

24.11*. Обобщить результат предыдущей задачи на n -мерный изотропный гармонический осциллятор [5]. Можно ли применить этот подход для вычисления расщеплений уровней, обусловленных ангармоническими членами потенциальной энергии?

24.12*. *Интенсивность комбинационного рассеяния.* Дать квантовомеханический вывод формулы (24.10) для интенсивности комбинационного рассеяния.

Замечания: Автору не удалось найти в литературе современный элементарный вывод этой формулы, но он без труда получил этот вывод, придерживаясь следующей цепи рассуждений¹⁾. Рассмотрим в целом систему из электронов, ядер и поля электромагнитного излучения, взаимодействующих друг с другом. Вероятность перехода в новое состояние, в котором фотон ω_1 поглощен, а фотон ω_2 испущен, определяется вторым приближением теории возмущений ([122], формула (29.20)). Необходимо рассмотреть промежуточные состояния двух типов, в одном из которых квант ω_2 испущен после того, как квант ω_1 поглощен, а в другом сначала испущен квант ω_2 . Однофотонные матричные элементы определяются формулами (50.9) и (50.13) книги [122]. Чтобы привести результат к желаемому виду, необходимо воспользоваться некоторыми тождествами, приведенными Дираком [35] и Шиффом ([122], соотношение (35.20)). Предположения, что основное электронное состояние не вырождено и что колебательный квант мал, и, кроме того, использование симметрии, связанной с обращением времени, позволяют свести результат к виду (24.10) [111]. Для получения связи с поляризуемостью α_{21} необходимо вычислить дипольный момент, индуцируемый зависящим от времени электрическим полем $\mathcal{E} \cos \omega_1 t$.

¹⁾ Такой вывод имеется в книге Блохинцева „Основы квантовой механики“, М. 1949. — *Прим ред.*

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

§ 25. ТЕОРИЯ ЗОН БРИЛЛЮЭНА ПРОСТЫХ СТРУКТУР

Группа трансляций и зоны Бриллюэна

В этом и следующем параграфах мы рассмотрим неприводимые представления групп симметрии кристаллического твердого тела и применим эту теорию к движению электрона в идеальном кристалле. Такие группы называются *пространственными группами* (\mathcal{G}) и включают в себя как трансляционную, так и вращательную симметрию. Отличительным свойством кристалла является, конечно, то, что он состоит из одинаковых ячеек, образующих правильную периодическую структуру. Таким образом, основу любой пространственной группы составляет *группа трансляций* (\mathcal{G}_t), состоящая из всех трансляций \mathbf{t}_n вида

$$\mathbf{t}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3. \quad (25.1)$$

Здесь $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — три *основных трансляционных вектора* (не копланарные), направленные вдоль кристаллических осей, а n_1, n_2, n_3 — совокупность целых чисел. Например, полагая

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2} a (\mathbf{i}_y + \mathbf{i}_z), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2} a (\mathbf{i}_z + \mathbf{i}_x), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2} a (\mathbf{i}_x + \mathbf{i}_y), \quad (25.2)$$

получаем гранецентрированную кубическую решетку (фиг. 27, а), где a — длина куба, а $\mathbf{i}_x, \mathbf{i}_y, \mathbf{i}_z$ — единичные векторы, направленные вдоль ребер.

Но конечный кристалл на самом деле не инвариантен относительно любых преобразований \mathbf{t}_n (25.1). В то время как \mathbf{t}_n оставляет инвариантной середину кристалла, где структура действительно периодична, оно смещает все стороны кристалла в новые положения. Следовательно, чтобы использовать трансляционную симметрию, мы должны видоизменить нашу задачу таким образом, чтобы \mathcal{G}_t была действительно точной группой симметрии. Этого можно достигнуть двумя искусственными приемами. Пусть кристаллический образец задается тремя своими размерами $N_1 \mathbf{a}_1, N_2 \mathbf{a}_2$ и $N_3 \mathbf{a}_3$, где N_1, N_2, N_3 — большие числа. Тогда мы либо будем рассматривать бесконечное число таких образцов, приставленных друг к другу вплотную, либо представим себе, что противоположные грани кристалла смыкаются в математическом смысле так же, как смыкаются концы пря-

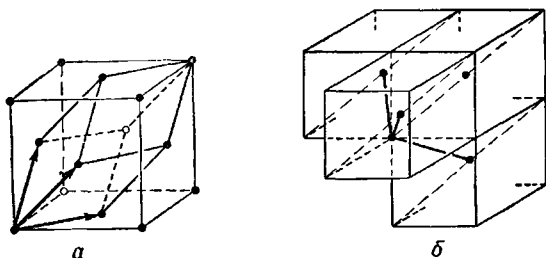
мой линии, согнутой в кольцо. В любом из этих случаев мы считаем, что трансляции $N_1\mathbf{a}_1$, $N_2\mathbf{a}_2$, $N_3\mathbf{a}_3$ не приводят к каким бы то ни было изменениям, и полагаем их равными единичному элементу, т. е. совпадающими с нулевой трансляцией:

$$t_{N_1 00} = t_{0N_2 0} = t_{00N_3} = t_{000}. \quad (25.3)$$

Применительно к волновой функции ψ это означает наложение обычных периодических граничных условий

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + N_1\mathbf{a}_1) = \psi(\mathbf{r} + N_2\mathbf{a}_2) = \psi(\mathbf{r} + N_3\mathbf{a}_3). \quad (25.4)$$

Этот искусственный прием, разумеется, не соответствует каким-либо физическим условиям, и иногда его нужно применять с осторожностью, например при рассмотрении поверхностных эффектов.



Фиг. 27. *a* — основные трансляционные векторы и элементарная ячейка гранецентрированной кубической решетки; *б* — основные трансляционные векторы объемноцентрированной кубической решетки (элементарная ячейка получается путем достройки ромбоэдра).

Трансляции (25.1), на которые наложено ограничение (25.3), образуют конечную группу, состоящую из $N_1N_2N_3$ элементов. Эта группа абелева, вследствие чего все ее неприводимые представления одномерны (см. приложение Д) и могут быть определены методом, изложенным в § 7. Каждое из них обозначается посредством вектора \mathbf{k} , такого, что¹⁾

$$t_n \text{ представляется посредством } \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n), \quad (25.5a)$$

$$\text{или } t_n^! \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}_n) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (25.5b)$$

где $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ преобразуются по неприводимому представлению \mathbf{k} . Функция, обладающая свойством (25.5б), называется *блховской функцией*, и (25.5б) определяет соответствующий ей вектор \mathbf{k} .

¹⁾ Обозначение t_n используется как для оператора трансляции, например в $t_n^! \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, так и в смысле обычного вектора в $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n)$.

Согласно (14.14), группа \mathfrak{G} имеет только $N_1 N_2 N_3$ различных представлений, и мы получаем их, налагая на \mathbf{k} ограничения двух типов.

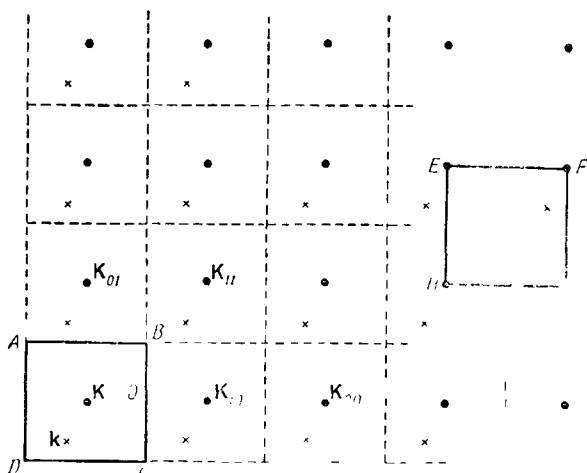
К первому из них мы приходим, замечая, что в \mathbf{k} -пространстве имеется целая решетка векторов

$$\mathbf{K}_m = m_1 \mathbf{K}_1 + m_2 \mathbf{K}_2 + m_3 \mathbf{K}_3, \quad (25.6)$$

удовлетворяющих условию

$$\exp(i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{t}_n) = 1 \text{ при всех } \mathbf{t}_n. \quad (25.7)$$

Эта решетка называется *обратной решеткой*. Легко показать, что такая решетка действительно существует (см. задачу 25.2). Из этого



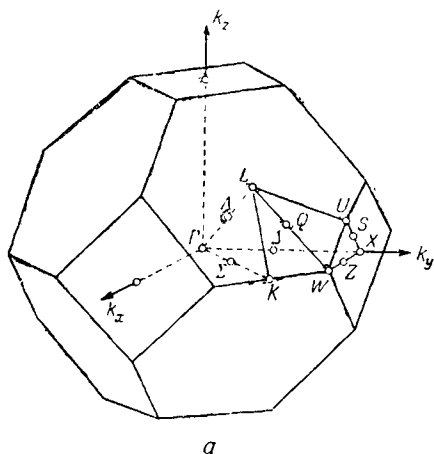
Ф и г 28 Обратная решетка кубической решетки

Черными кружками обозначены точки \mathbf{K}_m обратной решетки. Ячейка $ABCD$ принята в качестве зоны Бриллюэна, хотя в качестве последней может быть взята любая другая единичная ячейка обратной решетки, например $EFGH$. Крестиками нарисованы точки, означающие то же неприводимое представление в смысле (25.8), что и представление задаваемое точкой \mathbf{k} внутри зоны Бриллюэна.

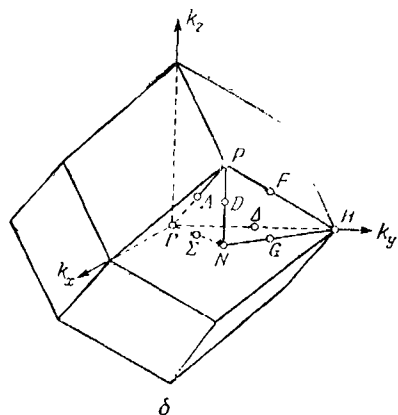
следует, что \mathbf{k} не определяется однозначно условием (25.5), так как \mathbf{k} и $\mathbf{k} + \mathbf{K}_m$ дают одинаковые представления

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n) = \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) \cdot \mathbf{t}_n) \text{ при всех } \mathbf{t}_n \quad (25.8)$$

Следовательно, чтобы определить представления однозначно, необходимо ограничить \mathbf{k} некоторой областью изменения, которая является элементарной ячейкой обратной решетки. Одну из таких ячеек,



а



б

Фиг. 29. Зоны Бриллюэна. а — границиентрированной кубической решетки. б — объемноцентрированной кубической решетки (указаны особые точки).

ограниченную плоскостями, которые делят пополам линии, соединяющие точку $\mathbf{K} = 0$ с ближайшими точками обратной решетки, принято выделять среди прочих ячеек. Она называется *зоной Бриллюэна*; мы теперь будем считать, не оговаривая этого специально, что те \mathbf{k} , которые используются для обозначения представлений, всегда лежат в зоне Бриллюэна. При этих условиях \mathbf{k} часто называют *приведенным* волновым вектором, а зону Бриллюэна — *приведенной зоной*. Фиг. 28 иллюстрирует это для двумерной квадратной решетки, которую мы будем использовать на протяжении всего параграфа, хотя наши рассуждения относятся в равной мере к одному, двум и трем измерениям. На фиг. 29 изображены зоны Бриллюэна границиентрированной и объемноцентрированной кубических структур.

Второе ограничение на \mathbf{k} накладывают условия (25.3) или (25.4), и мы получаем

$$\mathbf{k} = \frac{r_1}{N_1} \mathbf{K}_1 + \frac{r_2}{N_2} \mathbf{K}_2 + \frac{r_3}{N_3} \mathbf{K}_3, \quad (25.9)$$

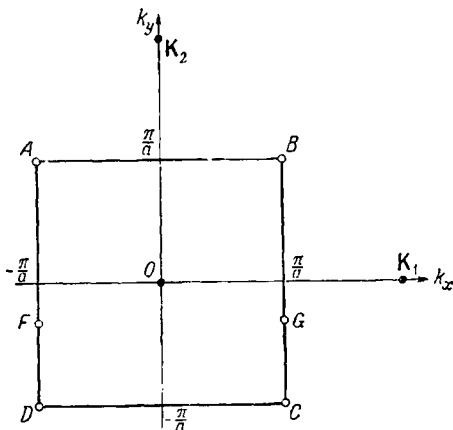
где r_1, r_2, r_3 — целые числа. Эта формула правильно дает полное число $N_1 N_2 N_3$ различных неприводимых представлений в зоне Бриллюэна (см. задачу 25.4).

В этой схеме описания все еще остается некоторая неопределенность относительно векторов \mathbf{k} , лежащих на поверхности зоны. Поскольку зона Бриллюэна является единичной ячейкой обратной решетки, расстояние между противоположными гранями всегда равно

вектору обратной решетки. Например, на фиг. 30

$$\mathbf{k}_F = \mathbf{k}_G + \mathbf{K}_1,$$

поэтому \mathbf{k}_F и \mathbf{k}_G означают одно и то же представление, и мы будем пользоваться одним из них, не делая между ними различия. Подобно



Фиг. 30. Зона Бриллюэна квадратной решетки, на которой указаны некоторые точки, связанные векторами обратной решетки.

этому имеется одно представление, которое обозначается одним из векторов \mathbf{k}_A , \mathbf{k}_B , \mathbf{k}_C или \mathbf{k}_D (фиг. 30).

Другие элементы симметрии

Наряду с группой трансляций \mathcal{G} пространственная группа \mathcal{G} содержит элементы чисто вращательной симметрии R и комбинированные вращательно-трансляционные элементы $\{R|t\}$. В последних t не обязательно ограничено трансляциями решетки (25.1): кристаллическая симметрия может содержать винтовые оси или плоскости скольжения, тогда t может быть частичной трансляцией решетки (см. § 26). В любом случае трансляция t не меняет вектора \mathbf{k} , характеризующего функцию¹⁾:

$$t_n \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t} + \mathbf{t}_n) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}).$$

¹⁾ Заметим, что в общем случае соотношение $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ справедливо только, если t представляет собой преобразование трансляции решетки t_n .

В то же время вращение R преобразует функцию $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ с волновым вектором \mathbf{k} в новую функцию $\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ с волновым вектором \mathbf{k}' , где \mathbf{k}' получается из \mathbf{k} путем вращения R , производимого в \mathbf{k} -пространстве. Этот результат, который интуитивно кажется очевидным, следует из того факта, что скалярное произведение $\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n$ в (25.5) остается инвариантным, если мы одновременно совершим вращение в \mathbf{k} -пространстве и в действительном пространстве.

Возникает вопрос — приносит ли какую-нибудь пользу введение векторов \mathbf{k} для классификации неприводимых представлений группы \mathcal{G} с учетом всех элементов вращательной симметрии? Рассмотрим некоторое векторное пространство \mathcal{N} , преобразующееся по неприводимому представлению группы \mathcal{G} . Так как группа \mathcal{G} содержит в качестве подгруппы группу трансляций \mathcal{G} , то \mathcal{N} инвариантно относительно \mathcal{G} и мы можем разложить его на неприводимые части по отношению к \mathcal{G} , получив при этом совокупность базисных векторов ¹⁾ $\psi(\mathbf{k}_1; \mathbf{r})$, $\psi(\mathbf{k}_2; \mathbf{r})$, ... с определенными значениями вектора \mathbf{k} . Таким образом,

при отыскании неприводимых представлений любой пространственной группы \mathcal{G} мы можем ограничиться базисными векторами, которые являются блоховскими функциями, (25.10)

т. е. функциями, каждая из которых обладает свойством (25.5б) при некотором определенном векторе \mathbf{k} .

Рассмотрим теперь энергию электрона, движущегося в кристалле. Его гамильтониан есть

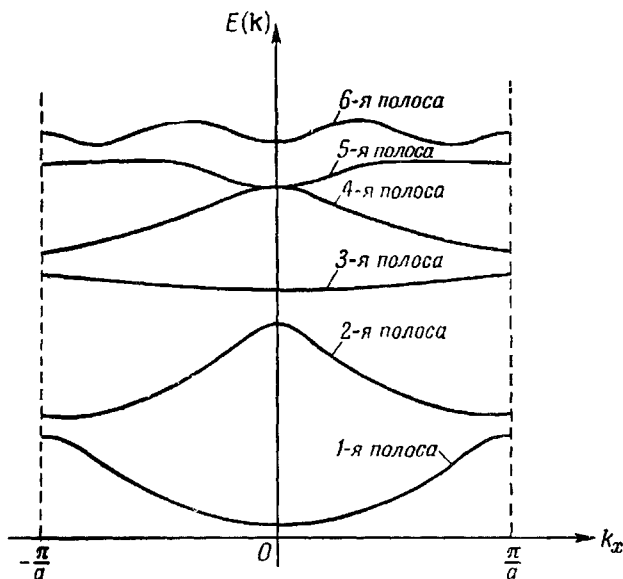
$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (25.11)$$

где кристаллический потенциал $V(\mathbf{r})$ обладает симметрией кристалла. Согласно результату (25.10), мы можем использовать блоховские функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в качестве базисных энергетических собственных состояний. При этом энергия E является некоторой функцией $E(\mathbf{k})$, меняющейся непрерывно в зависимости от изменения \mathbf{k} внутри зоны Бриллюэна. Обычно $E(\mathbf{k})$ является многозначной функцией \mathbf{k} . Ее ветви мы будем нумеровать цифрами 1, 2, 3 и т. д. в порядке возрастания их энергии, начиная произвольно с некоторого наиболее низкого уровня, который нас интересует, например в металлическом натрии с уровня, соответствующего валентному электрону. Вследствие дискретной природы возможных векторов \mathbf{k} (25.9) ветви

¹⁾ Чтобы избежать большого количества индексов, мы будем иногда писать $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в виде $\psi(\mathbf{k}; \mathbf{r})$, или сокращенно $\psi(\mathbf{k})$.

энергии $E(\mathbf{k})$ на самом деле представляют собой *полосы* тесно расположенных энергетических уровней, и форма $E(\mathbf{k})$ на протяжении всех ветвей называется *зонной структурой* кристалла, пример которой изображен на фиг. 31¹⁾.

Пусть $\psi(\mathbf{k}_1; \mathbf{r})$ — некоторое энергетическое собственное состояние, где \mathbf{k}_1 находится в общей точке зоны Бриллюэна (фиг. 32, а). Тогда различные вращения будут порождать из этой функции другие



Фиг. 31. Типичная зонная структура $E(\mathbf{k})$. Различные полосы изображены на графике в зависимости от k_x .

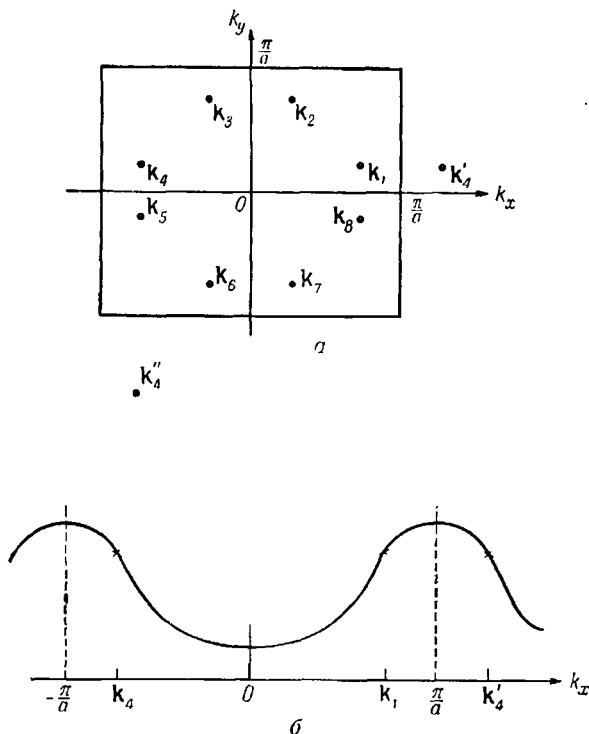
функции $\psi(\mathbf{k}_2; \mathbf{r})$, $\psi(\mathbf{k}_3; \mathbf{r})$ и т. д., и, согласно теории, изложенной в § 6, они также будут собственными функциями энергии, причем

$$E(\mathbf{k}_1) = E(\mathbf{k}_2) = E(\mathbf{k}_3) = \dots \quad (25.12)$$

Таким образом, $E(\mathbf{k})$ характеризуется *полной точечной группой симметрии кристалла*, и это заключение не зависит от того, являются ли оси чисто вращательными или винтовыми. Эта теорема позволяет исследовать функцию $E(\mathbf{k})$ вблизи поверхности зоны Брил-

¹⁾ Ветви $E(\mathbf{k})$ иногда называют „первой зоной“, „второй зоной“ и т. д. в связи с обобщенной зонной схемой (см. задачу 25.11). В нашем случае область \mathbf{k} -пространства, а именно зона Бриллюэна, одна и та же для всех ветвей; однако существуют различные состояния с разными энергиями, относящиеся к одному и тому же неприводимому представлению \mathbf{k} .

люэна. Рассмотрим одну из таких полос, относительно которой мы предположим, что она не сливается ни с одной из других полос. На фиг. 32, а имеем $E(\mathbf{k}_1) = E(\mathbf{k}_4)$ вследствие вращательной симметрии. Далее, \mathbf{k}'_1 и \mathbf{k}''_4 получается из \mathbf{k}_1 в результате трансляций



Фиг. 32. Симметрия зонной структуры.

а — зона Бриллюэна квадратной решетки (изображены точки, связанные вращательной симметрией); б — график $E(\mathbf{k})$, где \mathbf{k} пробегает значения, лежащие на линии, проходящей через точки \mathbf{k}_4 , \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}'_1 зоны Бриллюэна; $E(\mathbf{k})$ достигает максимума на границе зоны $k_x = \pm\pi/a$.

с помощью векторов обратной решетки \mathbf{K}_1 и $-\mathbf{K}_2$, и их можно использовать для обозначения состояний вместо \mathbf{k}_1 . На самом деле выбор одной из элементарных ячеек в \mathbf{k} -пространстве в качестве зоны Бриллюэна довольно произволен, и мы можем с равным успехом выбрать ячейку, которая смещена таким образом, что содержит \mathbf{k}'_4 и не содержит \mathbf{k}_4 . Тем самым можно соответствующим образом

продолжить $E(\mathbf{k})$, получив периодическую функцию во всем \mathbf{k} -пространстве, причем

$$E(\mathbf{k}_4) = E(\mathbf{k}'_4) = E(\mathbf{k}''_4) = \dots \text{ и т. д.},$$

как показано на фиг. 32, б. Выбирая \mathbf{k}_1 достаточно близко к границе зоны Бриллюэна, мы видим, поскольку $E(\mathbf{k}_1) = E(\mathbf{k}'_4)$, что $E(\mathbf{k})$ проходит через максимум или минимум, когда она пересекает поверхность зоны. В случае квадратной решетки это означает, что нормальная компонента $\text{grad}_{\mathbf{k}}E$ равна нулю на границе зоны.

Общие представления пространственной группы \mathfrak{S}

В этом разделе мы ограничимся рассмотрением пространственных групп, которые содержат обычные вращения и не содержат винтовых осей и плоскостей скольжения, и вернемся к общему случаю в следующем параграфе. Все элементы симметрии обозначаются символом $\{R|\mathbf{t}_n\}$. Мы уже показали в (25.10), что при отыскании неприводимых представлений группы \mathfrak{S} можно выбрать в качестве базисных векторов блоховские функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Все они инвариантны относительно \mathbf{t}_n [за исключением множителя $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n)$], поэтому необходимо рассмотреть лишь действие вращений R , которые сами по себе образуют точечную группу \mathfrak{F} .

Пусть $\psi(\mathbf{k}_1)$ — базисный вектор некоторого неприводимого представления группы \mathfrak{S} , где \mathbf{k}_1 находится в некоторой общей точке зоны Бриллюэна (см. фиг. 32, а). Построим с помощью $\psi(\mathbf{k}_1)$ остальные векторы этого представления. Действуя на $\psi(\mathbf{k}_1)$ всеми операторами вращений R_i группы \mathfrak{F} (где R_1 — единичный элемент E), получаем другие функции $\psi(\mathbf{k}_i)$. Все эти \mathbf{k}_i различны, так как, согласно нашему предположению, \mathbf{k}_1 является общей точкой зоны и не обладает какими бы то ни было свойствами симметрии. Эти функции образуют совокупность векторов, обладающую симметрией всей точечной группы, подобно стереограмме на фиг. 9 или совокупности векторов $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_8$ на фиг. 32, а. Прежде всего нам нужно показать, что эти функции $\psi(\mathbf{k}_i)$ действительно образуют представление. Пусть R_j поворачивает вектор \mathbf{k}_i , совмещая его с \mathbf{k}_l . Тогда R_j можно записать как

$$R_j = R_l R_i^{-1}$$

и

$$R_j \psi(\mathbf{k}_i) = R_l R_i^{-1} \psi(\mathbf{k}_i) = R_l \psi(\mathbf{k}_1) = \psi(\mathbf{k}_l). \quad (25.13)$$

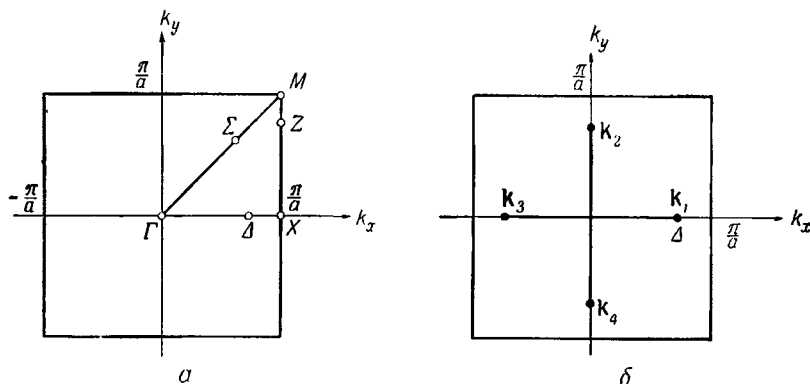
Тем самым каждое R_j преобразует любое $\psi(\mathbf{k}_i)$ в некоторое другое $\psi(\mathbf{k}_l)$, и поэтому функции

$$\psi(\mathbf{k}_1), \psi(\mathbf{k}_2), \dots, \psi(\mathbf{k}_l), \dots \quad (25.14)$$

действительно образуют представление группы (6). Более того, это представление неприводимо. Действительно, выбирая линейные комбинации функций (25.14) с различными \mathbf{k} , мы могли бы попытаться разложить это представление на неприводимые части. Однако, поскольку каждое \mathbf{k}_i входит в совокупность (25.14) только один раз, как уже отмечалось в (25.10), необходимость в такой процедуре отпадает, и мы приходим к заключению, что это представление не может быть разложено на неприводимые части.

Особые точки зоны

Приведенные выше аргументы несправедливы для особых точек зоны, так как здесь два или больше векторов \mathbf{k}_i становятся идентичными. Они могут оказаться идентичными в трех случаях: 1) если



Фиг. 33. Зона Бриллюэна квадратной решетки с нанесенными особыми точками.

a — особые точки шести типов, *b* — звезда точки Δ .

лежат на оси вращения или плоскости симметрии, 2) разделены друг от друга вектором обратной решетки (см. фиг. 30) и 3) в силу одновременного выполнения условий (1) и (2). Шесть типов особых точек квадратной решетки показаны на фиг. 33, *a*. Из них Γ , Δ и Σ относятся к типу (1), Z — к типу (2), а X и M — к типу (3).

Рассмотрим сначала точку Δ , которая представляет точки типа (1). Точечной группой симметрии \mathfrak{F} в случае квадратной решетки¹⁾

¹⁾ В двух измерениях группа $4mm$ совпадает с группой 422 . Следует заметить, что в этой группе операция m_x означает отражение от линии (или плоскости), перпендикулярной к оси x . Индексы d и d' означают диагонали квадрата. Вращения вокруг оси z на 90 , 180 и 270° обозначаются как 4_z , 2_z , 4_z^3 .

является группа $4m\bar{m}$ (см. § 16). Пусть $\psi(\mathbf{k}_1)$ — блоховская функция с вектором \mathbf{k}_1 , соответствующим точке Δ (фиг. 33, б), и пусть она принадлежит некоторому неприводимому представлению группы \mathfrak{G} . Элементы \mathfrak{F} могут быть разделены на два класса — оставляющие \mathbf{k}_1 неизменным и меняющие \mathbf{k} :

класс I, \mathbf{k}_1 неизменно: $E, m_y,$

класс II, \mathbf{k} изменяется: $4_z, 2_z, 4_z^3, m_x, m_d, m_d'.$

Преобразования класса II дают функции с \mathbf{k} , равным $\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4$, и вместе с \mathbf{k}_1 эти векторы образуют так называемую звезду точки Δ , как показано на фиг. 33, б. Преобразования класса I удовлетворяют всем групповым свойствам, перечисленным в § 4, так как они оставляют вектор \mathbf{k}_1 инвариантным. Это можно проверить более подробно. Это следует также из результатов § 4, согласно которым свойства симметрии всегда образуют группу. Такая малая точечная группа, относительно которой \mathbf{k}_1 инвариантно, называется группой вектора \mathbf{k}_1 , или группой точки Δ , и обозначается символом \mathfrak{R} . В данном случае она сводится к точечной группе m , имеющей два представления — симметричное и антисимметричное, которые мы обозначим Δ_1 и Δ_2 .

Теперь возьмем одно из этих неприводимых представлений Δ_1 или Δ_2 группы \mathfrak{R} и построим с его помощью неприводимое представление группы \mathfrak{G} . Выберем сначала функцию $\psi(\mathbf{k}_1)$ таким образом, чтобы она была симметричной или антисимметричной по отношению к m_y (Δ_1 или Δ_2). Затем, используя элементы класса II (не оставляющие \mathbf{k}_1 инвариантным), мы образуем функции с $\mathbf{k} = \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$ и \mathbf{k}_4 . Так как $m_d = 4_z m_y$, а m_y является элементом группы \mathfrak{R} , обе операции m_d и 4_z дают ту же самую функцию. То же можно сказать и про m_x и 2_z , а также про m_d' и 4_z^3 .

Таким образом, мы получим четыре функции от $\psi(\mathbf{k}_1)$ до $\psi(\mathbf{k}_4)$, и так же, как в случае общего представления (25.14), они всегда преобразуются одна в другую и образуют неприводимое представление группы \mathfrak{G} . Более того, это представление полностью определяется представлением Δ_1 или Δ_2 группы \mathfrak{R} , с которого мы начали построение. Эта процедура является совершенно общей для получения неприводимого представления полной пространственной группы \mathfrak{G} из неприводимого представления группы \mathfrak{R} . Матрицы имеют вид

$$\begin{bmatrix} D & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots \\ \cdot & \cdot & D' & \cdot & \\ \cdot & \cdot & \cdot & D'' & \\ \cdot & D''' & \cdot & \cdot & \\ \vdots & & & & \\ \cdot & & & & \end{bmatrix}$$

где D, D', D'' и т. д. — матрицы неприводимого представления \mathfrak{K} . Однако для большинства практических приложений вместо того, чтобы выписывать полное представление, достаточно рассмотреть неприводимые представления группы \mathfrak{K} и полную симметрию функции $E(\mathbf{k})$.

Тем же способом можно получить неприводимые представления группы \mathfrak{G} , связанные с точкой $\Gamma, \mathbf{k} = 0$ (см. фиг. 33, а). В этом случае звезда Γ состоит из одной точки $\mathbf{k} = 0$. Группа \mathfrak{K} , к которой принадлежит Γ , является точечной группой $4mm$, неприводимые представления которой можно взять из приложения Л. Они приведены в табл. 24 и обозначены произвольно символами $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_5$, как это принято в физике твердого тела; эти символы используются также для соответствующих представлений группы \mathfrak{G} .

Аналогичное положение имеет место и для особых точек на границе зоны [точки типа (2) и (3)]. Следует только иметь в виду.

Таблица 24

Неприводимые представления в особых точках

Γ, M	E	2_z	$4_z, i_z^3$	m_y, m_x	$m_d, m_{d'}$
Γ_1, M_1	1	1	1	1	1
Γ_2, M_2	1	1	1	-1	-1
Γ_3, M_3	1	1	-1	1	-1
Γ_4, M_4	1	1	-1	-1	1
Γ_5, M_5	2	-2	0	0	0

X	E	2_z	m_x	m_y
X_1	1	1	1	1
X_2	1	1	-1	-1
X_3	1	-1	1	-1
X_4	1	-1	-1	1

Δ	E	m_y
Σ	E	m_d
Z	E	m_x

Δ_1, Σ_1, Z_1	1	1
Δ_2, Σ_2, Z_2	1	-1

что соответствующие точки на противоположных сторонах зоны нужно рассматривать как точки, относящиеся к одному и тому же вектору \mathbf{k} . Например, группа точки X (см. фиг. 33, *a*) содержит преобразования 2_z и m_x , несмотря на то, что они переводят точку $(\pi/a, 0)$ в точку $(-\pi/a, 0)$. Вследствие этого группа точки X является точечной группой mm , неприводимые представления которой приведены в табл. 24. Подобным образом и для точки M все углы зоны соответствуют одному вектору \mathbf{k} , в качестве которого может быть выбран один из четырех векторов $(\pm \pi/a, \pm \pi/a)$. Группа точки M есть группа $4mm$, та же самая, что и для Γ . Поэтому неприводимые представления для этих двух точек приведены вместе в табл. 24. Точно так же неприводимые представления, соответствующие точкам Σ и Z , приведены вместе с неприводимыми представлениями группы точки Δ .

Расщепления уровней энергии в кристалле

Приведенное точное перечисление неприводимых представлений группы (4) позволяет рассмотреть расщепление уровней энергии и вырождение энергетических полос, к чему мы сейчас и перейдем. Возьмем в качестве приближенных волновых функций гамильтониана (25.11) плоские волны¹⁾ и рассмотрим, в частности, четыре из них

$$\begin{aligned} \exp i \left(\frac{\pi}{a} \right) (x + y), & \quad \exp i \left(\frac{\pi}{a} \right) (x - y), \\ \exp i \left(\frac{\pi}{a} \right) (-x + y), & \quad \exp i \left(\frac{\pi}{a} \right) (-x - y). \end{aligned} \quad (25.15)$$

Всем им соответствует один приведенный вектор \mathbf{k} , в качестве которого можно выбрать произвольно любой из четырех векторов $(\pm \pi/a, \pm \pi/a)$, например $\mathbf{k} = (\pi/a, \pi/a)$. Это означает, что они относятся к точке M зоны Бриллюэна (см. фиг. 33, *a*). Вследствие вращательной симметрии четыре плоские волны (25.15) эквивалентны друг другу и им соответствует одна и та же энергия. Таким образом, в этом приближении мы получаем четыре последовательные полосы, вырожденные в точке M . Однако четыре функции (25.15) образуют представление, которое разбивается на три неприводимых представления, обозначенных в табл. 25 как M_1 , M_4 и M_5 . При учете в (25.11) потенциала $V(\mathbf{r})$ уровень расщепится на два сплитных и один дважды вырожденный уровень. Расположение уровней зависит от $V(\mathbf{r})$, и его можно установить, только проведя конкретные вычисления (см. задачу 25.13), но двукратное вырождение уровня M_5 остается в любом приближении.

¹⁾ Еще лучше использовать ортогональные плоские волны [69]

Таблица 25

Представление, образованное функциями (25.15)

Полное представление	E	2_z	4_z	m_x	m_d
	4	0	0	0	2
Неприводимые составляющие M_1	1	1	1	1	1
M_4	1	1	-1	-1	1
M_5	2	-2	0	0	0

Соотношения совместности

Для любой полосы должны выполняться определенные соотношения совместности между неприводимыми представлениями состояний, расположенных на линиях, характеризующихся точками Δ , Σ и Z , с одной стороны, и неприводимыми представлениями точек пересечения Γ , X и M — с другой (см. фиг. 33, а). Это обусловлено тем, что, например, точка X , будучи сама по себе особой точкой, кроме того, еще расположена на линиях особых точек Δ и Z . Рассмотрим в качестве примера волновую функцию $\psi(\Delta_2; \mathbf{r})$, принадлежащую неприводимому представлению Δ_2 , т. е. меняющую знак при отражении m_y . Тогда в пределах какой-либо одной полосы $\psi(\mathbf{k}; \mathbf{r})$ меняется непрерывно¹⁾ в зависимости от \mathbf{k} , и когда $\mathbf{k} = \Delta$ стремится к X , функция $\psi(\Delta_2; \mathbf{r})$ должна непрерывно переходить в функцию, которая остается нечетной по отношению к m_y , т. е. в функцию, принадлежащую либо представлению X_2 , либо X_3 , поскольку только эти функции нечетны по отношению к m_y , что можно усмотреть из таблицы характеров (см. табл. 24). Все подобного рода соотношения совместности приведены в табл. 26.

Несколько сложнее обстоит дело в случае двумерных представлений Γ_5 и M_5 . Например, в случае Γ_5 мы имеем две вырожденные функции $\psi_1(\Gamma_5; \mathbf{r})$ и $\psi_2(\Gamma_5; \mathbf{r})$, соответствующие $\mathbf{k} = 0$. Когда мы движемся вдоль линии Δ (см. фиг. 33, а), единственными возможными элементами симметрии¹⁾ являются E и m_y , и в пределах этой более ограниченной группы представление Γ_5 приводится к двум $\Delta_1 + \Delta_2$. Таким образом, согласно общим принципам, изложенным в § 6, двукратно вырожденный уровень, соответствующий Γ_5 , при движении в направлении Δ расщепляется на два синглета. То же самое относится и к линии Σ , так что мы получаем вырождение двух полос в одной точке $\mathbf{k} = 0$.

¹⁾ За исключением возможных точек случайного вырождения (см. ниже).

Таблица 26

Соотношения совместности

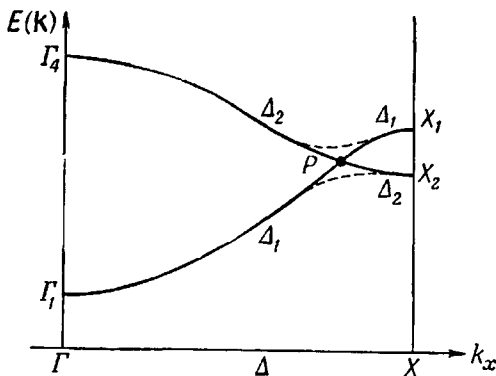
Представление	Совместно с представлениями
Δ_1	$\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_5; X_1, X_4$
Δ_2	$\Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_5; X_2, X_3$
Σ_1	$\Gamma_1, \Gamma_4, \Gamma_5; M_1, M_4, M_5$
Σ_2	$\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_5; M_2, M_3, M_5$
Z_1	$X_1, X_3; M_1, M_3, M_5$
Z_2	$X_2, X_4; M_2, M_4, M_5$

Γ_5 разлагается на $\Delta_1 + \Delta_2$ или $\Sigma_1 + \Sigma_2$.
 M_5 разлагается на $\Sigma_1 + \Sigma_2$ или $Z_1 + Z_2$.

Вырождение

Существуют три различных основных типа вырождения полос. Примерами первого типа, с которыми мы уже сталкивались, являются представления Γ_5 и M_5 . Эти представления двумерны, и поэтому в определенной точке зоны Бриллюэна мы получаем вырождение двух полос. Этот тип вырождения называется *существенным вырождением*, поскольку оно обусловлено свойствами симметрии и не может измениться или оказаться снятым в результате небольших изменений кристаллического потенциала $V(r)$. Остальные два типа вырождения весьма критичны по отношению к потенциалу $V(r)$ в строго определенной точке k , в которой они возникают; поэтому они называются *случайными вырождениями*.

Второй тип вырождения возникает между *неэквивалентными* представлениями, он поясняется на фиг. 34. Предположим, что в результате непосредственных вычислений, исходя из гамильтониана (25.11), мы нашли, что нижним уровням в точках Γ и X соответствуют представления Γ_1, Γ_4 и X_2, X_1 , как показано на фиг. 34.



Фиг. 34. Представления и $E(k)$ в зависимости от положения точки на линии ΓX . В точке P имеет место вырождение двух неэквивалентных представлений Δ_1 и Δ_2 . Пунктирные кривые показывают, как менялось бы $E(k)$, если бы мы двигались из Γ в X , слегка обходя точку P .

Из соотношений совместности (см. табл. 26) мы получим представления на линии Δ между Γ и X . Заметим, что Γ_1 переходит в Δ_1 , которое не может обратиться в X_2 , а должно соединяться с X_1 . Аналогично Γ_1 переходит в Δ_2 , которое соединяется с X_2 . Таким образом, кривая $\Gamma_1\Delta_1X_1$ должна пересекаться с кривой $\Gamma_4\Delta_2X_2$ в некоторой точке P , и мы получаем вырождение двух полос в точке P . Между прочим, важно, чтобы полосы нумеровались строго в соответствии с увеличением их энергии. Таким образом, на фиг. 34 кривая $\Gamma_1\Delta_1P\Delta_2X_2$ относится к первой полосе, а $\Gamma_4\Delta_2P\Delta_1X_1$ — ко второй. Необходимость этого становится ясной, если проследовать от Γ до X по пути, который слегка отклоняется от прямой линии $\Gamma\Delta X$ с тем, чтобы обойти точку P . Изменение энергии в этом случае изображено пунктирными линиями и сопровождается очень резким изменением ϵ_k при прохождении \mathbf{k} вблизи точки P , откуда становится ясно, что Γ_1 и X_2 должны относиться к одной полосе.

Третий тип вырождения возникает между эквивалентными представлениями, в частности в общей точке зоны Бриллюэна, где имеется только один тип представления. Этот тип вырождения может возникать в трехмерных кристаллах, имеющих центр симметрии, но не по всей поверхности \mathbf{k} -пространства, а лишь вдоль некоторых линий вырождения. В задаче 26.8 приводится доказательство этого результата, из которого становится ясным общий подход к решению подобного рода вопросов для любого числа измерений и в любом конкретном случае. В двух измерениях при наличии центра симметрии возможна только точка, а не линия вырождения. В целом вопрос о случайном вырождении исчерпывающим образом рассмотрен Херрингом [68]. Третий тип вырождения практически встречается редко, в то время как первый и второй довольно обычны.

Резюме и литература

Приведено описание различных явлений, связанных с кристаллической симметрией, и, в частности, рассмотрены неприводимые представления пространственных групп, не содержащих винтовых осей и плоскостей скольжения. Трансляционная симметрия волновых функций дает вектор \mathbf{k} , который в общем случае может быть использован для обозначения базисных векторов представлений.

Изменение вектора \mathbf{k} принято рассматривать в ограниченной области \mathbf{k} -пространства, называемой зоной Бриллюэна. В большинстве случаев размерность представлений, относящихся к общему значению вектора \mathbf{k} , равна n , где n — число элементов группы точечной симметрии рассматриваемой структуры. Ситуация становится более сложной, когда векторы \mathbf{k} расположены на осях симметрии, плоскостях симметрии и на границе зоны Бриллюэна.

Указанные выше неприводимые представления использованы для рассмотрения расщеплений и вырождения энергетических уровней [68], относящихся к различным полосам энергии $E(\mathbf{k})$ электрона, движущегося в твердом теле. Подробно рассмотрен случай двумерной квадратной решетки. Аналогичные результаты для простой, граничноцентрированной и объемноцентрированной кубических структур получены в работе [18]. Дальнейшие ссылки на литературу приведены в конце § 26.

Задачи

25.1. Убедиться, что матрица первого порядка (25.5а) действительно осуществляет представление группы \mathcal{G} .

25.2. *Обратная решетка.* Показать, что условие (25.7) определяет векторы обратной решетки (25.6). Указание: показать, что векторы

$$\mathbf{K}_1 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3]}{[\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2] \cdot \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{K}_2 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_1]}{[\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2] \cdot \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{K}_3 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2]}{[\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2] \cdot \mathbf{a}_3},$$

где используются обозначения, принятые в (25.1), удовлетворяют соотношению

$$\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}.$$

Положить $\mathbf{K} = m_1\mathbf{K}_1 + m_2\mathbf{K}_2 + m_3\mathbf{K}_3$ и показать, что m_1, m_2, m_3 — целые числа.

25.3. Проверить, что векторы (25.2) образуют систему основных векторов для граничноцентрированной кубической структуры, и найти совокупность основных векторов для объемноцентрированной и простой кубических структур (см. фиг. 27). Получить соответствующие обратные решетки и зоны Бриллюэна и дать их описание.

25.4. Исходя из (25.3), показать, что \mathbf{k} ограничено точками (25.9). Вычислить плотность точек в \mathbf{k} -пространстве, исходя из (25.9), и объем зоны Бриллюэна. Проверить, что имеется $N_1N_2N_3$ различных представлений, т. е. по одному представлению на элементарную ячейку кристалла. Таким образом, принимая во внимание спиновое вырождение, зона Бриллюэна содержит *два электронных состояния на элементарную ячейку кристалла*. Следует заметить, что при этом имеется в виду элементарная ячейка, т. е. не куб, изображенный на фигуре 27, а, а ячейка, определенная соотношением (25.2). Более того, несущественно, сколько атомов имеется в каждой элементарной ячейке: например, их число равно 1 для объемноцентрированных и граничноцентрированных кубических металлов, равно 2 для гексагональной плотно упакованной металлической решетки, для структур алмаза, олова и висмута и еще больше для более сложных структур, например солей и молекулярных кристаллов.

25.5. Применить идею трансляционной инвариантности для рассмотрения собственных состояний свободно движущейся частицы, не подверженной влиянию каких-либо сил.

25.6. Проверить, преобразуются ли функции $\exp(i\pi x/2a)$, $\exp i(\pi/a)(-3x/2 - 5y/2)$, $\cos(\pi x/2a)$, $\sin(\pi y/a)$, $\exp i(\pi/a)(x + y)$, $\exp i(\pi/a)(x - y)$, $\cos(\pi x/a) \exp(i\pi y/a)$, $\cos(8\pi x/a)$, $\cos \pi/a$ по неприводимым представлениям группы *трансляций* квадратной решетки (сторона квадрата a), и если преобразуются, то каковы их приведенные векторы \mathbf{k} .

25.7. Показать, что блоховская функция (25.56) может быть записана в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

где $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ периодична с периодом решетки. Тем самым показать, что соотношение (25.56) справедливо, вообще говоря, только для трансляций решетки \mathbf{t}_n (25.1), а не для произвольных трансляций \mathbf{t} .

25.8. Энергия $E(\mathbf{k})$ в одной заданной полосе является однозначной функцией \mathbf{k} внутри и на поверхности зоны Бриллюэна гранецентрированной кубической структуры (см. фиг. 29, а), т. е. отсутствует вырождение с другими полосами. Показать, что нормальная компонента $\text{grad}_{\mathbf{k}} E$ равна нулю на всех квадратных гранях зоны, но что на гексагональных гранях она, вообще говоря, равна нулю только на линиях, соединяющих противоположные углы шестиугольника.

25.9. Показать, что

$$\sum_n \exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n = N_1 N_2 N_3 \delta_{\mathbf{k}0},$$

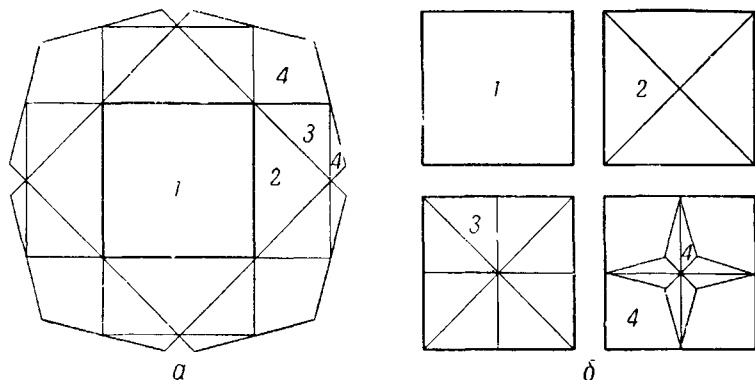
$$\sum_{\mathbf{k}} \exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n = N_1 N_2 N_3 \delta_{\mathbf{k}0},$$

где суммирование производится по всем возможным значениям \mathbf{k} (25.9) в зоне Бриллюэна и где $\delta_{\mathbf{k}0}$ — трехмерный символ Кронекера (A.15), относящийся к каждой из компонент k_x , k_y , k_z вектора \mathbf{k} . Заметим, что эти соотношения являются соотношениями ортогональности (14.8) и (14.18).

25.10. Функция $\varphi = a\psi(\mathbf{k}_1) + b\psi(\mathbf{k}_2)$ относится к некоторому неприводимому представлению пространственной группы \mathcal{G} . Показать, что функции $\psi(\mathbf{k}_1)$ и $\psi(\mathbf{k}_2)$ относятся к тому же самому представлению и, следовательно, могут быть использованы в качестве базисных векторов этого представления. Это другое доказательство соотношения (25.10). Указание: пусть \mathbf{t}_n такая трансляция решетки, что $\exp i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}_n \neq \exp i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{t}_n$. Рассмотреть φ и $\mathbf{t}_n \varphi$ и показать, что

$$a\psi(\mathbf{k}_1) = \frac{[\exp(i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{t}_n) - \mathbf{t}_n] \varphi}{\exp(i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{t}_n) - \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{t}_n)}.$$

25.11. *Модель свободного электрона и обобщенная зонная схема.* Рассмотрим квадратную решетку, но положить при этом потенциал $V(\mathbf{r})$ в (25.11) равным нулю. Собственными функциями энергии будут тогда $\exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})$ с энергией $E(\mathbf{k}') = \hbar^2 (\mathbf{k}')^2 / 2m$. С помощью фиг. 35 представить $E(\mathbf{k}')$ в виде многозначной функции $E(\mathbf{k})$, где \mathbf{k} находится в зоне Бриллюэна, и начертить график



Фиг. 35. Чертеж к задаче 25.11.

a — обобщенная зонная схема в \mathbf{k}' -пространстве, b — та же схема, представленная в виде четырех зон Бриллюэна

$E(\mathbf{k})$ в первых четырех зонах. Замечание: когда волновые функции близки к плоским волнам, во многих случаях удобнее обозначать их с помощью реальных волновых векторов \mathbf{k}' , на которые не наложены ограничения, накладываемые на приведенный волновой вектор \mathbf{k} . Тогда $E(\mathbf{k}')$ является однозначной функцией \mathbf{k}' с разрывами энергии на линиях фиг. 35, a . Последняя называется обобщенной зонной схемой.

25.12. Выписать группу и неприводимые представления границиентрированной кубической решетки, соответствующие \mathbf{k} , в точке X (см. фиг. 29, a).

25.13. Путем непосредственного подбора или используя формулу (14.11) найти линейные комбинации плоских волн (25.15), которые преобразуются соответственно по представлениям M_1 , M_4 и M_5 . Вычислить их энергии в приближении почти свободного электрона, т. е. учитывая $V(\mathbf{r})$ в (25.11) в первом приближении теории возмущений. Замечание: в реальных металлах потенциал $V(\mathbf{r})$ настолько велик, что приводит к возникновению узлов волновых функций вблизи атомных ядер, что может вызвать изменение порядка следования уровней по сравнению с тем, который найден в приближении почти свободного электрона.

25.14. Рассмотреть функции

$$\psi_m = \sum_n \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n),$$

где φ_m ($m = 2, 1, 0, -1, -2$) — атомные $3d$ -функции, а \mathbf{R}_n — положения атомов в трансляционно-центрированном кубическом металле, например в меди. Какие представления пространственной группы образуют функции ψ_m и в какой мере они вырождены в твердом теле? (В свободном атоме все пять функций φ , разумеется, вырождены.)

25.15*. Определить уровни энергии и неприводимые представления, характеризующие все особые точки, для первых двух полос объемноцентрированной кубической решетки, используя приближение почти свободного электрона (см. задачу 25.13, [96, 18]). Сравнить с результатами подробных вычислений для калия [25].

25.16*. Рассмотреть энергию $E(\mathbf{k})$ блоховских функций, образованных из перекрывающихся p -функций в простой кубической решетке, используя метод сильной связи, в котором учитывается влияние только ближайших соседних атомов [96]. Получить неприводимые представления для всех особых точек зоны Бриллюэна, рассмотреть все случаи вырождения и состояния, в которых вырождение (если оно имеется) снимается при использовании более точного приближения [18].

25.17. Проверить соотношения совместности, приведенные в табл. 26.

25.18. Теория возмущений для $E(\mathbf{k})$. Записывая блоховскую функцию $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в том же виде, как в задаче 25.7, показать, что $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению

$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 - \left(\frac{i\hbar^2}{m}\right) \mathbf{k} \cdot \nabla + V(\mathbf{r}) + \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}\right) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Пользуясь этим, рассмотреть, как $E(\mathbf{k})$ может быть исследовано в точке $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \delta\mathbf{k}$ вблизи \mathbf{k}_1 с использованием оператора возмущения P , где

$$P = \left(-\frac{i\hbar^2}{m} \right) \nabla \cdot \delta\mathbf{k} + \left(\frac{\hbar^2}{m} \right) \mathbf{k}_1 \cdot \delta\mathbf{k} + \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) (\delta\mathbf{k})^2.$$

Убедиться, что

$$\begin{aligned} \int u^*(\mathbf{k}_1, n; \mathbf{r}) P u(\mathbf{k}_1, n'; \mathbf{r}) d\mathbf{v} &= \\ &= \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) (\delta\mathbf{k})^2 \delta_{nn'} + \left(\frac{\hbar}{m} \right) \delta\mathbf{k} \cdot \int \psi^*(\mathbf{k}_1, n) (-i\hbar \nabla) \psi(\mathbf{k}_1, n') d\mathbf{v}, \end{aligned}$$

где n и n' относятся к различным полосам $E_n(\mathbf{k})$. Применяя этот метод, показать, что $\text{grad}_{\mathbf{k}} E = 0$ в точке X квадратной решетки

(см. фиг. 33, *a*), и показать, что один из параметров эффективной массы

$$m_{xx} = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_x^2} \quad \text{или} \quad m_{yy} = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_y^2}$$

должен быть мал, если энергетическая щель между соседними зонами мала.

25.19*. Воспользоваться неприводимыми представлениями пространственных групп для описания упругих колебаний решетки некоторых простых кристаллов, например гранецентрированной кубической решетки ([73, 109], см. также § 23 и [71]). Вывести правила отбора для спектра комбинационного рассеяния и показать, что в первом приближении он состоит из отдельных линий, а не из полос [109, 135]. Рассмотреть в этом свете идеи Рамана по этому вопросу (см. [9, 94]).

25.20. Показать, что пространственная группа квадратной решетки не является „прямым произведением“ группы трансляций \mathcal{C} и точечной группы $4mm$ в смысле § 15, и убедиться в том, что теория представлений, изложенная в § 15, в данном случае неприменима.

25.21. Детальное вычисление, проведенное для алюминия (гранецентрированная кубическая решетка), показывает, что неприводимыми представлениями для первой и второй полос являются, по-видимому, следующие: первая полоса — Γ_1, X'_1, W_3 ; вторая полоса — Γ'_{25}, X_1, W_3 [60]. Порядок уровней в точке K не определен, но предположить, что нижний уровень соответствует K_1 (полоса 1) и K_3 (полоса 2). Получить соотношения совместности для этих точек и показать, что должна существовать линия вырождения между второй и третьей полосами в плоскости $k_x = 0$. (Таблицы характеров и обозначения см. в [18]; см. также задачу 26.8.)

§ 26. ДАЛЬНЕЙШИЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ ЗОН БРИЛЛЮЭНА

Во второй половине предыдущего параграфа мы ограничились рассмотрением пространственных групп, которые не содержат винтовых осей и плоскостей скольжения. В этом параграфе мы отбросим это ограничение, а затем перейдем к рассмотрению эффектов, обусловленных инвариантностью относительно обращения времени, и эффектов, обусловленных спин-орбитальной связью. После этого мы применим теорию для качественного описания $E(\mathbf{k})$ вблизи вершины валентной зоны в кристаллах германия и сурьмянистого индия.

Винтовые оси и плоскости скольжения. Слияние полос

В § 25 мы записывали произвольный элемент пространственной группы в виде

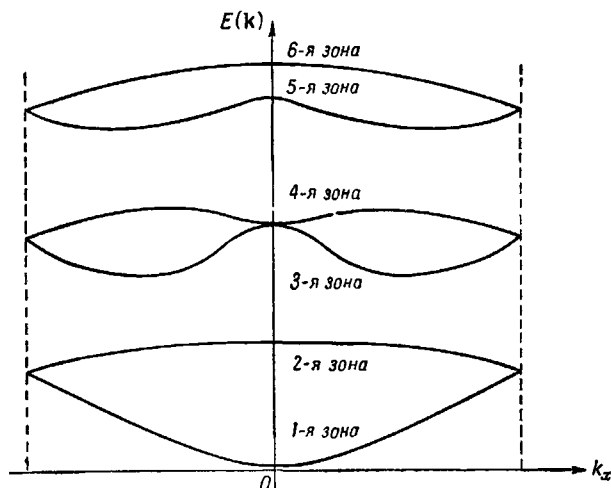
$$\{R|t\}, \quad (26.1)$$

где трансляция t совершается сначала, а затем совершается собственное или несобственное вращение R . Все возможные вращения, которые относятся к свойствам симметрии кристалла, уже рассмотрены в § 16. Трансляции t включают в себя все возможные трансляции решетки t_n (25.1). Когда мы приступали в § 25 к подробному рассмотрению неприводимых представлений, мы ограничились пространственными группами, в которых t всегда является одной из таких трансляций решетки. Однако существует много пространственных групп, в которых это не так, например в пространственной группе решетки алмаза или гексагональной плотно упакованной решетки. Эти пространственные группы содержат *винтовые оси* и *плоскости скольжения*, т. е. элементы симметрии, которые представляют собой вращения или отражения, сочетающиеся с трансляциями на некоторую часть периода решетки; например, винтовая ось второго порядка представляет собой трансляцию на половину периода решетки, скажем на $a_1/2$, и поворот на 180° вокруг оси a_1 . Если применить это преобразование дважды, мы получим полное вращение на угол $360^\circ = 0^\circ$ и смещение на $2 \times a_1/2$. Это сводится к чистой трансляции и означает, что эта трансляция должна быть трансляцией решетки t_n . Это условие ограничивает возможные типы винтовых осей и плоскостей скольжения. Можно также показать, что смещение в случае винтового преобразования параллельно оси вращения, а в случае плоскости скольжения — параллельно плоскости отражения (см. задачу 26.2).

Неприводимые представления пространственных групп более общего типа, содержащих винтовые оси и плоскости скольжения, определяются методами, аналогичными изложенным в § 25. Определение зон Бриллюэна и обратной решетки ничем не отличается от рассмотренного в § 25 случая, если не считать небольшого обобщения рассуждений, относящихся к неприводимым представлениям, которые соответствуют векторам k , не лежащим на поверхности зоны Бриллюэна (см. задачи 26.4 и 26.5). Однако, когда мы переходим к точкам поверхности зоны Бриллюэна, может возникнуть новое явление, называемое *слиянием полос*.

Может оказаться, что некоторым особым точкам, обычно образующим линию на поверхности зоны Бриллюэна или покрывающим часть поверхности зоны, соответствуют только двумерные неприводимые представления. На таких линиях или поверхностях мы всегда имеем вырождение двух полос, и $E(k)$ выглядит примерно так, как

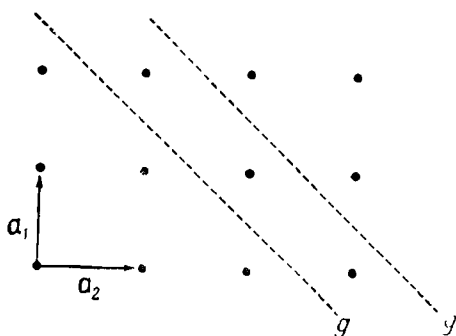
изображено на фиг. 36, где полосы объединяются в пары. На первый взгляд может показаться, что для данного случая удобнее выбрать новую зону Бриллюэна с удвоенным объемом по сравнению с обычной зоной и описывать каждую пару полос на фиг. 36 как одну полосу в новой зоне. Однако Гунд [74] показал, что такое описание приводит к новым неопределенностям и другим неудобствам, и мы не будем рассматривать эту идею в дальнейшем.



Фиг. 36. Зонная энергетическая структура, где происходит слияние полос в пары на поверхности зоны.

Следуя Гунду [74], мы можем установить условие, необходимое для слияния полос. Рассмотрим $1s$ -состояния решетки одинаковых атомов одного элемента с полной симметрией, эквивалентной некоторой пространственной группе \mathcal{G} . Эти состояния будут отстоять на несколько электронвольт от других состояний типа $2s$ или $2p$, но они будут образовывать узкую полосу уровней вследствие перекрытия между соседними атомами [96]. На каждый атом должно приходиться по два $1s$ -состояния с учетом спинового вырождения, и зона Бриллюэна содержит по два состояния на элементарную ячейку кристалла (см. задачу 25.4). Таким образом, чтобы получить слияние двух полос, мы должны иметь по крайней мере две $1s$ -полосы с близкими энергиями, т. е. по крайней мере два атома на одну ячейку. Более того, в § 25 мы видели, что пространственная группа, содержащая только элементы вида $\{R|t_n\}$, дает случайное вырождение полос, а не систематическое слияние их в пары, поскольку каждая таблица характеров, подобная табл. 24, всегда содержит

одномерное тождественное представление. Следовательно, чтобы получить по два атома на единичную ячейку, мы должны обратиться к винтовым осям и плоскостям скольжения. Кроме того, плоскость



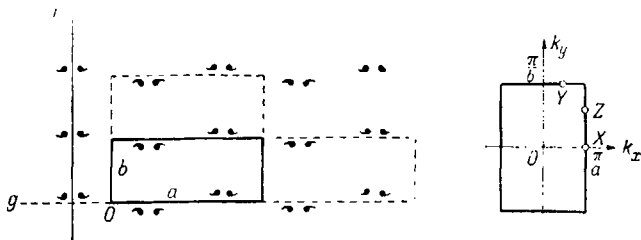
Фиг. 37. Плоскости скольжения g в простой квадратной решетке, где скольжение равно $\frac{1}{2} a_1 - \frac{1}{2} a_2$.

Плоскости скольжения этого типа не приводят к слиянию полос, так как она является элементом симметрии самой трансляционной решетки.

Плоскости скольжения этого типа не приводят к слиянию полос, так как она является элементом симметрии самой трансляционной решетки. Известно, является ли это условие также достаточным, хотя общие рассуждения, связанные с формулой (26.12), а также задача 26.12 дают основание полагать, что это условие может оказаться достаточным.

скольжения не должна являться элементом симметрии основной трансляционной решетки, как это изображено на фиг. 37, так как в противном случае на одну ячейку не может приходиться по два атома. Таким образом, *необходимое условие слияния полос состоит в том, что пространственная группа должна содержать винтовые оси или плоскости скольжения (или то и другое вместе), которые не являются элементами симметрии основной трансляционной решетки.*

Неизвестно, является ли это условие также достаточным, хотя общие рассуждения, связанные с формулой (26.12), а также задача 26.12 дают основание полагать, что это условие может оказаться достаточным.



Фиг. 38. Структура, обладающая двумерной симметрией Pbl [22], где имеется плоскость скольжения g , плоскость зеркального отражения m , центр инверсии O и единичная ячейка $a \times b$.

Здесь не предполагается, что занятые как-то представляют реальные атомы: они использованы лишь для того, чтобы образовать такую структуру, где симметрия была бы видна наиболее отчетливо. В данном случае несущественно, где и сколько расположено атомов, важно лишь, чтобы их расположение имело эту симметрию. В двух измерениях плоскость скольжения и винтовая ось второго порядка эквивалентны. Справа показана зона Бриллюэна для этой пространственной группы.

Рассмотрим теперь некоторую структуру с пространственной группой, поясняемой на фиг. 38, и, прежде чем переходить к подробному обсуждению неприводимых представлений, покажем сначала по

возможности прямым способом, что наличие плоскости скольжения приводит к слиянию полос в точке $X = (\pi/a, 0)$ зоны Бриллюэна. В действительности слияние полос имеет место на всей стороне Z , $k_x = \pi/a$, зоны Бриллюэна, однако это станет очевидным лишь после того, как мы рассмотрим симметрию, связанную с обращением времени. Рассмотрим функцию

$$\psi(x, y) \text{ с } \mathbf{k} = \left(\frac{\pi}{a}, 0\right). \quad (26.2a)$$

Тогда к тому же \mathbf{k} должны относиться и быть вырожденными с ψ следующие функции:

$$g\psi = \psi\left(x + \frac{a}{2}, -y\right), \quad (26.2б)$$

$$\Pi\psi = \psi(-x, -y), \quad (26.2в)$$

$$m\psi = \psi\left(-x - \frac{a}{2}, y\right), \quad (26.2г)$$

где g — трансляция с отражением, Π — инверсия, m — зеркальное отражение, показанные на фиг. 38. Имеем

$$g\psi = \psi\left(x + \frac{a}{2}, -y\right) = m\psi(-x, -y) = m\Pi\psi. \quad (26.3)$$

Теперь легко показать, что все четыре функции (26.2) не могут быть пропорциональны друг другу. Для этого предположим обратное, т. е. что они пропорциональны. Тогда, поскольку $\Pi^2\psi = \psi = m^2\psi$, мы должны иметь

$$\Pi\psi = \alpha\psi, \quad \alpha = \pm 1 \quad \text{и} \quad m\psi = \beta\psi, \quad \beta = \pm 1. \quad (26.4)$$

Учитывая (26.3) и (26.4), получаем

$$g^2\psi = m\Pi m\Pi\psi = \alpha m\Pi m\psi \text{ и т. д.} = \alpha^2\beta^2\psi$$

и, согласно (26.2б),

$$g^2\psi = \psi(x + a, y) = \exp(ik_x a)\psi(x, y) = -\psi. \quad (26.5)$$

Так как $\alpha^2\beta^2$ не может быть равным -1 , мы приходим к противоречию, откуда следует, что функции (26.2) не могут быть пропорциональны друг другу. Следовательно, каждое неприводимое представление, связанное с точкой X зоны Бриллюэна, по крайней мере двумерно, и мы получаем слияние полос.

Неприводимые представления для поверхности точек

Чтобы показать, как можно найти неприводимые представления пространственной группы, содержащей винтовые оси и плоскости скольжения, для точек, лежащих на поверхности зоны Бриллюэна, мы теперь подробно сделаем это для рассмотренной выше точки X

(см. фиг. 38, б). Как и в § 25, сначала найдем группу \mathfrak{R} , к которой принадлежит вектор \mathbf{k} , состоящую из всех элементов пространственной группы \mathfrak{G} , которые оставляют \mathbf{k} инвариантным. В случае рассматриваемой нами точки X она включает в себя всю группу \mathfrak{G} . Заметим, что в § 25 мы исключали из \mathfrak{R} все трансляции \mathbf{t}_n , поскольку их действие на любую функцию $\psi_{\mathbf{k}}$ полностью определялось вектором \mathbf{k} , и в результате этого группа \mathfrak{R} оказывалась обычной точечной группой вращений. Однако здесь этот прием не пригоден, так как после исключения трансляций \mathfrak{R} не будет образовывать группы. Например, элемент g останется, а элемент g^2 , который, согласно (26.5), является трансляцией $\mathbf{t}_1 = (a, 0)$, будет исключен. Поэтому теперь мы будем рассматривать матрицы E' , g' , m' , \mathbf{t}'_n и т. д., которые *представляют* группу \mathfrak{R} в некотором произвольном представлении. При этом все трансляции вида $\mathbf{t}_e = (2na, mb)$ представляются единичной матрицей E' , так как $\mathbf{k} = (\pi/a, 0)$ и $\exp(ik \cdot \mathbf{t}_e) = 1$. Подобно этому все трансляции $[(2n+1)a, mb]$ представляются матрицей $-E'$. Таким путем можно убедиться, что любое представление группы \mathfrak{R} состоит только из восьми следующих различных матриц:

$$\begin{array}{lll}
 E', & \text{представляющей} & \{E | \mathbf{t}_e\}, \\
 g' & \text{„} & \{m_y | \tau + \mathbf{t}_e\}, \\
 \Pi' & \text{„} & \{\Pi | \mathbf{t}_e\}, \\
 m' & \text{„} & \{m_x | \mathbf{t}_e\}, \\
 -E' & \text{„} & \{E | \mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_e\}, \\
 -g' & \text{„} & \{m_y | \tau + \mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_e\}, \\
 -\Pi' & \text{„} & \{\Pi | \mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_e\}, \\
 -m' & \text{„} & \{m_x | \mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_e\}.
 \end{array} \tag{26.6}$$

где \mathbf{t}_1 — трансляция $(a, 0)$, τ — трансляция $(a/2, 0)$. Отражение m_x производится относительно линии, показанной на фиг. 38, а.

Очевидно, эти матрицы сами по себе образуют группу; однако, поскольку наши групповые постулаты (см. § 4) обеспечивают только правила перемножения элементов, а не сложения или вычитания их в то же самое время, мы должны временно рассматривать $-E'$ как элемент, не зависящий от E' , и т. д. Чтобы отметить это, мы будем писать \bar{E}' , \bar{g}' , $\bar{\Pi}'$, \bar{m}' вместо $-E'$, $-g'$, $-\Pi'$, $-m'$. Таблицу умножения группы легко получить из (26.3) и подобных соотношений; например, мы имеем

$$\begin{array}{l}
 (g')^2 = \bar{E}', \quad (g')^3 = \bar{g}', \quad (g')^4 = E' = (\bar{E}')^2, \\
 (m')^2 = (\bar{m}')^2 = E' = (\Pi')^2 = (\bar{\Pi}')^2, \quad m'\Pi' = g' \text{ и т. д.}
 \end{array} \tag{26.7}$$

Непосредственной проверкой можно убедиться, что эта группа изоморфна с точечной группой $4mm$, и это дает нам таблицу характеров 27. Однако в этой таблице характеров по упомянутым выше причинам не может быть учтена связь $\bar{E} = -E'$. В самом деле, некоторые неприводимые представления табл. 27 совершенно несовместимы с этим соотношением, поэтому для наших целей мы оставим

Таблица 27

Таблица характеров для группы (23.6)

E'	\bar{E}'	g', \bar{g}	$\Pi', \bar{\Pi}'$	m', \bar{m}'
1	1	1	1	1
1	1	1	-1	-1
1	1	-1	1	-1
1	1	-1	-1	1
2	-2	0	0	0

только те, которые удовлетворяют соотношению $\chi(\bar{E}') = -\chi(E')$, а именно, одно двумерное представление, а все остальные отбросим. Следует отметить, что это дополнительное требование связано в конечном счете с определенным значением рассматриваемого вектора \mathbf{k} . Таким образом, получаем окончательно табл. 28 характеров группы точки X , указывающую, как и утверждалось, на слияние полос в пары.

Таблица 28

Таблица характеров группы точки X

Неприводимое представление	Характеры				
	$\{E t_e\}$	$\{E t_1 + t_e\}$	$\left\{ \begin{matrix} m_y \tau + t_e \\ m_y \tau + t_1 + t_e \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \Pi t_e \\ \Pi t_1 + t_e \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} m_x t_e \\ m_x t_1 + t_e \end{matrix} \right\}$
X_1	2	-2	0	0	0

Элементы обозначены согласно (26.6).

Симметрия, связанная с обращением времени, без учета спина

В предыдущем рассмотрении принималась во внимание только пространственная часть $\psi(\mathbf{r})$ волновых функций электронов, а спиновые функции u_+ или u_- добавлялись лишь в конце (см., например, задачу 25.4). Такое двукратное спиновое вырождение

соответствует пренебрежению спин-орбитальной связью и другими эффектами, связанными со спином. В этом приближении уравнение Шредингера для $\psi(\mathbf{r})$ является чисто действительным дифференциальным уравнением, и если $\psi(\mathbf{r})$ есть собственная функция, соответствующая энергии E , то, беря комплексно сопряженное от всего уравнения, мы убеждаемся, что $\psi^*(\mathbf{r})$ также должна удовлетворять уравнению с тем же значением энергии E . Преобразование $\psi(\mathbf{r})$ в $\psi^*(\mathbf{r})$ является как раз операцией обращения времени T , уже рассмотренной в § 19, без учета зависимости от спина, и мы на этот раз определим

$$T\psi(x, y, z) = \psi^*(x, y, z). \quad (26.8)$$

Поскольку T не является линейным преобразованием координат в смысле § 2, мы не можем включить его в нашу обычную теоретико-групповую схему. Вместо этого мы сначала установим все неприводимые представления группы и затем проверим, приводит или нет симметрия, связанная с обращением времени, к дополнительному вырождению¹⁾. Если $\psi(\mathbf{r})$ принадлежит неприводимому представлению D , то $T\psi$ преобразуется по представлению D^* , которое состоит из всех комплексно сопряженных матриц представления D . Согласно § 19, имеются три следующих случая:

Следствия симметрии, связанной с обращением времени, без учета спина:

а) D может быть преобразовано к действительной форме — нет дополнительного вырождения.

б) D и D^* неэквивалентны — имеется дополнительное удвоение вырождения, и D и D^* возникают всегда вместе.

в) D и D^* эквивалентны, но не могут быть приведены к действительной форме — имеется дополнительное удвоение вырождения и D всегда возникает дважды.

(26.9)

Вигнер дал критерий (19.22), который показывает, к какому случаю относится данное представление, но этот критерий в таком виде неудобен для применения к представлениям пространственной группы, поскольку для его применения нужно провести суммирование по всем элементам группы. Однако Херринг [67] упростил этот критерий для пространственной группы (6), приведя его к следующей

¹⁾ Из общего рассмотрения, проведенного в § 6, видно, что дополнительный элемент симметрии никогда не может вызвать отщепления имеющегося вырождения и, самое большее, может привести только к новому вырождению.

форме:

$$\sum_{Q_0} \chi(Q_0^2) = \begin{cases} n & \text{— случай (а),} \\ 0 & \text{— случай (б),} \\ -n & \text{— случай (в).} \end{cases} \quad (26.10)$$

Здесь Q_0 — элемент группы \mathcal{G} , который переводит \mathbf{k} в $-\mathbf{k}$, а n — число таких элементов. Поэтому Q_0^2 не меняет \mathbf{k} и является элементом \mathcal{R} — группы вектора \mathbf{k} . Под χ в (26.10) имеется в виду характер Q_0^2 в неприводимом представлении группы \mathcal{R} (а не \mathcal{G}). Кроме того, если пространственная группа содержит инверсию Π и Π является элементом группы \mathcal{R} , то Q_0 являются элементами группы \mathcal{R} ; если Π — элемент группы \mathcal{G} , но не входит в \mathcal{R} , то Q_0 являются элементами $\Pi \times \mathcal{R}$. Этот критерий, следовательно, очень легко применять, если известна таблица характеров группы \mathcal{R} . При этом, очевидно, не нужно проводить явного суммирования по всем элементам, которые представляются одинаковыми матрицами, поскольку мы берем по одному элементу каждого типа. Например, для представления X_1 (см. табл. 28) мы выберем одно значение t_e , скажем $t_e = 0$, и используем следующие восемь элементов Q_0 :

$$\begin{array}{llll} Q_0 = \{E | 0\} & \{E | t_1\} & \{m_y | \tau\} & \{m_y | \tau + t_1\} \\ Q_0^2 = \{E | 0\} & \{E | 2t_1\} & \{E | 3t_1\} & \{E | 0\} \\ \chi(Q_0^2) = 2 & 2 & -2 & -2 \\ Q_0 = \{\Pi | 0\} & \{\Pi | t_1\} & \{m_x | 0\} & \{m_x | t_1\} \\ Q_0^2 = \{E | 0\} & \{E | 0\} & \{E | 0\} & \{E | 0\} \\ \chi(Q_0^2) = 2 & 2 & 2 & 2 \end{array}$$

Получаем $\sum \chi(Q_0^2) = 8$ — представление относится к случаю (а). Итак, критерий дает нам случай (а), и дополнительное вырождение, связанное с симметрией по отношению к обращению времени, отсутствует.

В качестве дальнейшего примера рассмотрим более общую точку Z , $\mathbf{k} = (\pi/a, k_y)$ на фиг. 38. Характеры группы точки Z определяются так же, как и для точки X , и они приведены в табл. 29. В таблице применен также критерий Херринга, и он показывает, что каждое представление относится к случаю (б). Следовательно, симметрия по отношению к обращению времени приводит к дополнительному вырождению, и мы получаем слияние полос по всей стороне $k_x = \pi/a$ зоны Бриллюэна. Это можно показать также с помощью простых общих рассуждений. Пусть $\psi(x, y)$ соответствует вектору $\mathbf{k} = (\pi/a, k_y)$. Беря комплексно сопряженное от

Таблица 29

Таблица характеров группы точки Z

Неприводимое представление	Характеры				
	$\{E 0\}$	$\{E t_1\}$	$\{m_x 6\}$	$\{m_x t_1\}$	$\{E t_n\}$
Z_1	1	-1	1	-1	$\exp ik \cdot t_n$
Z_2	1	-1	-1	1	$\exp ik \cdot t_n$

Приведены только типичные элементы, причем остальные легко получить. Обозначения следуют (26.6).

Критерий обращения времени

$$Q_0 = \Pi \times \mathcal{R} \begin{matrix} \{\Pi|0\} & \{\Pi|t_1\} & \{m_y|\tau\} & \{m_y|\tau+t_1\} \\ \{E|0\} & \{E|t_1\} & \{E|t_1\} & \{E|t_1\} \end{matrix}$$

Заметим, что при образовании Q_0^2 имеем $\{\Pi|t_n\}^2 = \{E|0\}$ для любого t_n , так что достаточно рассмотреть $t_n=0$.

$\sum \chi(Q_0^2) = 0$ как для Z_1 , так и для Z_2 , т. е. оба они относятся к случаю (б) и имеется дополнительное вырождение, связанное с обращением времени.

соотношения (25.56), видим, что

$$T\psi_{\mathbf{k}} = \psi^*(x, y) \text{ соответствует вектору } -\mathbf{k}, \quad (26.11)$$

т. е. в данном случае вектору $(\pi/a, -k_y)$. Вследствие этого $gT\psi$ снова соответствует вектору \mathbf{k} . Предположим теперь, что

$$gT\psi = \alpha\psi \quad (\alpha \text{ -- некоторая константа}). \quad (26.12)$$

Получаем два соотношения

$$gTgT\psi = \psi(x+a, y) = -\psi(x, y),$$

$$gTgT\psi = gT(\alpha\psi) = \alpha^*gT\psi = \alpha^*\alpha\psi.$$

Величина $\alpha^*\alpha$ не может оказаться равной -1 , и мы приходим к противоречию. Следовательно, предположение (26.12) неправильно, и $gT\psi$ и ψ — две независимые функции. Но так как g и T — элементы симметрии, эти две функции должны соответствовать одному значению энергии, и мы получаем слияние полос в точке Z.

Влияние спин-орбитальной связи

До сих пор мы пренебрегали в гамильтониане членами, зависящими от спина, записывая волновые функции в виде

$$\psi = \varphi(\mathbf{r})u_+ \quad \text{и} \quad \varphi(\mathbf{r})u_-, \quad (26.13)$$

и рассматривали операции симметрии как преобразование только пространственных переменных и пространственных волновых функций $\varphi(\mathbf{r})$. Если учесть теперь в гамильтониане \mathcal{H} спин-орбитальную связь (см. § 11), то \mathcal{H} больше не будет инвариантным относительно одних пространственных преобразований, а будет инвариантным только относительно преобразований кристаллической симметрии, которым подвергаются одновременно пространственные и спиновые переменные. Следовательно, группа симметрии \mathfrak{G} остается прежней. Однако, когда мы применяем ее к волновым функциям (26.13), подвергая преобразованию как спиновую, так и пространственную части, то для описания влияния на волновые функции необходимы некоторые новые неприводимые представления. Как подробно рассматривается в § 16 для точечных групп, это связано со специфическим поведением функций u_+ и u_- : вместо того, чтобы не меняться при повороте на 360° , подобно обычной функции $f(\mathbf{r})$, они изменяют знак. Рассмотрим точку $\Gamma(\mathbf{k} = 0)$ зоны Бриллюэна квадратной решетки (см. фиг. 33, а). Новые неприводимые спиновые представления группы точки Γ приведены в табл. 30, составленной Костером [85], который получил их методом, изложенным в § 16. В этой таблице элемент $\bar{2}_z$ и т. д. обозначает вращение на 180° вокруг оси z с последующим изменением знака, соответствующим дополнительному вращению на 360° .

Теперь мы можем определить те дополнительные расщепления, к которым приводит спин-орбитальная связь. Предположим, что в отсутствие спин-орбитальной связи мы имеем некоторый уровень

Таблица 30

Спиновые представления группы точки Γ для простой квадратной решетки (фиг. 33, а)

Неприводимое представление	Характеры						
	E	\bar{E}	2_z $\bar{2}_z$	4_z $\bar{4}_z$	$\bar{4}_z$ $\bar{4}_z^3$	m_x, \bar{m}_x m_y, \bar{m}_y	m_d, \bar{m}_d $m_{d'}, \bar{m}_{d'}$
Γ_6	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0
Γ_7	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0

Обращение времени. Каждое представление относится к случаю (в), указанному в (26.15), поэтому обращение времени не приводит к дополнительному вырождению.
Связь с обычными представлениями (табл. 24):

$$\begin{aligned} \Gamma_1 \times D^{(1/2)} &= \Gamma_6, & \Gamma_2 \times D^{(1/2)} &= \Gamma_6, \\ \Gamma_1 \times D^{(1/2)} &= \Gamma_7, & \Gamma_4 \times D^{(1/2)} &= \Gamma_7, \\ \Gamma &\times D^{(1/2)} &= \Gamma_6 + \Gamma_7 \end{aligned}$$

Здесь $D^{(1/2)}$ — представление, порождаемое спиновыми функциями u_+ , u_- , т. е. в настоящем случае Γ_6 .

энергии и соответствующие ему орбитальные волновые функции $\varphi(\mathbf{r})$, преобразующиеся по одному из представлений Γ_i , приведенных в табл. 24, где i пробегает значение от 1 до 5. Тогда полные волновые функции (26.13) преобразуются по представлению

$$\Gamma_i \times D^{(1/2)}, \quad (26.14)$$

где обозначение $D^{(1/2)}$ используется в символическом смысле для представления, по которому преобразуются функции u_+ , u_- в той группе симметрии, которую мы рассматриваем. Обычное применение характеристик группы (см. § 16) показывает, что в данном случае $D^{(1/2)}$ сводится к Γ_6 и что произведение (26.14) разлагается на неприводимые составляющие, как показано в табл. 30. Мы видим, что только в случае Γ_5 исходное четырехкратное вырождение (двойное орбитальное и двойное спиновое вырождение) расщепляется благодаря спин-орбитальной связи на два дублетных уровня.

Когда волновые функции содержат спиновые переменные, симметрия, связанная с обращением времени, принимает более сложную форму (19.5а) и (19.5б). Мы снова имеем три случая (а), (б) и (в), но физические следствия уже другие. Пусть система волновых функций ψ , содержащих спиновые переменные, преобразуется по неприводимому представлению D . Тогда мы имеем (см. § 19)

Следствия симметрии, связанной с обращением времени, с учетом спина:

а) D может быть преобразовано к действительной форме — имеется дополнительное вырождение и D всегда возникает дважды.

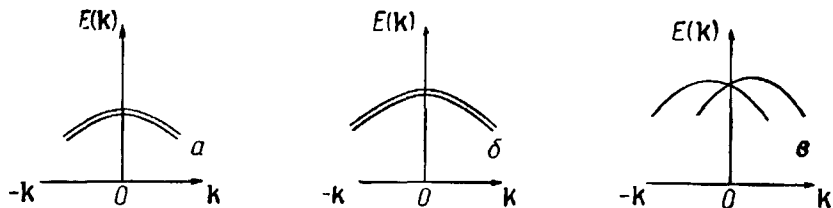
б) D и D^* неэквивалентны — имеется дополнительное удвоенное вырождения и D и D^* возникают всегда вместе.

в) D и D^* эквивалентны, но не могут быть приведены к действительной форме — никакого дополнительного вырождения нет.

(26.15)

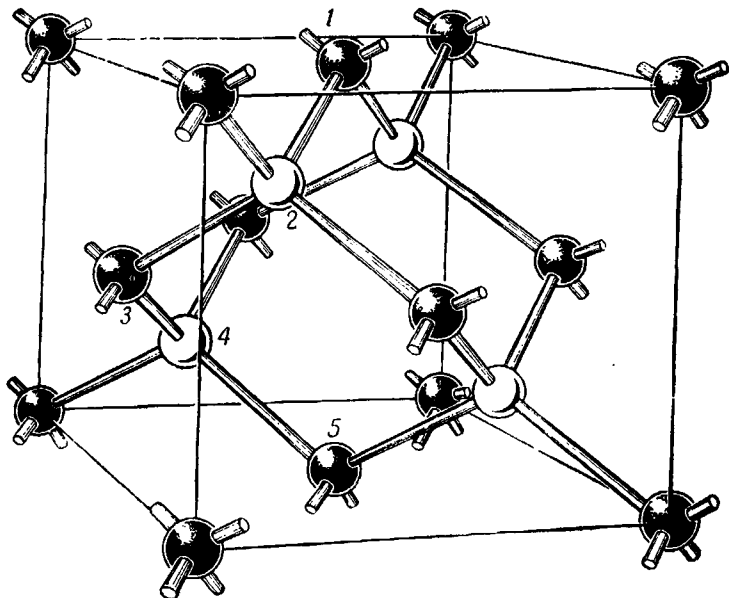
Отметим обращение следствий в случаях (а) и (в) по сравнению с „бесспиновой“ ситуацией (26.9). Критерий Херринга (26.10) применяется точно так же, как и раньше, поскольку он является математическим свойством групповых представлений независимо от каких-либо его приложений в квантовой механике.

Эта методика в принципе применима непосредственно к определению расщепления, обусловленного спин-орбитальной связью, в данной структуре полос $E(\mathbf{k})$. Ситуация для общей точки \mathbf{k} зоны Бриллюэна исчерпывается случаями, изображенными на фиг. 39.



Фиг. 39. Симметрия $E(k)$ в произвольном направлении относительно начала координат.

a — в отсутствие спин-орбитальной связи и безотносительно к тому, имеется или нет центр инверсии. Двойная линия указывает на двукратное спиновое вырождение, и $E(-k) = E(k)$. *б* — при наличии спин-орбитальной связи и центра инверсии. Имеется двукратное вырождение при каждом k , и $E(-k) = E(k)$. *в* — при наличии спин-орбитальной связи и в отсутствие центра инверсии. Нет никакого вырождения при произвольном k , но $E(-k) = E(k)$. Последнее означает двукратное кramerсовское вырождение (см. § 19). Эти результаты можно получить из (26.9), (26.10) и (26.15) или непосредственным путем (см. задачу 26.6).



Фиг. 40. Структура сурьмянистого индия и германия.

Широкие линии обозначают ковалентные связи. Белые и черные шары соответствуют атомам двух типов в сурьмянистом индии. В кристалле германия как белые, так и черные шары соответствуют атомам германия. Атомы с номерами от 1 до 5 образуют спираль, указывающую на винтовую ось четвертого порядка в германии.

Структура полос для сурьмянистого индия и германия

Структура кристалла сурьмянистого индия показана на фиг. 40. Каждый атом сурьмы стремится отдать свой электрон индию, и, таким образом, имеется тенденция к образованию ионов In^- и Sb^+ . Каждый из них имеет по четыре валентных электрона, подобно углероду, поэтому, подобно углероду, они образуют четыре направленные ковалентные связи в тетраэдрических направлениях, как изображено на фиг. 40. (Относительно ковалентных связей углерода см. § 22 и фиг. 16.) Следовательно, можно ожидать, что электронные волновые функции $\psi_{\mathbf{k}}$ образуются из направленных валентных орбит типа (22.7), и на этой основе может быть проведен детальный расчет структуры полос $E(\mathbf{k})$ [55]. Однако мы ограничимся качественным рассмотрением структуры полосы в точке $\mathbf{k} = 0$. Для наших целей нам более удобно принять, что направленные валентные орбиты представляются линейными комбинациями атомных орбит:

$$\begin{aligned} \varphi_s & \text{ — функцией } 5s \text{ атома,} \\ \varphi_x, \varphi_y, \varphi_z & \text{ — функциями } 5p_x, 5p_y, 5p_z \text{ атома.} \end{aligned} \quad (26.16)$$

и использовать атомные орбиты вместо направленных. Из них мы можем образовать блоховские функции с $\mathbf{k} = 0$:

$$\begin{aligned} \psi_{s, \mathbf{k}=0}(\mathbf{r}) &= \sum_m \varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m), \\ \psi_{x, \mathbf{k}=0}(\mathbf{r}) &= \sum_m \varphi_x(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m), \\ \psi_{y, \mathbf{k}=0}(\mathbf{r}) &= \sum_m \varphi_y(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m), \\ \psi_{z, \mathbf{k}=0}(\mathbf{r}) &= \sum_m \varphi_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m), \end{aligned} \quad (26.17)$$

где суммирование производится по всем атомам \mathbf{r}_m . Чтобы не усложнять обозначений, мы не указываем явно, что атомные орбиты (26.16) в действительности немного различаются для двух типов атомов.

Как видно из фиг. 40, кристаллическая структура обладает гра-нецентрированной кубической трансляционной симметрией, и ей соответствует зона Бриллюэна, показанная на фиг. 29, *a*. Поскольку данная структура образована атомами двух типов, ее вращательная симметрия представляется не полной „кубической“ точечной группой, а „тетраэдрической“ точечной группой $\bar{4}3m$. При наличии атомов двух типов нет ни винтовых осей, ни плоскостей скольжения. Точку $\mathbf{k} = 0$ зоны Бриллюэна мы обозначим буквой Γ , и группа точки Γ , очевидно, состоит из полной пространственной группы. Ее характеры приведены в табл. 31 [37], где каждая трансляция представляется единичной матрицей, так как $\mathbf{k} = 0$ (25.5а). Легко выписать трансформационные свойства функций $\psi_s, \psi_x, \psi_y, \psi_z$ (26.17). Поскольку

Таблица 31

Группа точки Γ для решетки сурьмянистого индия

Неприводимые представления	Характеры					
	Обычные неприводимые представления					
	E	2_x	3	$\bar{4}_x$	m_d	
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	2	2	-1	0	0	0
Γ_4	3	-1	0	-1	1	1
Γ_5	3	-1	0	1	-1	-1

	Спинорные неприводимые представления							
	E	\bar{E}	$2_x, \bar{2}_x$	3	$\bar{3}$	4_x	$\bar{4}_x$	m_d, \bar{m}_d
Γ_6	2	-2	0	1	-1	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
Γ_7	2	-2	0	1	-1	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
Γ_8	4	-4	0	-1	1	0	0	0

Связь обычных и спинорных представлений

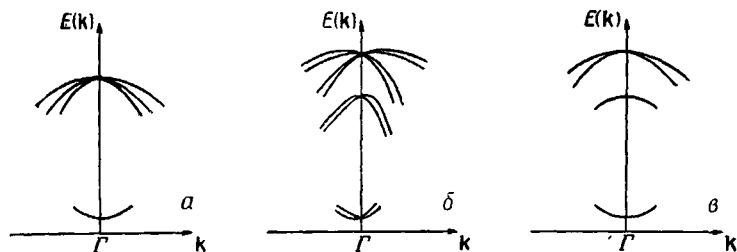
$$\begin{array}{l} \Gamma_i : \Gamma_1 \quad \Gamma_2 \quad \Gamma_3 \quad \Gamma_4 \quad \Gamma_5 \\ \Gamma_i \times D^{(1/2)} : \Gamma_6 \quad \Gamma_7 \quad \Gamma_8 \quad \Gamma_7 + \Gamma_8 \quad \Gamma_6 + \Gamma_8 \end{array}$$

в результате вращения каждый атом переходит в себе подобный и поскольку все атомы входят в (26.17) с одинаковыми коэффициентами ($\mathbf{k} = 0$), нам нужно рассмотреть только преобразования функций одного атома. Непосредственной проверкой можно убедиться, что ψ_s преобразуется по представлению Γ_1 , а ψ_x, ψ_y, ψ_z — по Γ_4 . Это дает синглетный и триплетный уровни в точке $\mathbf{k} = 0$ (фиг. 41, а).

Экспериментальные данные и подробные вычисления показывают, что уровни Γ_1 и Γ_4 являются соответственно наименьшим и наивысшим из всех занятых валентных полос, что становится понятным из следующих соображений. При рассмотрении кристаллических решеток мы уже пришли к заключению, что блоховские функции $\psi_{\mathbf{k}}$ образуются, насколько это возможно, из направленных валентных орбит типа (22.7). Это дает в среднем наименьшую энергию. Однако мы видели, что при $\mathbf{k} = 0$ требования симметрии не допускают смешивания ψ_s с ψ_x, ψ_y, ψ_z , и уровни приближаются к атомным, т. е. s -уровень оказывается наименьшим, а трехкратно вырожденный p -уровень — наивысшим.

Теперь примем во внимание спин-орбитальную связь. С учетом спинового вырождения уровень Γ_4 шестикратно вырожден и расщеп-

ляется на дублет (Γ_7) и квадруплет (Γ_8) (см. табл. 31), как легко показать методом, описанным в связи с табл. 30. Это совершенно аналогично расщеплению атомного p -уровня на дублет $j=1/2$ и квадруплет $j=3/2$. Порядок величины расщепления такой же, как и в атоме, так как энергия спин-орбитальной связи (11.8) пропорциональна скорости электрона, которая велика только в том случае, если его потенциальная энергия мала вблизи ядра. В данном случае потенциал очень мало отличается от атомного. Предполагают, что в сурьмянистом индии расщепление составляет около 0,9 эв. Так как кристаллическая структура не имеет центра инверсии, то поведение $E(\mathbf{k})$ в общей точке \mathbf{k} должно соответствовать фиг. 39, и



Фиг. 41. Энергия в окрестности точки Γ в кристаллах сурьмянистого индия и германия.

a — без спин-орбитальной связи как в InSb , так и в Ge ; каждая полоса двукратно вырождена по спину. b — расщепление вершины валентной зоны, обусловленное спин-орбитальной связью в InSb . c — расщепление, обусловленное спин-орбитальной связью в Ge ; каждая полоса двукратно вырождена. Величина расщепления на фигуре преувеличена.

поэтому характер изменения $E(\mathbf{k})$ при отклонении от точки Γ в произвольном направлении должен соответствовать фиг. 41, б.

В заключение рассмотрим случай германия. Здесь два типа атомов, изображенные на фиг. 40, идентичны, так что кристаллическая структура имеет дополнительные элементы симметрии, включающие винтовые оси и центр симметрии. Тип расщепления в точке $\mathbf{k}=0$ можно просто определить двумя способами. Группа точки Γ снова состоит из всей пространственной группы, но так как $\mathbf{k}=0$, трансляционные компоненты всех элементов, включая и винтовые преобразования, не оказывают влияния, и группа точки Γ сводится к „кубической“ точечной группе $m\bar{3}m$. Можно составить таблицу характеров (см. приложение М и [85]), и оказывается, что расщепление в точке $\mathbf{k}=0$ качественно такое же, как и у сурьмянистого индия. С другой стороны, в этом можно убедиться, если заметить, что расщепление в менее симметричном кристалле сурьмянистого индия такое же, как и в более симметричном свободном атоме с полной вращательной симметрией. Но дополнительная симметрия может при-

вести только к добавочному вырождению. Поэтому в рассматриваемом случае любая промежуточная симметрия, такая, как у решетки германия, должна приводить к тому же расщеплению, что и в двух крайних случаях. Спин-орбитальное расщепление в германии составляет 0,29 эв. В то же время в общей точке зоны Бриллюэна инверсионная симметрия германия приводит к вырождению между некоторыми из спиновых полос в соответствии с фиг. 39, так что $E(\mathbf{k})$ выглядит подобно фиг. 41, в. Пользуясь теорией возмущений, описанной в задаче 25.18, можно провести более подробное вычисление формы $E(\mathbf{k})$ и показать, что три ветви $E(\mathbf{k})$ в вершине валентной зоны соответствуют тому, что „дырки“ могут иметь три различные массы. Подробности такого рода вычислений и сравнение их с экспериментом читатель может найти в работе [81] и в литературе, приведенной в этой работе.

Резюме

В этом параграфе мы рассмотрели сначала неприводимые представления сложных пространственных групп \mathcal{G} , содержащих винтовые оси и плоскости скольжения. В любой внутренней точке зоны Бриллюэна метод отыскания неприводимых представлений по существу такой же, как описанный в § 25 для простых пространственных групп, что может быть подробно показано (см. задачу 26.5). Для точек, лежащих на поверхности зоны, мы всегда можем выбрать один вектор \mathbf{k} из звезды \mathbf{k} (все \mathbf{k}_i , преобразующиеся друг в друга при преобразованиях \mathcal{G}) и установить группу \mathcal{R} (группа точки \mathbf{k}), состоящую из всех элементов \mathcal{G} , которые оставляют \mathbf{k} инвариантным. В любом представлении многие трансляции будут представляться единичными матрицами, так как \mathbf{k} лежит на поверхности зоны Бриллюэна. Мы объединяем все эти элементы, а также другие совокупности элементов, которые представляются той же матрицей, в группу \mathcal{R} . Это дает нам значительно более простую группу, обычно представляющую собой точечную группу, если \mathbf{k} обладает высокой симметрией, или одномерную пространственную группу для более общих точек, таблицы характеров которых можно легко составить или найти в справочнике. Отдельное неприводимое представление группы \mathcal{G} может быть тогда получено путем выбора нескольких совокупностей функций, число которых равно числу различных \mathbf{k}_i в звезде точки \mathbf{k} , причем каждая совокупность относится к одному из \mathbf{k}_i и преобразуется по неприводимому представлению группы \mathcal{R}_i .

Показано, что винтовые оси и плоскости скольжения в общем приводят к вырождению между полосами на поверхности зоны Бриллюэна, которое называется слиянием полос.

При наличии спин-орбитальной связи для отыскания неприводимых представлений применяется тот же метод. Отличие состоит лишь

в том, что мы должны при этом использовать двузначные спиновые представления. В любом случае мы всегда имеем дополнительную симметрию, связанную с обращением времени, которая может привести к дополнительному вырождению. Это можно установить с помощью простого критерия (26.9), (26.10) и (26.15). Изложенная теория применена для рассмотрения структуры полос кристаллов сурьмянистого индия и германия в вершине валентной зоны.

Литература

Неприводимые представления простых пространственных групп были получены Букертом, Смолуховским и Вигнером [18], следуя математической теории Зейтца [126]. Этот метод был обобщен Херрингом [70] на пространственные группы с винтовыми осями и плоскостями скольжения и Эллиоттом [42], рассмотревшим спиновые представления и спин-орбитальные расщепления [42]. Херринг [67, 68] рассмотрел следствия, связанные с симметрией по отношению к обращению времени, и возникновение случайного вырождения. Систематическое изложение всего вопроса в целом вместе с общим обзором и большой библиографией дано в книге Костера [85]. В работах [6, 141] свойства симметрии применены к функциям определенного типа, которые использовались для детальных вычислений $E(\mathbf{k})$. В работе [66] приведены таблицы неприводимых представлений пространственных групп, полученных до 1957 г.¹⁾

Задачи

26.1. Пространственная группа содержит элемент чисто трансляционной симметрии t . Показать, что элемент t должен иметь вид смещения решетки t_n (25.1). Указание: рассмотреть случаи, когда $t = \frac{1}{2} \mathbf{a}_1$ или $\frac{1}{3} \mathbf{a}_1$.

26.2*. Получить различные типы винтовых осей и плоскостей скольжения, которые возможны в пространственных группах. В частности, почему трансляционная часть винтового преобразования всегда выбирается параллельной оси вращения [125, 150]?

26.3. Сделать модель кристалла алмаза или германия и описать все элементы симметрии ее пространственной группы (см. фиг. 40, а также [82, 70]).

26.4. *Общая точка зоны.* Проверить детально, что рассмотрение, проведенное в § 25 для неприводимых представлений, связанных с общим вектором \mathbf{k} зоны Бриллюэна, после небольшой модификации может быть применено к пространственным группам, содержащим винтовые оси и плоскости скольжения (см. также задачу 26.5).

¹⁾ См. также [176]. — *Прим. ред.*

26.5. *Неприводимые представления для внутренних точек.* Пусть пространственная группа \mathcal{G} содержит винтовые преобразования и скользящие отражения, а \mathbf{k} — внутренняя точка зоны Бриллюэна. \mathcal{R} , группа точки \mathbf{k} , имеет элементы $\{R_{\mathbf{k}}|\mathbf{t}\}$, где трансляция \mathbf{t} может и не быть трансляцией решетки в случае винтовых преобразований и скользящих отражений. Показать, что вращения $\{R_{\mathbf{k}}|\dot{0}\}$ образуют точечную группу $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$. Пусть матрицы $D(R_{\mathbf{k}})$ осуществляют неприводимое представление группы $\mathcal{F}_{\mathbf{k}}$. Показать, что тогда матрицы $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t})D(R_{\mathbf{k}})$ осуществляют неприводимое представление группы \mathcal{R} . Показать, как с помощью последнего можно затем построить неприводимое представление группы \mathcal{G} .

26.6. Если пренебречь влиянием спина, то симметрия, связанная с обращением времени, не приводит (приводит) к дополнительному вырождению в общей точке зоны Бриллюэна, когда пространственная группа содержит (не содержит) центр инверсии Π . Показать это, применяя критерий (26.10), а также с помощью общих рассуждений, рассматривая функции ψ и $\Pi T\psi$. Исходя из этого, показать, что для обоих типов пространственных групп $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$.

26.7. Показать, что, когда пространственная группа содержит инверсию Π и спин не учитывается, орбитальные волновые функции $\psi_{\mathbf{x}}(\mathbf{r})$ всегда можно выбрать таким образом, что они будут обладать свойством $\Pi T\psi_{\mathbf{x}} = \psi_{\mathbf{x}}$.

26.8. *Случайное вырождение.* Пусть данный кристалл содержит центр инверсии. Показать, что две зоны не могут быть случайно вырождены на всей поверхности общих точек зоны Бриллюэна, но что случайное вырождение может возникнуть на кривой, проходящей через зону Бриллюэна. (Заметим, что мы исключаем из рассмотрения все особые точки \mathbf{k} .) Указания: 1) Сделать предположение, что вырождение возникает в некоторой точке \mathbf{k} . Используя задачу 25.18, получить секулярное уравнение

$$\begin{vmatrix} A - E & C \\ C^* & B - E \end{vmatrix} = 0$$

для энергии E в соседней точке $\mathbf{k} + \delta\mathbf{k}$. 2) Используя задачу 26.7, показать, что C может быть сделано действительным. 3) Так же как были получены соотношения (22.16), показать, что условия существования вырождения имеют вид $A - B = 0$ и $C = 0$ для точки $\mathbf{k} + \delta\mathbf{k}$ и что эти два условия определяют направление вектора $\delta\mathbf{k}$.

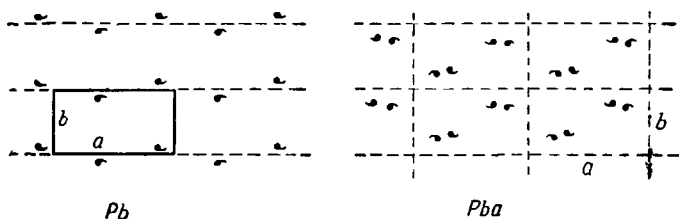
26.9. Выписать представления полной пространственной группы Pbl , полученной из представлений Z_1 и Z_2 табл. 29, и убедиться непосредственной проверкой, что они относятся к случаю (б), в согласии с результатами, получаемыми с помощью критерия Херринга.

26.10. Выписать неприводимое представление двумерной пространственной группы Pb (фиг. 42), связанное с $\mathbf{k} = (\pi/a, k_y)$.

Показать прямым способом, что оно относится к случаю (в) и проверить это с помощью критерия (26.10).

26.11. Провести полное рассмотрение слияния полос в случае двумерной пространственной группы Pba (фиг. 42).

26.12. Показать, что винтовая ось второго порядка, перпендикулярная к грани зоны Бриллюэна (в трех измерениях), приводит к двукратному вырождению, на всей поверхности грани: 1) прямым способом и 2) пользуясь критерием Херринга (26.10). Это единственный случай, когда слияние полос может возникать на всей поверхности зоны Бриллюэна; во всех остальных случаях оно возникает лишь на линии, лежащей на поверхности зоны.



Фиг. 42. Структуры, изображающие двумерные пространственные группы Pb и Pba с размером ячейки $a \times b$. Пунктирные линии обозначают плоскости скольжения.

26.13. Получить все неприводимые спинорные представления пространственной группы, изображенной на фиг. 38. Не приведет ли спин-орбитальная связь к разъединению полос?

26.14*. Получить на основе простой модели картину зонной структуры графита и высказать качественные соображения о том, следует ли ожидать дополнительного расщепления при переходе к более точному приближению и при учете спин-орбитальной связи (см. [100] и ссылки на литературу в этой работе).

26.15*. Написать обзор по применению метода возмущений, изложенного в задаче 25.18 ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -метод), в теоретической физике твердого тела для вычисления зонных структур, эффективных масс, вырождений и величин общего характера, например $\langle \mathbf{v} \rangle = \hbar^{-1} \text{grad}_{\mathbf{k}} E$ [81, 30, 68].

26.16*. Рассмотреть, как влияет симметрия кристалла на теплопроводность при низких температурах [71].

26.17*. Рассмотреть применение теории групп для определения числа возбужденных линий в спектре поглощения изолятора. Применима ли эта теория к окиси меди [82, 104, 54]?

26.18. Структура висмута имеет симметрию точечной группы $\bar{3}m$ и ромбоэдрическую трансляционную симметрию, где на одну ячейку

приходится два атома, расположенных в точках $(0, 0, 0)$ и (u, u, u) , причем величина u не имеет отношения к размерам ячейки. Описать зону Бриллюэна (см. [96], фиг. 69, но не фиг. 70). Из экспериментов найдено, что нижний край зоны проводимости может быть представлен тремя вырожденными эллипсоидами:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_0} (\alpha_1 k_x^2 + \alpha_2 k_y^2 + \alpha_3 k_z^2 + 2\alpha_4 k_y k_z),$$

где все остальные коэффициенты равны нулю. Здесь оси x и z направлены вдоль диадной и триадной осей, а k_x, k_y, k_z — координаты вектора \mathbf{k} относительно неизвестного центра эллипсоида. Исходя из формы $E(\mathbf{k})$, определить, где в зоне Бриллюэна могут лежать эти центры, и рассмотреть, вытекает ли из требований симметрии существование трех или множества, кратного трем, таких эллипсоидов.

26.19. Рентгеновский луч с волновым вектором \mathbf{k}_1 падает на кристалл, и направление дифрагировавшего луча задается вектором \mathbf{k}_2 , где $|\mathbf{k}_2| = |\mathbf{k}_1|$. Показать, что амплитуда дифрагировавшего луча пропорциональна интегралу

$$\int \rho(\mathbf{r}) \exp i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} d\mathbf{v},$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — электронная плотность в кристалле, а интегрирование распространяется по всему объему кристалла. Основываясь на этом, показать, что интенсивность дифрагировавшего луча отлична от нуля только тогда, когда $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = \mathbf{K}_m$, где \mathbf{K}_m — вектор обратной решетки. По этой причине фотография рентгеновской дифракции представляет собой ряд пятен, которым можно поставить в соответствие совокупность целых чисел (m_1, m_2, m_3) , входящих в (25.6). Показать, что если кристалл имеет винтовую ось второго порядка, параллельную вектору \mathbf{K}_1 , то интенсивность пятна $(m_1, 0, 0)$ равна нулю, если m_1 — нечетное целое число. Это явление называется экстинкцией. Какую экстинкцию можно ожидать в кубическом кристалле, содержащем плоскость скольжения, перпендикулярную к \mathbf{K}_1 , с направлением скольжения, параллельным \mathbf{K}_2 ? Пользуясь этим формализмом, получить также соотношение Брэгга $2d \sin \theta = n\lambda$ [82].

§ 27. ТЕНЗОРНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Введение

В анизотропных средах, подобных кристаллам, различные свойства вещества должны изображаться тензорами. Например, закон Ома принимает вид

$$J = \sigma \cdot \mathcal{E},$$

где проводимость материала представляет собой тензор второго ранга σ с компонентами

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}.$$

В материале, не обладающем свойствами симметрии, например в триклинном кристалле, все эти компоненты произвольны (за исключением физического требования $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$). Но когда мы переходим к противоположному крайнему случаю кубического кристалла, симметрия относительно поворотных осей второго и четвертого порядка x , y и z налагает требования¹⁾

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma, \\ \sigma_{ij} &= 0 \quad \text{при } i \neq j. \end{aligned}$$

Таким образом, тензор проводимости приводится к виду

$$\begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{bmatrix},$$

где отличны от нуля три компонента, из которых только одна линейно независима.

Подобно этому многие свойства материалов описываются различными тензорами разного ранга, например модуль упругости, упругие постоянные третьего порядка, магнитосопротивления, пьезоэлектрические постоянные, магнитострикционные постоянные и т. д. Задача заключается в том, чтобы определить, какую форму должны иметь эти тензоры для кристаллов, относящихся к 32 различным классам, описанным в § 16. В частности, необходимо знать, какие из компонент равны нулю и каковы соотношения между не равными нулю компонентами. Для рассмотрения этой задачи применялись весьма разнообразные методы, использующие теорию групп. Практически, по всей вероятности, лучше всего использовать некоторую комбинацию этих методов, которая выбирается в зависимости от рода задачи, например от того, нужно ли рассмотреть какую-то конкретную точечную группу или различные связанные между собой группы, нужно ли рассматривать тензор высокого ранга *ab initio*

¹⁾ Это можно доказать, например, следующим образом. Предположим, что мы приложили поле $\mathcal{E} = (\mathcal{E}, 0, 0)$ вдоль оси x . Компонента тока вдоль оси y равна $\sigma_{yx}\mathcal{E}$. Если мы приложим такое же поле в обратном направлении, т. е. $\mathcal{E} = (-\mathcal{E}, 0, 0)$, в силу симметрии второго порядка относительно оси y эта компонента должна оставаться неизменной. Следовательно, $\sigma_{yx}\mathcal{E} = -\sigma_{yx}\mathcal{E}$ и $\sigma_{yx} = 0$.

или же можно воспользоваться имеющимися результатами для тензоров более низкого ранга, нужно ли знать весь тензор или только число независимых констант, через которые выражаются все его компоненты. Исчерпывающее изложение всех этих вопросов дать невозможно, но мы постараемся пояснить по возможности большую часть идей, рассмотрев подробно конкретный пример, а именно упругие постоянные кристалла с группой симметрии $4\bar{2}2$.

Деформации, напряжения и упругие постоянные

Малые деформации являются мерой локальных изменений формы кристалла. Пусть \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} — единичные векторы вдоль осей x , y и z , а

$$\boldsymbol{\rho} = u\mathbf{i} + v\mathbf{j} + w\mathbf{k} \quad (27.1)$$

представляет смещение произвольной точки \mathbf{r} от ее недеформированного положения. Тогда деформация в этой точке задается шестью компонентами

$$\begin{aligned} e_{xx} &= \frac{\partial u}{\partial x}, & e_{yy} &= \frac{\partial v}{\partial y}, & e_{zz} &= \frac{\partial w}{\partial z}, \\ e_{xy} &= e_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right), & e_{yz} &= e_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right), & (27.2) \\ e_{xz} &= e_{zx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right). \end{aligned}$$

При определении компонент e_{xy} , e_{yz} , e_{zx} многие авторы опускают множитель $1/2$. Мы отсылаем читателя к книге Киттеля [82], где дается наглядное физическое толкование компонент деформации, которое воспринимается легче, чем формальное определение (27.2)

Напряжения в теле являются теми силами, которые стремятся его деформировать. Рассмотрим квадратную поверхность единичной площади, перпендикулярную к оси x , и пусть

$$\mathbf{F}_x = (F_{xx}, F_{xy}, F_{xz})$$

есть сила, приложенная к этой поверхности. Под этим мы понимаем следующее. Если мы отсечем материал с одной стороны поверхности, то для сохранения равновесия мы должны будем приложить к материалу силу $\pm \mathbf{F}_x$ с другой стороны. Выбор знака зависит от того, с какой стороны мы отсекали материал: знак „+“ берется, если мы отсекали материал со стороны положительного направления оси x . Подобным образом определяются остальные компоненты напряжения F_{yx} , F_{yy} , F_{yz} , F_{zx} , F_{zy} , F_{zz} . Рассмотрим теперь куб единичного объема в материале и воспользуемся условиями равновесия,

которые требуют, чтобы моменты всех сил взаимно компенсировались. Это дает (фиг. 43)

$$F_{xy} = F_{yx}, \quad F_{yz} = F_{zy}, \quad F_{zx} = F_{xz}.$$

Следовательно, мы имеем шесть независимых компонент напряжения F_{xx} , F_{yy} , F_{zz} , F_{xy} , F_{xz} , F_{yz} .

При рассмотрении компонент напряжения и деформации иногда удобно пользоваться другими обозначениями. В этих обозначениях двойные индексы типа xu заменяются одним номером, пробегающим значения от 1 до 6:

1 вместо xx , 2 вместо yy ,

3 вместо zz , 4 вместо yz и zy ,
5 вместо xz и zx , (27.3)

6 вместо xu и ux .

Таким образом, компоненты деформаций и напряжений записываются в виде e_{pq} , F_{pq} или e_i , F_i , где для индексов, обозначающих величины x , y , z (или 1, 2, 3), мы будем всегда пользоваться буквами p , q , r , s , а буквы i , j будут использоваться для индексов, пробегающих значения от 1 до 6.

Для материала, который подчиняется закону Гука, компоненты

напряжения и деформации связаны с помощью констант c_{ij} , называемых упругими постоянными:

$$F_i = c_{ij} e_j \quad (\text{суммирование по } j),$$

или

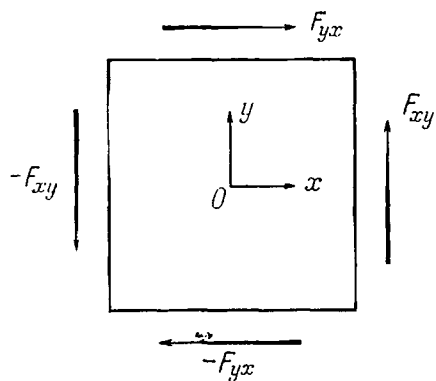
$$F_{pq} = c_{pqrs} e_{rs} \quad (\text{суммирование по } r, s). \quad (27.4)$$

Рассматривая малый куб и работу, которую совершают над ним силы F_{pq} , мы выразим полную работу в единичном объеме через малые произвольные деформации δe_{pq} :

$$\delta U = F_{xx} \delta e_{xx} + F_{yy} \delta e_{yy} + F_{zz} \delta e_{zz} + 2F_{yz} \delta e_{yz} + 2F_{zx} \delta e_{zx} + 2F_{xy} \delta e_{xy}.$$

Имеем $\partial U / \partial e_1 = F_1$ и $\partial U / \partial e_2 = F_2$. Дальнейшее дифференцирование дает

$$\frac{\partial F_1}{\partial e_2} = \frac{\partial^2 U}{\partial e_1 \partial e_2} = \frac{\partial F_2}{\partial e_1} \quad \text{и т. д.}$$



Фиг. 43 Наглядное пояснение соотношения $F_{xy} = F_{yx}$, необходимого для того, чтобы момент относительно начала был равен нулю

Таким образом, из (27.4) следует

$$c_{ij} = c_{ji}. \quad (27.5)$$

Это уменьшает число независимых упругих постоянных с тридцати шести до двадцати одной.

Трансформационные свойства

Из соотношения (27.4) следует, что величины c_{pqrs} при вращениях преобразуются как компоненты тензора четвертого ранга, т. е. как произведение $pqrs$. Это немедленно следует из основной теоремы тензорного анализа [95] и может быть также непосредственно доказано следующим образом. Предположим, что при вращении R координаты x и y и z преобразуются по закону

$$Rp' = D_{pp'}p \quad (p, p' = x, y, z),$$

где производится суммирование по p . Матрица D унитарна и действительна, откуда $D^{-1} = \tilde{D}$. Легко показать, что $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$, $\partial/\partial z$ преобразуются подобно x , y , z и, следовательно, согласно (27.2), компоненты деформации e_{pq} преобразуются подобно произведению pq по представлению $D_{pp'}D_{qq'}$. Аналогично преобразуется и F_{pq} . Следовательно, обе части равенства (27.4) преобразуются как

$$D_{pp'}D_{qq'}\delta_{r'r''}\delta_{s's''} = D_{pp'rs'p'q'r's'}D_{rr''}D_{ss''},$$

где c_{pqrs} преобразуется по представлению $D_{pp'rs'p'q'r's'}$. Умножая обе части равенства на $D_{r''r'}D_{s''s'} = D_{r''r'}^{-1}D_{s''s'}^{-1}$ и суммируя по r'' , s'' , получаем

$$D_{pp'rs'p'q'r's'} = D_{pp'}D_{qq'}D_{rr''}D_{ss''}.$$

Следовательно, все величины

$$c_{pqrs}, \quad pqrs, \quad e_{pq}e_{rs} \quad (27.6)$$

преобразуются одинаковым образом.

Теперь мы примем во внимание то обстоятельство, что все тензоры e_{pq} , F_{pq} , c_{ij} симметричны:

$$e_{pq} = e_{qp}, \quad F_{pq} = F_{qp}, \quad c_{ij} = c_{ji}, \quad (27.7)$$

и посмотрим, как это отражается на их трансформационных свойствах. Компоненты произвольного тензора t_{pq} преобразуются как девять произведений x_1x_2 , x_1y_2 , x_1z_2 , ... по представлению

$$D^{(1)} \times D^{(1)} = D^{(2)} + D^{(1)} + D^{(0)}.$$

Их линейные комбинации, которые преобразуются как стандартные базисные векторы, даются формулами (9.4), причем линейные ком-

бинации, преобразующиеся по $D^{(1)}$, антисимметричны и образуют три компоненты антисимметричного тензора (который эквивалентен псевдовектору [95]). Следовательно, из них нельзя образовать компоненты симметричного тензора e_{pq} , который преобразуется как остальные базисные векторы, т. е. по представлению $D^{(2)} + D^{(0)}$. Разбиение на симметричные и антисимметричные компоненты не случайно и может быть получено следующим более общим способом. Рассмотрим, как и в § 9, произведение $u_m v_s$, преобразующееся по представлению $D^{(j)} \times D^{(j)}$, и подсчитаем, сколько имеется компонент с данным значением $M = m + \mu$. Однако теперь мы не рассматриваем величины $u_m v_\mu$ и $u_\mu v_m$ отдельно, а учитываем симметричную сумму $u_m v_\mu + u_\mu v_m$ только один раз. Таким образом, наибольшие значения $M = 2j$ и $M = 2j - 1$ входят только один раз, значение $M = 2j - 2$ — дважды и т. д. В отличие от обычной формулы (9.2), получаем

$$D^{(j)} \times D^{(j)} \text{ (симметричное произведение)} = \\ = D^{(2j)} + D^{(2j-2)} + \dots + D^{(0)} \quad (j - \text{целое}). \quad (27.8)$$

Симметричное произведение рассматривалось нами выше с несколько иной точки зрения [см. выражение (24.39) и текст ниже этого выражения]. Мы видим теперь, что симметричный тензор e_{pq} преобразуется по симметричному произведению

$$D^{(1)} \times D^{(1)} \text{ (симм.)} = D^{(2)} + D^{(0)}$$

и, согласно (27.6), c_{pqrs} преобразуется как симметричное произведение $e_{pq} e_{rs}$ по представлению

$$[D^{(2)} + D^{(0)}] \times [D^{(2)} + D^{(0)}] \text{ (симм.)} = \\ = [D^{(2)} \times D^{(2)}] \text{ (симм.)} + [D^{(2)} \times D^{(0)} + D^{(0)} \times D^{(2)}] \text{ (симм.)} + \\ + [D^{(0)} \times D^{(0)}] \text{ (симм.)} = \\ = [D^{(4)} + D^{(2)} + D^{(0)}] + D^{(1)} + D^{(0)}. \quad (27.9)$$

Это дает двадцать один независимый базисный вектор, что как раз равно числу упругих постоянных.

На основании (27.9) мы можем теперь определить представление точечной группы вращений (см. § 16), по которому преобразуется тензор c_{ij} . Рассмотрим, например, группу 4 2 2, неприводимые представления которой приведены в приложении Л. Из представлений, входящих в (27.9),

$$\begin{array}{ll} D^{(4)} & \text{разлагается на } 2A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E, \\ D^{(2)} & \text{„ „ „ } A_1 + B_1 + B_2 + E, \\ D^{(0)} & \text{„ „ „ } A_1, \end{array}$$

где разложения следуют из формул (14.2) и (14.4). Таким образом, c_{ij} преобразуется по представлению

$$6A_1 + A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 4E. \quad (27.10)$$

Следствия вращательной симметрии

Предположим, что рассматриваемый материал характеризуется группой \mathcal{G} вращательной симметрии. В случае изотропного материала \mathcal{G} является полной группой вращений и отражений, а для кристаллов \mathcal{G} является одной из точечных групп собственных и несобственных вращений. По определению, в результате группового вращения R координатные оси принимают ориентацию, совершенно эквивалентную исходной, и свойства материала выражаются совершенно одинаково в этих двух системах координат. Таким образом, *если тензор T представляет некоторое свойство материала, то величина каждой из его компонент $T_{pq\cdots}$ должна быть инвариантной относительно вращений группы \mathcal{G}* . Мы будем ссылаться на этот результат, как на основную теорему этого параграфа.

Рассмотрим теперь линейные комбинации

$$L_m^{(\alpha)} = \alpha_{11}c_{11} + \alpha_{12}c_{12} + \dots + \alpha_{66}c_{66}, \quad (27.11)$$

которые преобразуются как стандартные базисные векторы представлений $D^{(\alpha)}$, входящих в выражение (27.9) или эквивалентное ему выражение типа (27.10). Есть два способа определения трансформационных свойств $L_m^{(\alpha)}$. С одной стороны, по определению они преобразуются по $D^{(\alpha)}$. С другой стороны, согласно основной теореме, каждая компонента c_{ij} в (27.11) является инвариантом, так что $L_m^{(\alpha)}$ тоже инвариант. Учтем теперь, что не равная нулю величина не может преобразовываться одновременно по двум различным неприводимым представлениям (см. приложение В, теорема 3). Из этого следует: 1) если $D^{(\alpha)}$ не является единичным представлением [$D^{(0)}$ в (27.9) или A_1 в (27.10)], то $L_m^{(\alpha)} = 0$, и 2) если $D^{(\alpha)}$ есть единичное представление, то $L_m^{(\alpha)}$ может быть некоторой отличной от нуля постоянной. В случае полной вращательной симметрии единичное представление $D^{(0)}$ входит в (27.9) два раза, поэтому соотношения (27.11) сводятся к системе 21 уравнения, из которой c_{ij} могут быть выражены через *две* постоянные. Хорошо известно, что в изотропной среде имеются только две независимые упругие постоянные, а именно — модуль объемного сжатия и модуль упругости.

Рассуждения подобного типа применимы и к случаю кристалла с симметрией точечной группы 422. Единичное представление A_1 входит в (27.10) шесть раз. Следовательно, упругие постоянные c_{ij}

выражаются через шесть постоянных. Остается задача фактического определения значений c_{ij} через шесть соответствующих констант, в частности определения того, какие из c_{ij} равны нулю. Это в принципе можно сделать следующим образом. Применяя оператор проектирования (14.11а) к наугад выбранной компоненте c_{ij} , можно образовать соответствующие линейные комбинации (27.11), а затем решить их относительно всех c_{ij} . Однако такой способ чрезвычайно громоздок, и вместо этого мы опять начнем сначала и применим метод непосредственной проверки.

Метод непосредственной проверки

Согласно (27.6), упругая постоянная c_{pqrs} преобразуется совершенно аналогично произведению $pqrs$, например c_{xxyz} преобразуется как x^2yz . Пользуясь этим, мы будем представлять величины c_{pqrs} такими произведениями. Порядок множителей $pqrs$ не существен: согласно (27.7), мы можем переставить местами два первых, два последних или первую пару с последней, т. е. мы положим

$$pqrs = qprs = pqsr = rspq.$$

Мы будем придерживаться алфавитного порядка для каждой пары pq и rs и не будем выписывать каждую из эквивалентных комбинаций отдельно. Упругие постоянные c_{ij} преобразуются тогда как следующие произведения:

$$\begin{array}{cccccc} x^4, & y^4, & z^4, & yzyz, & xzxz, & xуху, \\ x^2y^2, & x^2z^2, & x^2yz, & x^3z, & x^3y, & \\ y^2z^2, & y^3z, & y^2xz, & y^2xy, & z^2yz, & \\ z^2xz, & z^2xy, & yzxz, & yzху, & xzху. & \end{array} \quad (27.12)$$

Группа 4 2 2 содержит вращение на 180° вокруг оси z , т. е. преобразование

$$x \rightarrow -x, \quad y \rightarrow -y, \quad z \rightarrow z.$$

При таком преобразовании произведение x^3z переходит в $-x^3z$. Однако, в силу основной теоремы, каждое произведение должно быть инвариантным, откуда

$$x^3z = 0.$$

Подобно этому, любое произведение в (27.12) обращается в нуль, если оно содержит z в нечетной степени. Вращения относительно осей второго порядка x и y исключают произведения, содержащие нечетные степени x или y . Таким образом, все произведения (27.12) равны нулю, за исключением

$$x^4, y^4, z^4, yzyz, xzxz, xуху, x^2y^2, x^2z^2, y^2z^2. \quad (27.13)$$

В качестве следующего этапа рассмотрим следствия вращений на 90° вокруг оси z :

$$x \rightarrow y, \quad y \rightarrow -x, \quad z \rightarrow z. \quad (27.14)$$

Это дает соотношения

$$x^4 = y^4, \quad yzyz = xzxz, \quad x^2z^2 = y^2z^2.$$

Мы имеем три соотношения для девяти ненулевых компонент (27.13), так что их можно выразить через шесть констант. Это число было уже получено из (27.10), поэтому других независимых соотношений для компонент не существует, что легко проверить, применяя последовательно все преобразования вращения группы $4\ 2\ 2$. Таким образом, матрица c_{ij} имеет вид

$$\begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{array} \quad (27.15)$$

где ее элементы выражены через шесть независимых постоянных c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} , c_{44} , c_{66} .

Этот метод непосредственной проверки, разумеется, применим для получения компонент любого тензора при условии, что мы можем выбрать такую естественную систему координат x , y , z , что каждое вращение группы переводит координатные оси снова в координатные оси, подобно (27.14). Таким образом, тригональные группы, содержащие вращения на угол 120° вокруг основной оси, требуют особого рассмотрения [49, 50].

Резюме

Мы показали, как можно установить вращательные свойства тензоров. На основании этого можно определить число независимых констант, через которые выражаются компоненты тензора. Можно также непосредственно определить, какие из компонент тензора равны нулю, и установить соотношения между отличными от нуля компонентами.

Литература

Общее изложение вопроса дано в работах [48, 58] и в цитированной в них литературе. Метод непосредственной проверки изложен в работах [49, 50]. Упругие постоянные, включая постоянные третьего порядка, рассмотрены в работе [58].

Задачи

27.1. Пьезоэлектрические постоянные a_{qrs} определяются соотношением

$$P_q = a_{qrs} e_{rs},$$

где произойдет суммирование по r и s , P — электрическая поляризация материала, обусловленная деформацией e_{rs} , а q, r, s принимают значения x, y, z . Показать, что для любого кристалла, обладающего центром симметрии, $a_{qrs} = 0$. Определить структуру тензора пьезоэлектрических постоянных кристалла с симметрией 422 и проверить число независимых констант другим методом.

27.2*. Определить вид матрицы упругих постоянных c_{ij} для кристалла, обладающего симметрией 32 [50].

27.3*. Рассмотреть различные методы, которые были использованы для вычисления структуры компонент тензоров, принадлежащих некоторым точечным группам вращательной симметрии. Перечислить их достоинства и недостатки. Ссылки на литературу см. в работе [48].

27.4*. Большинство тензоров типа c_{ij} , представляющие свойства материала, либо симметричны, либо антисимметричны. Говорят, что эта симметрия внутренне присуща тензорам. Привести и сопоставить различного рода соображения, которые используются для установления внутренне присущей симметрии тензоров и других величин, например проводимости, диэлектрических постоянных, упругих постоянных, потенциала в точке A , создаваемого зарядом, находящимся в точке B , и наоборот; показать, как макроскопическая обратимость связана со статическими свойствами. Обсудить утверждение: „Симметрия, связанная с обращением времени, обуславливает внутренне присущую симметрию тензоров, представляющих свойства материала“ [48].

27.5. Какие из тридцати двух классов кристаллов могут проявлять: 1) пьезоэлектрические свойства и 2) пирозлектрические свойства? Пьезоэлектрический эффект определен в задаче 27.1. При наличии пирозлектрического эффекта кристалл имеет постоянный спонтанный электрический дипольный момент [24].

ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА

§ 28. ФОРМАЛИЗМ ИЗОТОПИЧЕСКОГО СПИНА

Изотопический спин

Ядра состоят из двух совершенно различных типов частиц, протонов и нейтронов. Поэтому описывающая их волновая функция является более сложной, чем волновая функция электронов в атоме. Наиболее очевидный способ различать, какие из координат r_k , σ_{zk} волновой функции относятся к данному типу частиц, мог бы состоять в следующем: координаты от $k=1$ до $k=p$ используются для описания p протонов, а остальные от $k=p+1$ до $k=p+n$ — для описания n нейтронов. Однако такой путь оказывается в некоторых отношениях довольно неудобным. Более удобно использовать дополнительные координаты изотопического спина $\tau_z = \pm 1/2$, позволяющие отличить, какая из частиц с пространственной и спиновой координатами r и σ_z является протоном ($\tau_z = +1/2$) и какая — нейтроном ($\tau_z = -1/2$). В некотором отношении мы рассматриваем протоны и нейтроны как два состояния ($\tau_z = \pm 1/2$) одной „частицы“ — нуклона. Тот факт, что нейтроны и протоны довольно близки по своим массам и взаимодействиям, делает такое описание особенно полезным, однако формализм изотопического спина сам по себе совершенно не зависит от каких-либо предположений относительно степени подобия этих частиц и, в частности, от характера ядерных сил.

Подобно тому как мы это сделали в § 11, введем две базисные функции координаты τ_z :

$$\xi_+(\tau_z) = \begin{cases} 1, & \tau_z = \frac{1}{2}, \\ 0, & \tau_z = -\frac{1}{2}, \end{cases} \quad \xi_-(\tau_z) = \begin{cases} 0, & \tau_z = \frac{1}{2}, \\ 1, & \tau_z = -\frac{1}{2}, \end{cases} \quad (28.1)$$

так что любая функция от τ_z может быть выражена через них. В частности, если мы умножим ξ_+ на τ_z , то получим функцию

$$\tau_z \xi_+ = \begin{cases} \frac{1}{2}, & \tau_z = \frac{1}{2}, \\ 0, & \tau_z = -\frac{1}{2}. \end{cases}$$

Таким образом, можно записать

$$\tau_z \xi_+ = \frac{1}{2} \xi_+, \quad \tau_z \xi_- = -\frac{1}{2} \xi_- \quad (28.2)$$

и считать τ_z не только координатой, но и оператором. Как и в случае пространственных переменных x , y , z или спиновой переменной σ_z (см. задача 11.2), это не может привести к недоразумениям. Мы также рассмотрим унитарные преобразования ξ_+ и ξ_-

$$T_{\alpha\beta}^{\xi} = T_{\alpha\beta}^{\xi_\alpha} \quad (\text{суммирование по } \alpha),$$

которые определяют двухрядные унитарные матрицы. Все двухрядные унитарные матрицы с детерминантом $+1$ образуют представление $D^{(1/2)}$ группы вращений [см. уравнение (8.24) и задачу 8.13]. Поэтому эти преобразования ξ_+ , ξ_- удобно описывать, используя вращения в гипотетическом трехмерном пространстве изотопического спина с осями Ox , Oy , Oz . Тогда преобразования I_x , I_y , I_z , определяемые свойствами

$$\begin{aligned} I_x \xi_+ &= \frac{1}{2} \xi_-, & I_y \xi_+ &= \frac{1}{2} i \xi_-, & I_z \xi_+ &= \frac{1}{2} \xi_+, \\ I_x \xi_- &= \frac{1}{2} \xi_+, & I_y \xi_- &= -\frac{1}{2} i \xi_+, & I_z \xi_- &= -\frac{1}{2} \xi_-. \end{aligned} \quad (28.3a)$$

согласно (8.18) и (8.23), должны интерпретироваться как операторы бесконечно малых вращений. В частности, *сравнение с (28.2) дает $I_z = \tau_z$, поэтому в дальнейшем мы будем писать τ_x , τ_y , τ_+ , τ_- вместо I_x , I_y , $I_x \pm iI_y$* . Таким образом, из (11.18) и (8.29) так же, как в § 11, следует, что τ_x , τ_y , τ_z обладают свойствами вектора момента количества движения, называемого изотопическим спином, преобразуются аналогичным образом и отличаются только на множитель \hbar . Согласно (28.3a), эти операторы представляются матрицами

$$\begin{aligned} \tau_x &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, & \tau_y &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, & \tau_z &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \\ \tau_+ &= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, & \tau_- &= \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (28.3б)$$

Взаимодействия нуклонов можно теперь выразить через эти операторы. Например, электрический заряд нуклона равен

$$q = \left(\frac{1}{2} + \tau_z \right) e.$$

Мы имеем, очевидно,

$$q \xi_+ = e \xi_+, \quad q \xi_- = 0,$$

так что ожидаемое значение q равно e для протона и равно 0 для нейтрона. Кулоновское отталкивание между протонами можно запи-

сать в виде

$$\mathcal{H}_C = \sum_{k < l} \sum \left(\frac{1}{2} + \tau_{zk} \right) \left(\frac{1}{2} + \tau_{zl} \right) \frac{e^2}{r_{kl}}, \quad (28.4)$$

где сумма берется по всем нуклонам. Следовательно, в формализме изотопического спина можно без труда отличить, когда это необходимо, протоны от нейтронов.

В случае более чем одного нуклона в качестве компонент вектора полного изотопического спина T [см. уравнение (8.34)] имеем

$$T_j = T_x, T_y, T_z. \quad (28.5)$$

Волновые функции нескольких нуклонов можно записать в виде

$$\sum_{\alpha\beta\gamma\dots} \psi_{\alpha\beta\gamma\dots}(\mathbf{r}_1, \sigma_{z1}, \mathbf{r}_2, \sigma_{z2}, \dots) \xi_{\alpha,1} \xi_{\beta,2} \xi_{\gamma,3}, \dots, \quad (28.6)$$

где $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ — некоторая последовательность знаков „+“ и „-“ [см. выражение (11.116)]. Используя (28.3) и (28.5), мы можем применить к этим волновым функциям вращение в изотопическом пространстве и разложить их по $\psi(T, M_T)$, которые преобразуются, согласно неприводимому представлению $D^{(T)}$ группы вращений¹⁾, как стандартные базисные векторы (8.18). Таким образом, функции ξ_+ и ξ_- , преобразующиеся по представлению $D^{(1/2)}$, характеризуются квантовыми числами $\tau = 1/2$, $m_\tau = \pm 1/2$. Действуя оператором T_z на произвольную волновую функцию ψ , получаем

$$M_T = \sum_k m_{\tau k} = \frac{1}{2}(p - n) = p - \frac{1}{2}A, \quad (28.7)$$

где $A = p + n$ — полное число нуклонов, описываемых функцией ψ . Следовательно, для фиксированного A величина M_T является мерой заряда ядра pe . Обычно мы знаем A и полный заряд системы ядер так что мы можем описывать последнюю волновой функцией ψ с определенным значением M_T , хотя ψ может содержать компоненты с различными значениями T . В частности, мы можем построить чисто изотопические функции Ξ_{TM} как линейные комбинации $\xi_{\alpha,1} \xi_{\beta,2} \xi_{\gamma,3} \dots$. Например, для двух нуклонов имеем

$$\begin{aligned} \Xi_{1,1} &= \xi_{+1} \xi_{+2}, & \Xi_{1,0} &= 2^{-1/2} (\xi_{+1} \xi_{-2} + \xi_{-1} \xi_{+2}), \\ \Xi_{1,-1} &= \xi_{-1} \xi_{-2}, & \Xi_{0,0} &= 2^{-1/2} (\xi_{+1} \xi_{-2} - \xi_{-1} \xi_{+2}). \end{aligned} \quad (28.8)$$

¹⁾ Квантовое число T не следует путать с вектором T (T_x, T_y, T_z). Мы будем использовать прописные буквы для обозначения полных квантовых чисел и операторов нескольких нуклонов, а строчные буквы — для отдельных нуклонов, как в гл. II и (28.5).

Принцип Паули

Рассмотрим теперь, каким образом следует выразить принцип Паули в рамках формализма изотопического спина. Начнем с рассмотрения двух нуклонов — протона и нейтрона. Пусть протон находится в состоянии $\psi(\mathbf{r}, \sigma_z)$, а нейтрон — в состоянии $\varphi(\mathbf{r}, \sigma_z)$. Общим состоянием является

$$\psi(\mathbf{r}_p, \sigma_{zp})\varphi(\mathbf{r}_n, \sigma_{zn}). \quad (28.9)$$

С учетом изотопического спина это может быть записано в виде

$$\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_{z1})\varphi(\mathbf{r}_2, \sigma_{z2})\xi_{+1}\xi_{-2},$$

или

$$\psi(\mathbf{r}_2, \sigma_{z2})\varphi(\mathbf{r}_1, \sigma_{z1})\xi_{+2}\xi_{-1} \quad (28.10)$$

в зависимости от того, какую частицу обозначить индексом 1. Две волновые функции (28.10), которые математически являются линейно независимыми функциями, описывают одно и то же физическое состояние, а именно (28.9), а не два различных вырожденных состояния. Более того, то же самое состояние может быть описано линейной комбинацией функций (28.10), например антисимметричной комбинацией

$$\Psi = \psi(1)\varphi(2)\xi_{+1}\xi_{-2} - \psi(2)\varphi(1)\xi_{+2}\xi_{-1}, \quad (28.11)$$

где для краткости введено обозначение $\psi(1) \equiv \psi(\mathbf{r}_1, \sigma_{z1})$ и т. д. Ясно, что этот избыток волновых функций (28.10), (28.11) нежелателен, так как он приводит к неоднозначности при сопоставлении волновой функции данному состоянию. Поэтому условимся всегда использовать антисимметричную волновую функцию (28.11), так как всегда имеется одна и только одна такая функция.

Это условие удобно также и в другом отношении. Используя спиновые функции (28.8), можно записать (28.11) в виде

$$\Psi = \Psi(T=1, M_T=0) + \Psi(T=0, M_T=0),$$

где

$$\begin{aligned} \Psi(T=1, M_T=0) &= 2^{-1/2} [\psi(1)\varphi(2) - \psi(2)\varphi(1)] \bar{\Xi}_{1,0} \equiv \Psi_1 \bar{\Xi}_{1,0}, \\ \Psi(T=0, M_T=0) &= 2^{-1/2} [\psi(1)\varphi(2) + \psi(2)\varphi(1)] \Xi_{0,0} \equiv \Psi_0 \Xi_{0,0}. \end{aligned} \quad (28.12)$$

Здесь мы разделили компоненты с $T=1$ и $T=0$. Так как перестановки коммутируют с вращениями изотопического спина, они не могут перемешать компоненты с $T=1$ и $T=0$, каждая из которых поэтому должна быть антисимметричной, что легко проверить. Рассмотрим функцию $\Psi_1 \bar{\Xi}_{1,0}$. Действуя на нее оператором T_+ и используя (8.18), получаем функцию

$$T_+ \Psi_1 \bar{\Xi}_{1,0} = 2^{1/2} \Psi_1 \bar{\Xi}_{1,1}, \quad (28.13)$$

которая снова должна быть антисимметричной. Так как оператор T_+

увеличивает значение M_T на единицу, согласно (28.7), он переводит данную волновую функцию $\Psi(M_T)$ в новую функцию $\Psi(M_T + 1)$, описывающую состояние, в котором один нейтрон превратился в протон, что очевидно из (28.7). Более того, два протона, описываемые волновой функцией (28.13), находятся, как легко видеть, в *том же самом* пространственном и спиновом состоянии Ψ_1 , что и нейтрон-протонная пара в $\Psi_1 \Xi_{1,0}$. Теперь ясно, какое преимущество дает выбор волновой функции $\Psi_1 \Xi_{1,0}$ антисимметричной: это означает, что $n-p$ -состояние $\Psi_1 \Xi_{1,0}$ непосредственно и просто связано с помощью (28.13) с соответствующим $p-p$ -состоянием, которое должно быть антисимметричным благодаря принципу Паули.

Приведенное рассмотрение является совершенно общим. Пусть

$$\psi_p(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_p, \sigma_p)$$

и

$$\psi_n(\mathbf{r}_{p+1}, \sigma_{p+1}, \dots, \mathbf{r}_{p+n}, \sigma_{p+n})$$

представляют собой пространственные и спиновые волновые функции p протонов и n нейтронов. Посредством перестановки координат общее состояние может быть описано $(p+n)!/(p!n!)$ различными волновыми функциями в рамках формализма изотопического спина. Однако по условию мы всегда выбираем одну, и только одну, антисимметричную функцию

$$\Psi = [(p+n)!]^{-1/2} \sum_P \delta_P P \psi_p \psi_n \xi_{+1} \dots \xi_{+,p} \xi_{-,p+1} \dots \xi_{-,p+n},$$

(28.14)

где

$$[(p+n)!]^{-1/2} \sum_P \delta_P P$$

есть антисимметризирующий оператор (12.2). Эта функция, очевидно, удовлетворяет требованиям принципа Паули; она является антисимметричной относительно перестановки только координат протонов или только координат нейтронов. Кроме того, эта функция антисимметрична относительно перестановки координат протона и нейтрона в смысле формализма изотопического спина.

Эта дополнительная антисимметрия, помимо того, что она обуславливает единственность выбора функции, дает следующее преимущество. Действуя на (28.14) операторами T_+ и T_- , мы можем образовать новые функции, имеющие различные значения M_T и, следовательно, описывающие различные числа протонов и нейтронов, например p' и n' . Одновременно меняются ограничения, вытекающие из принципа Паули, так как новые функции следует антисимметризовать по первым p' координатам вместо первых p и по остальным n' координатам вместо n . Однако, поскольку перестановки

коммутируют с вращениями в пространстве изотопического спина, эти новые функции по-прежнему обладают полной антисимметрией типа (28.14) и, таким образом, автоматически удовлетворяют принципу Паули. Следовательно, требование, чтобы волновая функция была антисимметричной, всегда предохраняет от каких-либо нарушений принципа Паули при любых расчетах. Тот факт, что функции вида (28.14) при вращениях в пространстве изотопического спина преобразуются в функции того же антисимметричного типа, позволяет классифицировать их согласно неприводимым представлениям $D^{(T)}$ группы вращений. Тогда набор функций

$$\Psi(T, M_T), \quad -T \leq M_T \leq T, \quad (28.15)$$

описывает заданное число нуклонов в заданном пространственном и спиновом состоянии с числом протонов, которое меняется от состояния к состоянию согласно формуле (28.7), причем каждое состояние удовлетворяет принципу Паули.

Альтернативная формулировка

Мы теперь кратко набросаем альтернативный метод выбора волновых функций. Помимо общего пояснения формализма изотопического спина и возможности практического использования в некоторых случаях, эта формулировка интересна в двух отношениях. Во-первых, она представляет исторический интерес. Из того, что сказано выше в этом параграфе, очевидна полная аналогия между изотопическим спином и обычным спином электрона. В последнем случае из принципа Паули вытекает антисимметрия волновой функции электронов с параллельными спинами, но для антипараллельных спинов обычное требование антисимметрии носит более формальный характер и, например, не запрещает находиться двум электронам в одном и том же орбитальном состоянии. Используя волновые функции в виде детерминанта и следуя Слетеру [130], мы показали в § 12, как составлять различные термы, возникающие из конфигурации, и выписывать их волновые функции. Однако прежде, чем был открыт метод Слетера, некоторые результаты были получены намного более сложным методом, который кратко описывается ниже (см. задачу 28.4). Подробное описание этого метода имеется в книгах Вигнера [144] и Вейля [143].

Во-вторых, эта формулировка проливает дополнительный свет на один интересный вопрос, который уже возникал в § 12. При расчете энергии атомных уровней энергия терма подсчитывается исключительно из $\mathcal{H}_{\text{орб.}}$ (10.2) без учета сил, зависящих от спина. Почему в таком случае энергия зависит от спинового квантового числа S ? В случае ядра аналогичная ситуация заключается в следующем. Изотопический спин только отличает нейтроны от прото-

нов; в следующем параграфе мы будем предполагать, что ядерные силы в хорошем приближении не зависят от заряда, т. е. одинаковы для протонов и нейтронов. В таком случае T становится хорошим квантовым числом. Однако как может энергия состояния зависеть от T ?

Пусть так же, как в (28.14), ψ_p и φ_n представляют собой антисимметричные пространственные и спиновые волновые функции p протонов и n нейтронов. Тогда любая из $(p+n)!/(p!n!)$ различных функций $P\psi_p\varphi_n$ также описывает то же самое общее состояние, где P — произвольная перестановка $p+n$ координат. Все функции $P\psi_p\varphi_n$ образуют векторное пространство, инвариантное относительно группы перестановок \mathfrak{S}_A , где $A = p+n$ — полное число частиц. Предположим, что это пространство разлагается на неприводимые представления $\Delta^{(\lambda)}$ группы \mathfrak{S}_A с базисными векторами $\Psi_i^{(\lambda)}$. Рассмотрим теперь все произведения $\xi_{\alpha_1}, \xi_{\beta_2}, \xi_{\gamma_1}, \dots$ вида (28.6). Они преобразуются друг через друга при перестановках из группы \mathfrak{S}_A и при вращениях в пространстве изотопического спина; следовательно, согласно § 15, мы можем найти линейные комбинации $\Xi_{M_J}^{(T, \mu)}$ этих функций, расположив их в прямоугольниках так, чтобы они преобразовывались по представлениям $\Delta^{(\mu)}$ группы \mathfrak{S}_A при перестановках в каждой строке и по представлениям $D^{(T)}$ — в каждом столбце. Например, в случае трех нуклонов мы имеем прямоугольники $\mathcal{J}, D^{(3/2)}$ и $\Gamma, D^{(1/2)}$, где \mathcal{J} и Γ — представления табл. 3:

$$\begin{aligned}
 \Xi_{3/2, 1}^{3/2, \mathcal{J}} &= \xi_{+1}\xi_{+2}\xi_{+3}, \\
 \Xi_{1/2, 1}^{3/2, \mathcal{J}} &= 3^{-1/2} (\xi_{+1}\xi_{+2}\xi_{-3} + \xi_{+1}\xi_{-2}\xi_{+3} + \xi_{-1}\xi_{+2}\xi_{+3}), \\
 \Xi_{-1/2, 1}^{3/2, \mathcal{J}} &= 3^{-1/2} (\xi_{-1}\xi_{-2}\xi_{+3} + \xi_{-1}\xi_{+2}\xi_{-3} + \xi_{+1}\xi_{-2}\xi_{-3}), \\
 \Xi_{-3/2, 1}^{3/2, \mathcal{J}} &= \xi_{-1}\xi_{-2}\xi_{-3}, \\
 \Xi_{1/2, 1}^{1/2, \Gamma} &= 2^{-1/2} (\xi_{+1}\xi_{+2}\xi_{-3} - \xi_{+1}\xi_{-2}\xi_{+3}), \\
 \Xi_{-1/2, 1}^{1/2, \Gamma} &= 2^{-1/2} (\xi_{-1}\xi_{+2}\xi_{-3} - \xi_{-1}\xi_{-2}\xi_{+3}), \\
 \Xi_{1/2, 2}^{1/2, \Gamma} &= 6^{-1/2} (\xi_{+1}\xi_{+2}\xi_{-3} + \xi_{+1}\xi_{-2}\xi_{+3} - 2\xi_{-1}\xi_{+2}\xi_{+3}), \\
 \Xi_{-1/2, 2}^{1/2, \Gamma} &= 6^{-1/2} (-\xi_{-1}\xi_{-2}\xi_{+3} - \xi_{-1}\xi_{+2}\xi_{-3} + 2\xi_{+1}\xi_{-2}\xi_{-3}).
 \end{aligned} \tag{28.16}$$

Каждому представлению $\Delta^{(\lambda)}$ группы \mathfrak{S}_A мы можем поставить в соответствие другое представление $\Delta^{(\lambda, \text{сопр.})}$ с помощью матриц

$$\Delta_{ij}^{(\lambda, \text{сопр.})}(P) = \delta_P [\Delta_{ij}^{(\lambda)}(P)]^{\dagger}, \tag{28.17}$$

где, как и прежде, $\delta_P = \pm 1$ в зависимости от того, является перестановка P четной или нечетной. Вследствие паличия δ_P в (28.17) это

представление не является просто комплексно сопряженным представлением $\Delta^{(\lambda)*}$. Например, для \mathfrak{F}_3 \mathcal{G} и \mathcal{A} (см. табл. 3) являются сопряженной парой, в то время как $\Gamma^{(\text{сопр.})}$ совпадает с Γ . Если $f_i^{(\lambda)}$ и $g_i^{(\lambda, \text{сопр.})}$ преобразуются по представлениям $\Delta^{(\lambda)}$ и $\Delta^{(\lambda, \text{сопр.})}$, то из (28.17) и свойств унитарности [см. уравнение (A.20) и задачи В.2 и В.1] мы находим, что линейная комбинация

$$\sum_i f_i^{(\lambda)} g_i^{(\lambda, \text{сопр.})} \quad (28.18)$$

является антисимметричной. Далее, пространственные и спиновые волновые функции $\Psi_i^{(\lambda)}$ описывают определенные числа протонов и нейтронов, так что для построения соответствующей волновой функции с учетом изотопического спина следует умножить $\Psi_i^{(\lambda)}$ на Ξ с подходящим значением M_T (28.7). Но среди прямоугольников имеется большое число Ξ с данным значением M_T , и нет особых причин для выбора одного из них. Эта ситуация соответствует наличию избыточных функций в (28.10) и (28.11). Однако мы можем получить удобную единственную функцию

$$\Psi = \sum_i \Psi_i^{(\lambda)} \Xi_{M_T, i}^{T, \lambda \text{сопр.}}, \quad (28.19)$$

которая, согласно (28.18), является антисимметричной. Путем более детального рассмотрения можно показать, что каждое T объединяется только с одним $\lambda_{\text{сопр.}}$ и, наоборот, что представления $\Delta^{(\lambda)}$, которые встречаются среди $\Psi_i^{(\lambda)}$, являются в действительности таковыми, что среди прямоугольников Ξ имеется $\lambda_{\text{сопр.}}$. Поскольку мы исходили из произвольного состояния $\psi_p \varphi_n$, мы заключаем, что в формализме изотопического спина всегда существует полностью антисимметричная волновая функция. Следовательно, новая формулировка принципа Паули (антисимметрия по отношению ко *всем* координатам) не исключает любой физически осуществимой функции и выделяет единственную функцию там, где в противном случае имела бы неоднозначность.

Вернемся теперь к вопросу об энергии. Сделаем приближенно верное допущение о том, что между всеми нуклонами действуют одинаковые силы, вне зависимости от того, являются ли они протонами или нейтронами. Тогда энергия состояния, помимо других факторов, зависит от того, насколько близко нуклоны могут подойти один к другому. Это зависит от представления $\Delta^{(\lambda)}$ пространственной и спиновой функции $\Psi_i^{(\lambda)}$. Например, как было показано в § 12 после формулы (12.6), если $\Delta^{(\lambda)}$ является полностью антисимметричным представлением, то вероятность найти два нуклона (протона или нейтрона) в одном и том же месте равна нулю. С другой сто-

роны, если $\Delta^{(\lambda)}$ — полностью симметричное представление, то эта вероятность максимальна. Следовательно, энергия зависит от λ . Однако обычно мы не рассчитываем λ для соответствующей волновой функции; но если мы имеем дело с полностью антисимметричными функциями (28.19) в формализме изотопического спина, то λ однозначно определяет $\lambda_{\text{сопр.}}$, которое в свою очередь однозначно определяет T . Таким образом, чтобы различать уровни, которые, вообще говоря, имеют разную пространственную симметрию и энергию, удобно пользоваться квантовым числом T .

Резюме

Мы развили формализм изотопического спина для написания волновой функции системы протонов и нейтронов. Протон и нейтрон рассматриваются как два состояния одной частицы, нуклона, различающиеся изотопическим спиновым квантовым числом $\tau_z = \pm 1/2$. Это приводит к использованию T и M_T в качестве полных квантовых чисел системы. Принцип Паули в этом формализме принимает следующую форму: волновая функция системы должна быть антисимметричной при любой перестановке координат нуклонов, причем одновременно переставляются пространственные, спиновые и изотопические координаты.

Задачи

28.1. Рассмотреть оператор $P_{12} = -\frac{1}{2}(1 + 4\tau_1 \cdot \tau_2)$. Придавая τ_{z1} и τ_{z2} все возможные значения, показать, что

$$P_{12} \psi(r_1, \sigma_{z1}, \tau_{z1}, r_2, \sigma_{z2}, \tau_{z2}) = \psi(r_1, \sigma_{z1}, \tau_{z2}, r_2, \sigma_{z2}, \tau_{z1}).$$

Вывести также этот результат, показав, что $T^2 = 1 - P_{12}$, и действуя на волновые функции (28.8). Показать отсюда, используя принцип Паули, что P_{12} , действуя на волновую функцию, переставляет пространственные и спиновые координаты первого и второго нуклонов.

28.2. Показать, что оператор $P = \tau_{+1}\tau_{-1}\tau_{+2}\tau_{-2}$ имеет собственное значение 1 при действии на состояние двух протонов и собственное значение 0 в других состояниях. Используя этот факт, выписать кулоновскую потенциальную энергию нуклонов. Привести этот оператор аналитически к форме (28.4).

28.3. Показать, что $\Gamma^{(\text{сопр.})}$ равно Γ , где Γ — представление группы \mathfrak{S}_3 в табл. 3. Показать в (28.17), что величина, сопряженная $\Delta^{(\lambda, \text{сопр.})}$, точно равна $\Delta^{(\lambda)}$. Сформулировать в общем виде на языке групповых характеров условия, при которых $\Delta^{(\lambda, \text{сопр.})}$ равно $\Delta^{(\lambda)}$.

28.4. Рассмотреть электронную конфигурацию $(2p)^3$. Выписать все возможные пространственные функции для трех электронов и расположить их в прямоугольниках $\psi(L, M_T; \lambda, i)$, строки и столбцы которых преобразуются согласно представлениям $D^{(L)}$ и $\Delta^{(\lambda)}$ при вращениях и перестановках P_3 . Прodelать то же самое для спиновых функций $U(S, M_S; \mu, j)$. Перемножая все пространственные функции на все спиновые функции, выписать все термы, которые можно было бы ожидать для этой конфигурации на основе § 11 (пренебрегая принципом Паули). Используя (28.18), определить, какие из этих термов разрешены принципом Паули. Доказать, кроме того, что принцип Паули никогда не исключает часть терма, а всегда допускает или исключает весь терм.

§ 29. ЯДЕРНЫЕ СИЛЫ

Зарядовая независимость

Между нуклонами в ядрах действуют различные силы. Наиболее важными из них являются ядерные силы, которые относятся к „сильным взаимодействиям“. Следующими по важности являются силы кулоновского отталкивания между протонами. Они значительно меньше: например, величина ядерного потенциала по порядку величины равна 25 Мэв [12], в то время как в α -частице кулоновская энергия между протонами на расстоянии $2 \cdot 10^{-13}$ см равна 0,7 Мэв. Далее имеются эффекты, обусловленные различием масс протона и нейтрона, и взаимодействия, связанные с их магнитными моментами. Можно думать, что все они косвенно обусловлены электромагнитными эффектами и совместно с кулоновскими силами составляют „электромагнитные взаимодействия“. Наконец, имеются „слабые взаимодействия“, которые действуют между нуклонами, электронами и нейтрино и которые ответственны за β -распад (см. § 33). В настоящем параграфе мы будем рассматривать только сильные взаимодействия, и часто упоминать о них просто как о ядерных силах.

Сильные взаимодействия, по-видимому, обладают, по крайней мере, двумя свойствами симметрии. Первое свойство заключается в том, что они инвариантны относительно пространственной инверсии Π (3.11), так что в очень хорошем приближении каждому ядерному уровню можно приписать определенную четность [89]. Более важное второе свойство сильных взаимодействий состоит в том, что они не зависят от заряда частиц, т. е. силы между двумя протонами ($p - p$), двумя нейтронами ($n - n$) и протоном и нейтроном ($p - n$) одинаковы. Данные в пользу равенства сил $p - p$ и $n - n$ вытекают

из большого сходства между „зеркальными“ ядрами типа H^3 и He^3 , которые различаются только заменой протонов и нейтронов [8]. На равенство сил $p-p$ и $n-p$ указывают эксперименты по $p-p$ и $n-p$ -рассеянию [8], поперечные сечения реакций

$$p + p \rightarrow \pi^+ + D,$$

$$p + n \rightarrow \pi^0 + D,$$

(см. § 30 и [65]) и уровни энергии ядер, которые рассматриваются ниже. Наконец, по-видимому, не существует экспериментальных данных, противоречащих этой точке зрения.

Свойство зарядовой независимости сильных взаимодействий может быть легко выражено с помощью формализма изотопического спина, рассмотренного в предыдущем параграфе. Ясно, что если гамильтониан не содержит τ_x, τ_y, τ_z , то он приводит к одинаковым силам между любой парой нуклонов. Однако такая форма гамильтониана не является необходимым ограничением. Достаточно, чтобы гамильтониан был инвариантен относительно вращений в пространстве изотопического спина. Поэтому он может, например, содержать член $\tau_1 \cdot \tau_2$. Рассмотрим полную систему функций $\psi(\alpha, T, M_T)$ для системы из A нуклонов, где α обозначает все другие квантовые числа, кроме T и M_T , необходимые, чтобы доопределить функцию. Если гамильтониан сильных взаимодействий \mathcal{H}_s инвариантен относительно вращений в изотопическом пространстве, то функция $\mathcal{H}_s \psi(\alpha, T, M_T)$ преобразуется так же, как и ψ по неприводимому представлению $D^{(T)}$. Таким образом, из теоремы о матричных элементах в § 13 мы имеем

$$\int \psi^*(\alpha', T', M_T') \mathcal{H}_s \psi(\alpha, T, M_T) = \delta_{TT'} \delta_{MM'} \alpha(\alpha, \alpha', T), \quad (29.1)$$

т. е. не равно нулю только тогда, когда $T = T'$, $M_T = M_T'$, но и в этом случае не зависит от M_T . Но $\psi(\alpha, T, M_T)$ с различными значениями M_T относится к состояниям, в которых нуклоны всегда имеют заданную пространственную и спиновую волновые функции, но которые различаются числом протонов [см. (28.7)]. Поэтому результат (29.1) показывает, что гамильтониан \mathcal{H}_s действует одинаковым образом на все эти состояния независимо от числа протонов и, следовательно, удовлетворяет условию зарядовой независимости.

Формы взаимодействия

Мы только что доказали, что если \mathcal{H}_s инвариантен относительно вращений в изотопическом пространстве, то он может быть назван „зарядово-независимым“. Однако мы знаем из эксперимента, что \mathcal{H}_s является зарядово-независимым, и хотим это выразить

в формализме изотопического спина. Другими словами, необходимо доказать обратное утверждение, а именно, что \mathcal{H}_s , будучи зарядово-независимым, является инвариантом относительно вращений в изотопическом пространстве. Чтобы сделать это, следует рассмотреть формы всех возможных типов взаимодействий. Пусть B — произвольный оператор и пусть

$$\begin{aligned} B\xi_+ &= a\xi_+ + b\xi_-, \\ B\xi_- &= c\xi_+ + d\xi_-. \end{aligned} \quad (29.2)$$

Матрица из коэффициентов может быть представлена в виде суммы матриц (28.36) и единичной матрицы, и соответственно оператор B может быть записан в виде

$$B = \frac{1}{2}(a + d) + c\tau_+ + b\tau_- + \frac{1}{2}(a - d)\tau_z. \quad (29.3)$$

На этой стадии мы ограничимся рассмотрением взаимодействий только пар частиц. В этом случае из (29.3) следует, что мы можем ограничиться линейными комбинациями следующих шестнадцати членов:

$$\begin{aligned} \tau_{1+} \pm \tau_{2+}, \quad \tau_{1-} \pm \tau_{2-}, \quad \tau_{1+}\tau_{2+}, \quad \tau_{1-}\tau_{2-}, \\ \tau_{1+}\tau_{2z} \pm \tau_{1z}\tau_{2+}, \quad \tau_{1-}\tau_{2z} \pm \tau_{1z}\tau_{2-}, \end{aligned} \quad (29.4a)$$

$$\tau_{1z} - \tau_{2z}, \quad i(\tau_{1+}\tau_{2-} - \tau_{1-}\tau_{2+}), \quad \tau_{1z} + \tau_{2z}, \quad \tau_{1z}\tau_{2z}, \quad (29.4b)$$

$$1, \quad \frac{1}{2}(\tau_{1+}\tau_{2-} + \tau_{1-}\tau_{2+}) + \tau_{1z}\tau_{2z} = \tau_1 \cdot \tau_2. \quad (29.4b)$$

Но ядро имеет определенный заряд, соответствующий определенным числам протонов и нейтронов. Это означает, согласно (28.7), что M_T является хорошим квантовым числом для обозначения собственных состояний \mathcal{H}_s . Следовательно, \mathcal{H}_s является инвариантом относительно вращений *вокруг оси z* в изотопическом пространстве, и не может содержать каких-либо членов типа (29.4a). Это соображение, конечно, неприменимо к слабым взаимодействиям, ответственным за β -распад, поскольку эти взаимодействия связывают состояния с различными значениями заряда и M_T . Действуя, далее, каждым взаимодействием типа (29.4b) на волновые функции

$$\Psi = \psi(r_1, \sigma_{z1}, r_2, \sigma_{z2}) \Xi_{1, M_T}, \quad M_T = 1, 0, -1,$$

можно показать, что они дают совершенно различные результаты для разных значений M_T и поэтому не могут рассматриваться как зарядово-независимые. Например,

$$(\tau_{1z} + \tau_{2z})\Psi = \begin{cases} \Psi, & \text{если } M_T = 1 \quad (p \rightarrow p), \\ 0, & \text{если } M_T = 0 \quad (p \rightarrow n), \\ -\Psi, & \text{если } M_T = -1 \quad (n \rightarrow n). \end{cases}$$

Можно также показать, что не существует линейной комбинации этих четырех взаимодействий, которая может входить в зарядово-независимый гамильтониан (см. задачу 29.2). Остаются только два члена (29.4в), которые инвариантны относительно вращений в изотопическом пространстве и приводят к зарядово-независимым силам, как уже было показано в предыдущем разделе. Таким образом, мы доказали, что условия зарядовой независимости и инвариантности относительно вращений в изотопическом пространстве эквивалентны.

Мы можем теперь вывести действительную форму гамильтониана, если сначала предположим, что \mathcal{H}_s не зависит от импульса (ни от скорости, ни от момента) частиц. Это предположение не основано на каких-либо серьезных причинах; оно делается здесь для упрощения вывода, поскольку нет определенных указаний, противоречащих ему [8]. Так же, как в случае (29.4), следует рассмотреть шестнадцать произведений вплоть до второй степени спиновых операторов s_{1i} , s_{j2} с единичным оператором. Используя неприводимые представления группы вращений, эти произведения можно разбить на следующие:

$$\text{два скаляра } 1, (s_1 \cdot s_2), \quad (29.5a)$$

$$\text{три вектора } s_1 + s_2, s_1 - s_2, [s_1 \cdot s_2] \quad (29.5b)$$

$$\text{один пятикомпонентный тензор } t_m, -2 \leq m \leq 2. \quad (29.5в)$$

Что касается пространственных переменных, то \mathcal{H}_s может зависеть только от $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Функции от этого вектора могут быть записаны в виде

$$\text{скаляр } 1, \quad (29.6a)$$

$$\text{вектор } \mathbf{r}, \quad (29.6б)$$

$$\text{тензор } t'_m = r^2 Y_{2,m}(\theta, \varphi) \text{ и т. д.} \quad (29.6в)$$

причем все они могут быть умножены на произвольную функцию от r . Тензоры в (29.5в) и (29.6в) не являются полными девятикомпонентными тензорами второго ранга, а имеют по пять компонент преобразующихся по неприводимому представлению $D^{(2)}$. Они образуют симметричный тензор с суммой диагональных элементов, равной нулю (см. § 9).

Гамильтониан должен быть инвариантом относительно вращений (поскольку не существует выделенного направления среди нуклонов); единственный путь получения таких взаимодействий состоит в образовании скалярных произведений соответствующих членов в (29.5) и (29.6). В результате получим шесть скаляров и псевдоскаляров:

$$1, s_1 \cdot s_2, \sum t'_m \cdot t'_m = 3(s_1 \cdot \mathbf{r})(s_2 \cdot \mathbf{r}) - r^2 s_1 \cdot s_2, \quad (29.7a)$$

$$(s_1 + s_2) \cdot \mathbf{r}, (s_1 - s_2) \cdot \mathbf{r}, [s_1 \cdot s_2] \cdot \mathbf{r}. \quad (29.7б)$$

Умножение каждого из трех членов (29.7а) на два члена (29.4в) дает шесть взаимодействий, приведенных в табл. 32. Все они инвариантны относительно пространственной инверсии Π , симметричны

Таблица 32

Ядерные взаимодействия

Вигнера	$V_B(r)$
Бартлетта (обмен спинов)	$V_B(r) s_1 \cdot s_2$
Тензорное	$V_T(r) (s_1 \cdot r)(s_2 \cdot r)$
Гейзенберга (пространственно-спиновый обмен)	$V_I(r) (\tau_1 \cdot \tau_2)$
Майорана (пространственный обмен)	$V_M(r) (s_1 \cdot s_2) (\tau_1 \cdot \tau_2)$
Тензорный обмен	$V_{TO}(r) (s_1 \cdot r)(s_2 \cdot r) (\tau_1 \cdot \tau_2)$

по координатам 1 и 2 и зарядово-независимы. С другой стороны, члены (29.7б) должны быть отброшены, поскольку они не инвариантны относительно Π (s_1, s_2 являются инвариантами относительно Π , см. приложение E).

Мультиплеты изотопического спина

Мы установили, что \mathcal{H}_s является инвариантом относительно вращений в изотопическом пространстве. Поэтому собственные функции \mathcal{H}_s можно выбрать так, чтобы они преобразовывались по неприводимым представлениям $D^{(T)}$. Набор $2T+1$ состояний имеет одинаковую энергию и образует так называемый мультиплет изотопического спина, или T -мультиплет. Ясно, что благодаря различным значениям M_T эти состояния принадлежат соседним ядрам с одинаковыми массовыми числами. На фиг. 44 показаны два примера T -мультиплета: с $T=1, J=2$ и с $T=1, J=0$. Мы видим, что три состояния каждого мультиплета не обладают в точности одинаковой энергией вследствие наличия небольшого зависящего от заряда электромагнитного взаимодействия, упомянутого в начале этого параграфа. Часть этого взаимодействия может быть легко оценена. Например, разность масс нейтрона и атома водорода составляет $0,79 \text{ Мэв}$. Если предположить однородное распределение протонов в ядре, то их кулоновская энергия [12]

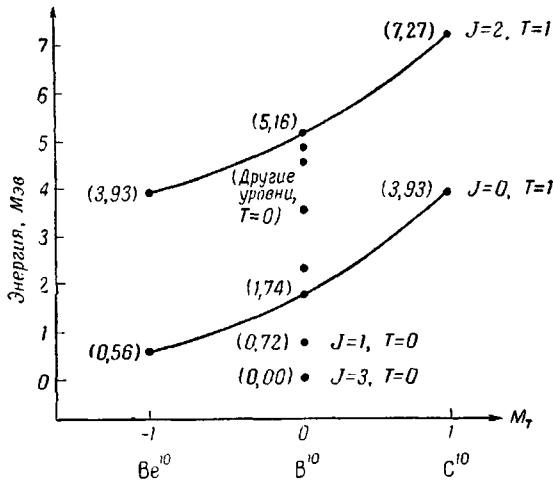
$$E_C = \frac{3}{5} Z(Z-1) \frac{e^2}{R}, \quad (29.8)$$

где R — радиус ядра. Используя (29.8) и $R = 1,44 A^{1/3} \cdot 10^{-13} \text{ см}$, получим для исправленной энергии уровней T -мультиплета с $J=0$ значения 1,97 ($M_T = -1$), 1,77 ($M_T = 0$) и 1,96 ($M_T = 1$). Остаю-

щееся расхождение, по-видимому, обусловлено неточностью формулы (29.8) и другими малыми зарядово-зависимыми эффектами. Тем не менее такая степень согласия показывает, что сильные взаимодействия, очевидно, являются зарядово-независимыми.

Оболочечная модель и уровни ядра

В теории атомных уровней энергии (см. гл. II) обычно в качестве исходного приближения предполагается, что каждый электрон движется в заданном поле, которое представляет собой некоторое



Фиг. 44. Относительные энергии основных и первых возбужденных состояний ядер Be^{10} , B^{10} , C^{10} .

Учтены энергии, связанные с массами атомных электронов и нуклонов. Четность всех состояний положительна.

усредненное действие всех других электронов и ядра. Аналогично для ядра предположение о том, что в некотором приближении нуклон движется независимо в определенной потенциальной яме, является плодотворным и, так же как у электронов, приводит к появлению $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -, $3s$ - и т. д. орбит. Наличие довольно сильного тензорного и (или) спин-орбитального взаимодействия орбитального и спиновых моментов, так же как в случае jj -взаимодействия в атоме (см. § 11), дает полный момент j ([8], § 14.1). Однако расположение уровней энергии различных состояний отличается от случая электронов, что также приводит к иному распределению по замкнутым оболочкам. Порядок заполнения уровней показан в табл. 33, где уровни с почти одинаковой энергией объединены в оболочки. В таблице указано также полное число состояний в каждой оболочке;

Таблица 33

Уровни энергии в модели ядерных оболочек

Оболочка	Уровни	Число состояний	Полное число состояний
1	$1s_{1/2}$	2	2
2	$2p_{3/2}, 2p_{1/2}$	6	8
3	$3d_{5/2}, 2s_{1/2}, 3d_{3/2}$	12	20
4	$4f_{7/2}$	8	28
5	$3p_{3/2}, 4f_{5/2}, 3p_{1/2}, 5g_{9/2}$	22	50

Последний столбец дает полное число состояний до данной оболочки включительно. После пятой оболочки появляется различие между протонами и нейтронами и между данными полученными различными авторами [8 128]

так, например, уровень $2p_{3/2}$ является $2j+1=4$ -кратно вырожденным. Каждое из этих состояний в ядре может быть заполнено двумя нуклонами: одним протоном и одним нейтроном.

В качестве примера рассчитаем J и T для низко лежащих допустимых уровней ядер Be^{10} , B^{10} , C^{10} с $A=10$. Согласно табл. 33, соответствующей конфигурацией является $(1s_{1/2})^4 (2p_{3/2})^6$. Выписывая все возможные детерминанты волновых функций для этой конфигурации по способу § 12, мы можем составить таблицу всех допустимых значений M_J , M_T и, следовательно, сгруппировать их в J , T -мультиплеты. Так же как в § 12, замкнутая оболочка $(1s_{1/2})^4$ всегда дает нулевой вклад в M_J и M_T и может, таким образом, не учитываться. Кроме того, состояние $(2p_{3/2})^6$ приводит к тем же самым уровням, что и состояние $(2p_{3/2})^2$, потому что эти состояния вместе образуют замкнутую подоболочку. Записывая волновую функцию

$$2^{-1/2} \sum \delta_{pP} \psi(j=\frac{3}{2}, m_{j1}, m_{\tau 1}, r_1, \sigma_{z1}, \tau_{z1}) \psi(j=\frac{3}{2}, m_{j2}, m_{\tau 2}, r_2, \sigma_{z2}, \tau_{z2})$$

сокращенно в виде

$$(m_{j1}, m_{\tau 1} = \pm)(m_{j2}, m_{\tau 2} = \pm),$$

получаем по аналогии с табл. 5 значения M_J и M_T , приведенные в табл. 34. Эти состояния могут быть сгруппированы в уровни

$$J=2, T=1; J=0, T=1; J=3, T=0, J=1, T=0.$$

Энергии этих состояний изображены на фиг. 44. Так, например, состояние с $J=3$ может иметь место только для B^{10} , но не для Be^{10} и C^{10} , поскольку оно является изотопическим синглетом ($M_T = T=0$). С другой стороны, уровень с $J=0$ и $T=1$ пригоден для всех трех ядер Be^{10} , B^{10} , C^{10} ($M_T = -1, 0, 1$), хотя, как уже отмечалось,

Таблица 34
Состояния в конфигурации $(2p_{3/2})^2$

Волновая функция	M_J	M_T	Уровень *
$(3/2^+)(1/2^+)$	2	1	а
$(3/2^+)(-1/2^+)$	1	1	а
$(3/2^+)(-3/2^+)$	0	1	а
$(1/2^+)(-1/2^+)$	0	1	б
$(3/2^+)(3/2^-)$	3	0	в
$(3/2^+)(1/2^-)$	2	0	в
$(3/2^-)(1/2^+)$	2	0	а
$(3/2^+)(-1/2^-)$	1	0	а
$(3/2^-)(-1/2^+)$	1	0	в
$(3/2^+)(-3/2^-)$	0	0	а
$(3/2^-)(-3/2^+)$	0	0	б
$(1/2^+)(1/2^-)$	1	0	г
$(1/2^+)(-1/2^-)$	0	0	в
$(1/2^-)(-1/2^+)$	0	0	г

и соответствующие волновые функции с отрицательными M_J, M_T .

* а — $J=2, T=1$; б — $J=0, T=1$; в — $J=3, T=0$; г — $J=1, T=0$

благодаря кулоновскому взаимодействию (29.8) и разнице масс нейтрона и протона энергия этих трех ядер не одинакова. Как и в (11.24), четность определяется формулой

$$\omega = (-1)^{\sum l_i}$$

и является положительной у всех упомянутых выше состояний.

Дейтрон

В системе из двух свободных нуклонов действуют только такие силы взаимодействия, которые зависят пространственно лишь от разности $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ их координат. Таким образом, волновое уравнение допускает „разделение“ координат центра масс $\mathbf{R} = 1/2(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ и \mathbf{r} , и волновая функция может быть записана в виде ([122], § 16)

$$\psi_d(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}) u_{1\alpha} u_{2\beta} \xi_{1\gamma} \xi_{2\delta}, \quad (29.9)$$

или, точнее, как линейная комбинация таких волновых функций. Здесь $\psi_d(\mathbf{R})$ отражает движение центра тяжести. Вместо (29.9) удобно

ввести функции изотопического спина (28.12) Ξ_{T, M_T} с $T=0, 1$ и соответствующие спиновые функции U_{S, M_S} с $S=0, 1$ и, таким образом, использовать набор волновых функций

$$\psi = \psi_d(\mathbf{R}) d(k), \quad (29.10)$$

где

$$d(k) = \varphi_k(\mathbf{r}) U_{S, M_S} \Xi_{T, M_T}. \quad (29.11)$$

В (29.11) мы использовали обозначение d (для дейтрона), чтобы отметить, что $d(k)$ описывает внутреннее состояние дейтрона. Предположим теперь, что пространственная волновая функция $\varphi_k(\mathbf{r})$ основного состояния дейтрона является сферически симметричной функцией $\varphi_{1s}(r)$ состояния $1s$ с $L=0$. Тогда, чтобы сделать волновую функцию (29.10) антисимметричной, необходимо принять $S=1, T=0$ или $S=0, T=1$. Следовательно, дейтрон может находиться в двух состояниях: $J=1 (T=0)$ и $J=0 (T=1)$. Первое состояние имеет более низкую энергию и является обычным основным состоянием. Состояние с $J=0, T=1$ в действительности оказывается полностью нестабильным, как можно ожидать из того факта, что ни два протона, ни два нейтрона не образуют связанной системы.

До сих пор мы приписывали основному состоянию дейтрона квантовое число $J=1$. Однако если бы волновая функция имела в точности вид (29.11), то L и S в отдельности были бы хорошими квантовыми числами. Это было бы так, если бы сильные взаимодействия не содержали никаких тензорных (см. табл. 32) или спин-орбитальных сил, поскольку другие взаимодействия инвариантны относительно пространственных и спиновых вращений в отдельности. В частности, мы имели бы $L=0$, и это означало бы, что квадрупольный момент $\langle Q \rangle$ дейтрона относительно центра масс равен нулю, причем

$$\langle Q \rangle = \int \psi^* Q \psi d\mathbf{v},$$

где ([8], § 14)

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{4} [3(z_1 - Z)^2 - (r_1 - \mathbf{R})^2] \left(\frac{1}{2} + \tau_{z1} \right) + \\ &+ \frac{1}{4} [3(z_2 - Z)^2 - (r_2 - \mathbf{R})^2] \left(\frac{1}{2} + \tau_{z2} \right) = \\ &= \frac{1}{4} (3z^2 - r^2) (1 + T_z). \end{aligned} \quad (29.12)$$

Однако из эксперимента известно, что дейтрон обладает квадрупольным моментом, чего можно было бы, вообще говоря, ожидать для ядер с $J=1$ на основании § 21. Это можно объяснить, предположив, что \mathcal{H}_s содержит тензорное (или обменное тензорное) взаимодействие $\mathcal{H}_{\text{тенз}}$ (см. табл. 32), которое мы будем рассматривать как

возмущение. Невозмущенная волновая функция $d(1s)$ при этом принимает вид

$$d(1s) + \sum_k \frac{\int d^*(k) \mathcal{H}_{\text{тенз.}} d(1s) dv}{E_{1s} - E_k} d(k). \quad (29.13)$$

Так как $\mathcal{H}_{\text{тенз.}}$ инвариантен относительно одновременных вращений в обычном и спиновом пространствах и относительно вращений в пространстве изотопического спина, согласно § 13, все $d(k)$ в (29.13) должны иметь $J=1$ и $T=0$, как и у $d(1s)$. Поскольку $\mathcal{H}_{\text{тенз.}}$ преобразуется по представлению $D^{(2)}$ при вращениях в обычном или спиновом пространствах, коэффициент при $d(k)$ в (29.13) не равен нулю, только если $d(k)$ имеет дополнительно $L=2$, $S=1, 2$ или 3 . В рассматриваемом случае двух нуклонов пригодно только значение $S=1$. Таким образом, основное состояние дейтрона может быть представлено как сумма членов ($M_S = \pm 1, 0$) вида

$$\varphi_s(r) U_{1, M_S} \bar{E}_{0,0} \quad \text{и} \quad \varphi_d(r) Y_{2, M}(\theta, \varphi) U_{1, M_S} \bar{E}_{0,0}, \quad (29.14)$$

где $\varphi_d Y_{2, M}$ — пространственная часть волновой функции с $l=2$. В действительности можно показать, что такой вид функции справедлив точно, а не только в первом порядке теории возмущений, если считать φ_s произвольной функцией с $l=0$, отличающейся от исходной φ_{1s} (см. задачу 29.8). Теперь, согласно (29.12), квадрупольный момент основного состояния равен линейной комбинации членов

$$\int \varphi_s^* Q \varphi_d Y_{2, M} dv \quad \text{и} \quad \int \varphi_d^* Q \varphi_d Y_{2, M} dv$$

и не исчезает тождественно.

Эти заключения о волновой функции дейтрона можно резюмировать следующим образом. Полная волновая функция может быть записана в виде

$$\psi = \psi_d(\mathbf{R}) d_m \quad (m \equiv M_J = 0, \pm 1), \quad (29.15)$$

где $\psi_d(\mathbf{R})$ описывает движение центра тяжести \mathbf{R} , а d_m — функция вида (29.14), описывающая внутреннее движение. Мы имеем также, что d_m преобразуется по представлению $D^{(1)}$ при пространственных и спиновых вращениях ($J=1$) и по представлению $D^{(0)}$ при вращениях в пространстве изотопического спина ($T=0$) и обладает положительной четностью; все это полностью определяет симметрию (29.15). Если симметрия ψ задана, то для большинства применений нет необходимости рассматривать детальную внутреннюю структуру дейтрона. Мы можем рассматривать дейтрон как новый тип элементарной частицы, которая описывается „спиновой“ функцией d_m , причем три

состояния $m = 0, \pm 1$ относятся к некоторой внутренней степени свободы. Вот почему в (29.15) мы использовали строчные буквы d и m в соответствии с обычной практикой использования строчных букв для отдельных частиц и прописных — для сложных систем. С этой точки зрения часто говорят, что дейтрон имеет „спин“, равный единице, хотя квантовое число $J = 1$ в действительности определяется комбинацией внутреннего пространственного движения и истинного спинового момента¹⁾.

Аналогичные соображения могут быть, конечно, применены к любому ядру. Они широко использованы в § 21, где ядро рассматривается как „черный ящик“, характеризуемый определенным полным „спином“, магнитным моментом, квадрупольным моментом и т. д. Таким образом, имеется полная аналогия с описанием электронов функцией u_{\pm} или нуклонов функцией ξ_{\pm} , причем единственное различие состоит в том, что в случае дейтрона мы знаем, каким образом внутренняя степень свободы описывает относительное движение протона и нейтрона. Это описание состоит в том, что d_m содержит смесь пространственного состояния с $L = 0$ и $L = 2$ и является собственной функцией²⁾ S^2 , соответствующей $S = 1$.

Другие частицы

Как упоминалось выше, способ описания, аналогичный (29.15), может быть применен к другим частицам. Например, волновая функция α внутреннего движения α -частицы имеет $J = T = 0$ в соответствии с предсказанием оболочечной модели. Таким образом, волновую функцию α -частицы мы можем записать в виде

$$\psi = \psi_{\alpha}(\mathbf{R}) \alpha, \quad (29.16)$$

где $\psi_{\alpha}(\mathbf{R})$ соответствует движению центра тяжести \mathbf{R} , а функция α инвариантна при вращениях в обычном и спиновом пространствах и в пространстве изотопического спина и имеет положительную четность.

Аналогично для π -мезона можно написать

$$\psi = \psi_m(R) \pi^m (m = 0, +, -), \quad (29.17)$$

где π^+ , π^0 , π^- обозначают волновые функции внутреннего движения соответствующих π -мезонов. Из эксперимента известно, что эти

¹⁾ Если имеется возможность спутать спиновый момент с моментом электронов, то вместо J для полного внутреннего момента, т. е. для „спина“, нуклонов или других сложных частиц используется I , как, например, в § 21.

²⁾ Однако d_m не преобразуется по представлению $D^{(1)}$ при вращениях спина и M_S не является хорошим квантовым числом

частицы имеют нулевой собственный спиновый момент, так что все волновые функции π^m инвариантны при вращениях. Известно также, что $\Pi\pi^m = -\pi^m$, где Π — пространственная инверсия, т. е. все π^m имеют отрицательную четность.

Из эксперимента также известно, что π -мезоны тесно связаны с ядерными силами [8]. В частности, найдено, что силы между π -мезонами и нуклонами имеют такие же радиус и величину, как силы между нуклонами, и что они также являются в хорошем приближении зарядово-независимыми. Поэтому естественно искать единую теорию взаимодействия, которая охватывает как π -мезоны, так и нуклоны. Чтобы достигнуть этого, будем рассматривать три типа π -мезонов как три различные внутренние состояния одной частицы, которые описываются координатой изотопического спина τ_z ; при этом функции π^+ , π^0 , π^- преобразуются при вращениях в изотопическом пространстве как стандартные базисные векторы (8.18) с $M_T = 1, 0, -1$ и $T = 1$. Сильные взаимодействия можно снова выразить через операторы τ и, если эти взаимодействия инвариантны при вращениях в пространстве изотопического спина, то они являются зарядово-независимыми.

Аналогично формализм изотопического спина может быть распространен на все сильно взаимодействующие частицы. В табл. 35

Таблица 35

Квантовые числа сильно взаимодействующих частиц

Частица	Масса *	Спин	Четность	T	M_T	N	Странность
<i>Нуклоны</i>							
Протон	1840	$1/2$	(+)	$1/2$	$1/2$	1	0
Нейтрон	1840	$1/2$	(+)	$1/2$	$-1/2$	1	0
Антипротон	1840	$1/2$	(-)	$1/2$	$-1/2$	-1	0
Антинейтрон	1840	$1/2$	(-)	$1/2$	$1/2$	-1	0
<i>Мезоны</i>							
π^+, π^0, π^-	270	0	(-)	1	1, 0, -1	0	0
K^+, K^0	970	0	?	$1/2$	$\pm 1/2$	0	1
\bar{K}^0, K^-	970	0	?	$1/2$	$\pm 1/2$	0	-1
<i>Гипероны</i>							
Δ^0	2180	$1/2$?	0	0	1	-1
$\Sigma^+, \Sigma^0, \Sigma^-$	2330	$1/2$?	1	1, 0, -1	1	-1
Ξ^0, Ξ^-	2580	$1/2$?	$1/2$	$\pm 1/2$	1	-2

* Массы даны в единицах электронных масс.

приведены значения T и M_T для волновых функций, описывающих некоторые из этих частиц. Кроме того, было найдено, что имеются другие квантовые числа, описывающие состояния частиц, а именно число нуклонов N и странность. Эти квантовые числа, по-видимому, связаны с инвариантными свойствами гамильтониана относительно некоторых преобразований, затрагивающих какую-то новую переменную, пока еще не найденную. В любом случае заряд частицы равен

$$e \left[M_T + \frac{1}{2} N + \frac{1}{2} (\text{странность}) \right],$$

причем это выражение является обобщением (28.7). Понятие изотопического спина, по-видимому, неприменимо к электронам, позитронам, нейтрино и μ -мезонам (известным под общим названием лептонов), которые не являются сильно взаимодействующими частицами

Литература

Ядерные силы рассматриваются в книгах Бете и Моррисона [8], Блатта и Вайскопфа [12] и Закса [121], а также в других работах, ссылки на которые приведены в этом параграфе.

Резюме

Рассмотрены сильные взаимодействия нуклонов и других элементарных частиц и в частности следствия, вытекающие из зарядовой независимости этих взаимодействий. Описаны форма гамильтониана, существование мультиплетов изотопического спина, состояния дейтрона и других частиц.

Задачи

29.1. Предположить, что ядерные силы являются только зарядово-симметричными, но не обязательно зарядово-независимыми, т. е. силы $n-n$ и $p-p$ равны между собой, но отличаются от сил $n-p$. Какое из взаимодействий (29.4) допустимо в этом случае в гамильтониане?

29.2. Подействовать каждым из взаимодействий (29.4б) на функции Ξ (28.8) и показать, что из них нельзя образовать зарядово-независимую линейную комбинацию. Отметим необходимость использовать следующие условия: 1) гамильтониан должен быть симметричен относительно перестановки координат частиц и 2) коэффициенты, входящие в линейные комбинации, должны быть все действительными вследствие эрмитовости гамильтониана ([122], § 22). Критически рассмотреть также все предположения, сделанные при получении данных табл. 32.

29.3. Предположить, что ядерный гамильтониан инвариантен при пространственном отражении, но не обязательно является зарядово-независимым. Какие из приведенных ниже взаимодействий будут тогда допустимы?

$$[(s_1 + s_2) \cdot p] \cdot r, \quad s_1 \cdot \tau_1 + s_2 \cdot \tau_2, \quad [s_1 \cdot s_2] \cdot r (\tau_1 \cdot \tau_2),$$

$$[(s_1 - s_2) \cdot p] \cdot r (\tau_{1z} - \tau_{2z}), \quad (s_1 \cdot s_2) I (\tau_{1+} \tau_{2-} - \tau_{1-} \tau_{2+}).$$

где

$$r = r_1 - r_2, \quad p = p_1 - p_2.$$

29.4. Является ли электромагнитное взаимодействие инвариантным относительно изотопических вращений вокруг оси z ?

29.5. Определить квантовые числа J , T и четности для уровней энергии наименьших конфигураций ядер Li^8 , Be^8 и B^8 .

29.6. Предполагая, что гамильтониан является зарядово-независимым и инвариантным относительно пространственного отражения, показать, что собственные функции гамильтониана для двух нуклонов являются также собственными функциями S^2 , где S — оператор полного спинового момента.

29.7. Если предположить, что гамильтониан содержит только вигнеровское и гейзенберговское взаимодействия (см. табл. 32), то каким должен быть знак $V_T(r)$, чтобы объяснить уровни энергии дейтрона?

29.8. Показать, что (29.14) дает общий вид волновой функции основного состояния дейтрона в присутствии тензорного взаимодействия. Используя коэффициенты Вигнера, выписать правильные линейные комбинации членов вида (29.14), соответствующие собственным состояниям с $m \equiv M_J = 1, 0, -1$.

29.9. Предположить, что ядерный гамильтониан содержит спин-орбитальный член

$$V_{LS}(r) [(r_1 - r_2) \cdot (p_1 - p_2)] (s_1 + s_2)$$

и взаимодействия табл. 32, *исключая* тензорное. Можно ли в этом случае объяснить квадрупольный момент дейтрона в основном состоянии?

29.10*. Выписать все ядерные взаимодействия, которые допустимы с точки зрения свойств симметрии (исключая предположение зарядовой независимости) и не зависят или зависят линейно от импульса частиц [41].

29.11. Пусть несколько нуклонов в ядре взаимодействуют между собой посредством зарядово-независимых сил. Утверждается, что при этом плотность заряда в ядре должна быть равной плотности частиц, умноженной на Ze/A . Доказать это утверждение или показать, почему оно не верно.

§ 30. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

В двух предыдущих параграфах мы рассмотрели свойства симметрии собственных состояний ядер, в особенности свойства симметрии, связанные с изотопическим спином. Мы применим теперь эти понятия к реакциям, когда ядра принимают участие в процессах, зависящих от времени. В частности мы поясним, как можно использовать свойства симметрии для определения правил отбора в реакциях, для анализа углового распределения продуктов реакции и для расчета отношений поперечных сечений, если имеется несколько взаимосвязанных реакций.

Четность π^- -мезона

Чтобы проиллюстрировать характер рассматриваемых вопросов, мы в качестве первого примера рассмотрим реакцию



и используем ее для определения четности π^- -мезона. Эта реакция происходит в тех случаях, когда π^- -мезон задерживается некоторым веществом, содержащим дейтерий. Будучи отрицательно заряженным, он может захватиться на стабильную электроноподобную орбиту дейтрона и затем быстро перейти на самый низкий $1s$ -уровень. Радиус этой орбиты вследствие различия масс в 273 ($= m_\pi/m_e$) раз меньше радиуса соответствующей электронной орбиты. Таким образом, мезон проводит внутри ядра довольно заметную часть времени, в течение которого может произойти реакция (30.1). Начальную волновую функцию до реакции можно записать в обозначениях (29.15) и (29.17) в виде

$$\Psi_i = \psi_{1s}(|\mathbf{r}_d - \mathbf{r}_\pi|) \pi^- d_m. \quad (30.2)$$

Всюду в этом параграфе мы будем использовать индексы i и f для обозначения начального и конечного состояний. Так как π -мезон имеет нулевой спин (см. табл. 35), а спин дейтрона равен 1, то Ψ_i преобразуется при вращениях по представлению $D^{(1)}$. Дейтрон обладает положительной внутренней четностью (см. § 29), поэтому четность начального состояния

$$\omega_i = \omega_\pi, \quad (30.3)$$

где ω_π - внутренняя четность π -мезона, которую мы хотим определить. Рассмотрим теперь состояния двух нейтронов в реакции (30.1) и выпишем систему базисных волновых функций

$$\Psi = \psi_l(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2) U_{S, M_S}^{\xi_1 \xi_2}, \quad (30.4)$$

описывающих эти состояния: здесь ψ_l преобразуется при вращениях по представлению $D^{(l)}$ и $S = 0$ или 1. Чтобы функция Ψ была антисимметричной, мы должны взять или четное l и $S = 0$ (т. е. сим-

метричную ψ_l и антисимметричную U_{S, M_s}), или нечетное l и $S \equiv 1$. Используя спектроскопические обозначения § 11, мы, следовательно, имеем состояния 1S_0 , $^3P_{0,1}$ или 2 , 1D_2 , $^3F_{2,3}$ или 4 и т. д.; произвольное состояние, например, с $J=2$, будет линейной комбинацией состояний 3P_2 , 1D_2 , 3F_2 . Теперь мы выскажем утверждение, что значение J и четность после реакции должны быть такими же, как до реакции. Таким образом, поскольку начальное значение $J=1$, конечным состоянием может быть только 3P_1 . Оно имеет отрицательную четность, так как $l=1$; поэтому, согласно (30.3), π^- -мезон имеет отрицательную четность. Это рассуждение основано на предположении, что J и четность не меняются во время реакции. Для доказательства этого предположения мы сначала должны установить следующую теорему.

Фундаментальная теорема

Рассмотрим атом в ящике, содержащем также некоторое количество электромагнитного излучения, и рассмотрим два уровня энергии этого атома E_1 и E_2 с волновыми функциями ψ_1 и ψ_2 . Напомним ([122], § 8), что стационарное состояние изолированной системы зависит от времени только посредством множителя $\exp(-iEt/\hbar)$ и является собственной функцией гамильтониана. Функция ψ_1 является собственной функцией гамильтониана атома, однако нельзя говорить, что атом, находящийся в состоянии ψ_1 , образует стационарное состояние всей системы, поскольку атом может поглотить (испустить) квант излучения и перейти в состояние ψ_2 . Чтобы получить стационарное состояние, следует взять линейную комбинацию состояний атома в состоянии ψ_1 и N фотонов и атома в состоянии ψ_2 и $N-1$ фотонов в ящике.

Аналогично можно выписать гамильтониан \mathcal{H}_3 трех частиц в начале реакции (30.1) (π^- , протон, нейтрон), используя парные взаимодействия, приведенные в табл. 32, и кулоновские силы, и мы, вероятно, нашли бы, что (30.2) является удовлетворительной собственной функцией. Однако такой гамильтониан \mathcal{H}_3 является неполным, а начальное состояние (30.2) на самом деле не является стационарным состоянием всего пион-нуклонного поля, так как на опыте наблюдается реакция (30.1)

Гамильтониан \mathcal{H}_3 особенно неудовлетворителен в том отношении, что он относится к фиксированному числу частиц, а именно к трем, и не может описывать процессы, содержащие аннигиляцию или рождение частиц. Таким образом, необходим теоретико-полевой гамильтониан, который может описывать такие процессы. Как это достигается, можно видеть на примере кулоновского отталкивания. Кулоновское взаимодействие между двумя частицами обычно записывается в виде $e_1 e_2 / r_{12}$, однако, используя электрическое поле \mathcal{E} , можно выразить

эту электростатическую энергию нескольких частиц в виде $(1/8\pi) \int \mathcal{E}^2 dv$, оставляя число частиц совершенно неопределенным. В дальнейшем мы будем предполагать, что все гамильтонианы являются гамильтонианами такого очень общего теоретико-полевого типа. Более того, мы предполагаем, что реакция описывается не как неожиданное изменение волновой функции от одного вида к другому, а как непрерывное развитие исходной волновой функции под действием такого общего гамильтониана.

Теперь мы докажем следующую теорему: *Если гамильтониан \mathcal{H} инвариантен относительно преобразований T группы \mathfrak{G} (не включающих время) и если система волновых функций $\psi_\mu(t)$ преобразуется по представлению $D_{\lambda\mu}(T)$ в некоторый момент времени $t=t_0$, то $\psi_\mu(t)$ преобразуется по тому же самому представлению $D_{\lambda\mu}(T)$ в любой момент времени t* . Вместо теоретико-полевого рассмотрения мы используем зависящее от времени уравнение Шредингера

$$\left[\mathcal{H}(q) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi_\mu(q, t) = 0, \quad (30.5)$$

где q обозначает все координаты системы, кроме t . Оператор в (30.5) инвариантен относительно преобразований группы \mathfrak{G} , и собственные функции $\psi_\mu(q, t)$ в момент времени $t=t_0$ можно рассортировать либо по неприводимым представлениям группы \mathfrak{G} , либо любым другим удобным образом, например в соответствии с $D_{\lambda\mu}(T)$. Поскольку преобразования симметрии не затрагивают времени t , оно является лишь параметром, принимающим любое значение от $-\infty$ до $+\infty$. Поэтому трансформационные свойства $\psi_\mu(t)$ не меняются во времени, что и доказывает теорему¹⁾. Два варианта этого доказательства указываются в задачах 30.1 и 30.2.

Рассмотрим в качестве примера реакцию (30.1). Гамильтониан в этом случае инвариантен относительно вращений и пространственного отражения. Начальное состояние обладает также определенным значением J и четностью, так что эти квантовые числа не могут измениться в течение реакции. В этом и состоит наше утверждение.

Эта теорема часто выражается в несколько более слабой форме: *если оператор коммутирует с гамильтонианом, то он*

¹⁾ Еще более прямой путь доказательства теоремы основан на том, что решение уравнения (30.5) можно записать в виде

$$\psi_\mu(q, t) = \exp[i(t_0 - t)\mathcal{H}] \psi_\mu(q, t_0).$$

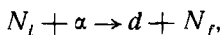
Экспонента инвариантна относительно преобразований группы \mathfrak{G} и, следовательно, $\psi_\mu(q, t)$ преобразуется так же, как $\psi_\mu(q, t_0)$.

является интегралом движения. Это вытекает из уравнения (17.1)

$$\frac{dA}{dt} = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)(A\mathcal{H} - \mathcal{H}A).$$

Чтобы установить соответствие этой теоремы с предыдущей формулировкой фундаментальной теоремы, заметим, что все преобразования симметрии коммутируют с гамильтонианом и являются, таким образом, интегралами движения [см. уравнение (17.5)]. Эта формулировка теоремы полностью пригодна для многих приложений, например для рассмотренной выше реакции (30.1). Здесь операторы J^2 и J_z и оператор четности Π коммутируют с \mathcal{H} и, следовательно, являются интегралами движения. Таким образом, начальная и конечная волновые функции относятся к тем же самым значениям квантовых чисел J , M_J и ω .

Рассмотрим теперь реакцию



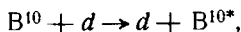
называемую реакцией (α, d) , где N_i , N_f — начальное и конечное ядра. Начальной волновой функцией является

$$\Psi_i = \psi_{N_i} \psi_\alpha. \quad (30.6)$$

куда, как и в (28.14), следует включить антисимметризирующий оператор $[(n+p)!]^{-1/2} \sum \delta_{pP}$, но это не влияет на другие трансформационные свойства. Поскольку волновые функции α -частицы и дейтрона инвариантны относительно изотопических вращений [см. выражения (29.15) и (29.16)], имеем $T_i = T_f$, причем эти величины являются значениями T в ядре, т. е. мы имеем правило отбора

$$\Delta T = 0 \quad \text{для} \quad (\alpha, \alpha), (\alpha, d), (d, \alpha), (d, d). \quad (30.7a)$$

Для реакций (α, α) , (d, α) и (d, d) наличие такого же правила отбора доказывается аналогично. Например, рассмотрим реакцию



оставляющую конечное ядро в возбужденном состоянии. Мы предполагаем, что ядро B^{10} первоначально находится в основном состоянии, которое, согласно фиг. 44, имеет $T=0$. Следовательно, реакция не может оставить ядро в одном из его состояний с $T=1$; это помогает определить экспериментально значения T для разных состояний (см. фиг. 44). Аналогично имеем правило отбора

$$\Delta T = 0, \pm 1 \quad \text{для} \quad (n, n), (n, p), (p, n), (p, p). \quad (30.7b)$$

Сечение образования π -мезона

Рассмотрим теперь различные сечения $\sigma_{\theta\varphi}$ ([122], § 18) реакций

$$p + p \rightarrow \pi^+ + d. \quad (30.8)$$

$$p + n \rightarrow \pi^0 + d. \quad (30.9)$$

Пусть вначале нуклоны находятся в состояниях ψ и φ . Для реакции (30.8) начальная волновая функция имеет вид

$$\Psi_{i,pp} = 2^{-1/2} [\psi(1)\varphi(2) - \psi(2)\varphi(1)] \Xi_{1,1}. \quad (30.10)$$

Под влиянием сильного взаимодействия эта волновая функция перейдет со временем в

$$\Psi_f = a\Psi(p + p) + b\Psi(\pi^+ + d), \quad (30.11)$$

где коэффициенты зависят от энергии и вида ψ и φ , например от того, действительно ли нуклоны двигаются навстречу друг другу. Таким образом, имеется определенная вероятность $|b|^2$ найти конечное состояние $\pi^+ + d$, и она дает сечение реакции (30.8). Аналогично, если в реакции (30.9) мы возьмем те же самые ψ и φ и отнесем их соответственно к протону и нейтрону, то начальная волновая функция будет иметь вид

$$\begin{aligned} \Psi_{i,pn} &= 2^{-1/2} [\psi(1)\varphi(2)\xi_{+1}\xi_{-2} - \psi(2)\varphi(1)\xi_{+2}\xi_{-1}] = \\ &= \frac{1}{2} [\psi(1)\varphi(2) + \psi(2)\varphi(1)] \Xi_{0,0} + 2^{-1/2} [\psi(1)\varphi(2) - \psi(2)\varphi(1)] \Xi_{1,0}. \end{aligned} \quad (30.12)$$

Учтем теперь, что состояние $\pi^0 + d$ имеет $T=1$, так что первый член в (30.12) с $T=0$ никогда не может перейти в состояние $\pi^0 + d$. Второй член связан с (30.10) изотопическим вращением и, благодаря инвариантности сильных взаимодействий относительно изотопических вращений, используя фундаментальную теорему, мы находим, что этот член волновой функции изменяется со временем следующим образом:

$$2^{-1/2} [\psi(1)\varphi(2) - \psi(2)\varphi(1)] \Xi_{1,0} \rightarrow a\Psi(p + n) + b\Psi(\pi^0 + d)$$

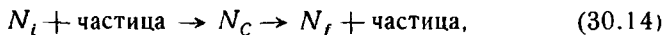
с теми же коэффициентами, что и в (30.11). Так как (30.12) содержит дополнительный множитель $2^{-1/2}$, вероятность образования $\pi^0 + d$ составляет только половину от вероятности образования $\pi^+ + d$, поэтому

$$\sigma_{i\varphi}(p + n \rightarrow \pi^0 + d) = \frac{1}{2} \sigma_{i\varphi}(p + p \rightarrow \pi^+ + d). \quad (30.13)$$

Это соотношение выполняется для любого специального начального геометрического расположения и для всех углов вылета продуктов реакции.

Составные ядра

Предположим, что легкое ядро бомбардируется такими частицами, как n , p , d , α и т. д. с энергией несколько мегаэлектронвольт. Каждая частица может вовсе не попасть в ядро или может „отскокить от поверхности“ или испытать лишь отклонение, обусловленное кулоновскими силами. Но если частица проникает в ядро, она немедленно взаимодействует с ближайшими нуклонами с энергией взаимодействия порядка 25 Мэв , так что она быстро теряет свою избыточную кинетическую энергию и становится частью ядра. Вообще говоря, вероятность образования составного ядра велика только в тех случаях, когда имеющееся количество энергии соответствует определенному возбужденному состоянию этого ядра, т. е. когда сечение обладает острым резонансным пиком при этой энергии. Это новое составное ядро является, вообще говоря, совершенно нестабильным вследствие избытка нуклона (или нуклонов) и кинетической энергии. Тем не менее оно существует сравнительно долго, прежде чем распадется, поскольку статистические флуктуации должны сосредоточить достаточный избыток энергии на одной частице, для того чтобы она покинула ядро. Поэтому фактически имеет место двойная реакция



и можно применять правила отбора к каждой стадии реакции. Например, правила отбора (30.7а) и (30.7б) для изотопического спина записываются соответственно в виде

$$T_i = T_C = T_f \quad \text{и} \quad T_i \pm \frac{1}{2} = T_C = T_f \pm \frac{1}{2}.$$

Угловое распределение продуктов реакции

Предположим, например, что составное ядро находится в состоянии с $J=0$. Тогда продукты реакции должны вылетать сферически симметрично относительно системы центра масс. Наоборот, если продукты реакции распределены полностью изотропно, то это является сильным указанием на то, что составное ядро находится в состоянии с $J=0$, если оно состоит из четного числа нуклонов. Соответствующий результат для $J_C > 0$ состоит в том, что *дифференциальное сечение реакции $\sigma(\theta, \varphi)$ не может содержать членов с более высокой степенью $\cos \theta$, чем $(\cos \theta)^{2J}$, если J — целое число, и $(\cos \theta)^{2J-1}$, если J — полуцелое число.* Это мы теперь докажем и назовем *первой теоремой об угловом распределении.*

Пусть ψ_{Cm} , где $m = M_J$, есть начальное состояние составного ядра. Конечная волновая функция может быть записана в виде ([122], § 18)¹⁾

$$\Psi_{fn} = F_{m\rho}(\theta, \varphi) \left(\frac{e^{ikr}}{rv^{1/2}} \right) \Phi_\rho \quad (\text{суммирование по } \rho)$$

и соответствует расходящейся волне, здесь v — скорость вылетающей частицы относительно конечного ядра, Φ_ρ равно произведению волновых функций внутреннего состояния вылетающей частицы и конечного ядра, а ρ указывает их спиновые состояния. Поперечное сечение

$$\sigma(\theta, \varphi) = \sum_m a_m \sigma_m, \quad (30.15)$$

где

$$\sigma_m = \sum_\rho |F_{m\rho}(\theta, \varphi)|^2. \quad (30.16)$$

Здесь производится суммирование по ρ , так как мы предполагаем, что направление спина конечного ядра и частицы не измеряются, и нас интересует сечение, просуммированное по всем различным спиновым состояниям ρ . В выражении (30.15) a_m — вероятность образования составного ядра в состоянии ψ_{Cm} . Если начальное ядро и падающий пучок не поляризованы, то все симметрично относительно оси падающего пучка, которую мы выберем в качестве оси z . Мы имеем $a_m = a_{-m}$, и a_m не зависит от угла φ . Рассмотрим теперь действительные преобразования вращения координат T . Функция ψ_{Cm} преобразуется по представлению $D_{mm}^{(J)}$. Предположим, что $F_{m\rho}$ преобразуется по неопределенному представлению $D_{m\rho, m'\rho'}$. Кроме того, Φ_ρ преобразуется по произведению представлений $D^{(J_f)} \times D^{(J_p)}$, где J_f и J_p — значения J для конечного ядра и частицы. Для простоты мы будем писать матрицу произведения этих представлений в виде $t_{\rho\rho'}$. Далее, согласно приведенной выше фундаментальной теореме, ψ_{Cm} и Ψ_{fn} преобразуются одинаковым образом, так что мы имеем

$$\begin{aligned} T\Psi_{fn} &= D_{mm}^{(J)} \Psi_{fn} = D_{mm}^{(J)} \delta_{\rho\rho'} F_{m\rho} \Phi_\rho A = T[F_{m'\rho'} \Phi_{\rho'} A] = \\ &= D_{m\rho m'\rho'} t_{\rho'\rho''} F_{m\rho} \Phi_{\rho'} A, \end{aligned}$$

где A — сферически симметричный множитель $\exp(ikr)/rv^{1/2}$. Таким образом,

$$D_{m\rho m'\rho'} t_{\rho'\rho''} = D_{mm}^{(J)} \delta_{\rho\rho'}. \quad (30.17)$$

Так как вращения являются унитарными преобразованиями, то t есть унитарная матрица (см. приложение В, лемма 2 и задачу В. 2) и

¹⁾ См. также [87], § 105. — Прим. ред.

$\tilde{f}^* = t^{-1}$. Решая (30.17), имеем

$$D_{m\rho, m'\rho'} = D_{mm'}^{(J)} t_{\rho\rho'}^*.$$

Таким образом, функции $F_{m\rho}$ преобразуются так же, как $\psi_{Cm} \Phi_\rho^*$, и, согласно (30.16), σ_m преобразуется как

$$\psi_{Cm}^* \psi_{Cm} \left(\sum_\rho \Phi_\rho^* \Phi_\rho \right). \quad (30.18)$$

Итак, мы имеем (используя правило суммирования)

$$T \Phi_\rho^* \Phi_\rho = t_{\rho'\rho}^* t_{\rho\rho'} \Phi_{\rho'}^* \Phi_{\rho'} = t_{\rho\rho'} t_{\rho\rho'}^{-1} \Phi_\rho^* \Phi_{\rho'} = \Phi_\rho^* \Phi_{\rho'},$$

так что $\sum \Phi_\rho^* \Phi_\rho$ является инвариантом при вращениях. Следовательно, каждое σ_m , а также σ , преобразуется подобно $\psi_{Cm}^* \psi_{Cm}$ (по m нет суммирования), т. е. по представлению

$$D^{(J)} \times D^{(J)} = \sum_l D^{(l)},$$

где наибольшее значение l равно $2J$. Таким образом, если $\sigma(\theta, \varphi)$ выражается через сферические функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, то разложение не может содержать членов с $l > 2J$. Следовательно, в разложении по $\cos \theta$ не может встретиться степень выше чем $(\cos \theta)^{2J}$. Кроме того, так как ψ_{Cm} и σ_ρ имеют определенную четность, согласно (30.18), σ является инвариантом относительно преобразования инверсии и содержит только четные степени $\cos \theta$. Следовательно, когда J есть полуцелое число, в σ не может встретиться степень $\cos \theta$ выше чем $(\cos \theta)^{2J-1}$, что доказывает теорему. Эти результаты дают важный метод определения значений J для возбужденных состояний ядер.

Момент количества движения и правила отбора по четности

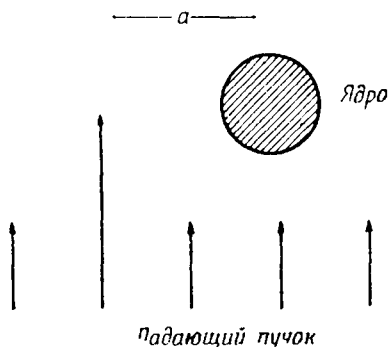
Согласно фундаментальной теореме, значение J и четность остаются неизменными в течение реакции. Однако этот вывод не является таким практически полезным правилом, как может показаться на первый взгляд поскольку начальное состояние, вообще говоря, не обладает ни определенным моментом, ни определенной четностью. С классической точки зрения параллельный падающий пучок содержит частицы, имеющие все моменты количества движения от нуля до бесконечности относительно данного ядра мишени, в зависимости от того, насколько близко к ядру проходит путь частицы (фиг. 45). С квантовомеханической точки зрения падающий пучок представляется

плоской волной

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta), \quad (30.19)$$

$$j_l(x) = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{1/2} J_{l+1/2}(x),$$

где слагаемые, преобразующиеся при вращениях по различным представлениям $D^{(l)}$, приведены в явном виде и $j_l(kr)$ — сферическая функция Бесселя. Слагаемые с $l=0, 1, 2, \dots$ называются s -, p -, d -волнами и т. д.; они имеют четность $(-1)^l$.



Фиг 45. Пучок частиц, падающий на ядро.

Момент количества движения данной частицы относительно ядра равен $l\hbar a$, где a — так называемый прицельный параметр. Он равен величине максимального сближения с ядром, если частица движется по прямому пути.

Хотя падающая волна содержит все слагаемые, не обязательно все они принимают участие в реакции. С классической точки зрения чем больше момент $l\hbar$, тем больше расстояние $a = l\hbar/mv$ (см. фиг. 45), на которое частица приближается к ядру, и если $a \gg R$, где R — радиус ядра, то частица не столкнется с ядром. С квантовомеханической точки зрения при малых l имеем

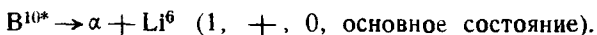
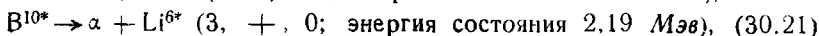
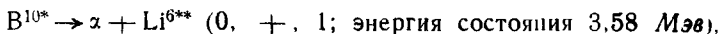
$$j_l(kr) = \frac{(kr)^l}{(2l+1)!} (1 + \text{высшие степени } kr),$$

поэтому, согласно (30.19), вероятность, что частица пройдет достаточно близко от ядра, чтобы сильно с ним взаимодействовать, мала для больших l и малых скоростей (малых k). При очень низких скоростях только s -волна вносит существенный вклад в любую реакцию; вообще, преобладающую роль в реакции играет волна с наи-

низшим l , которое может давать вклад в реакцию в соответствии с правилами отбора. Покажем теперь, как можно использовать реакцию для получения некоторой информации о данном возбужденном состоянии ядра V^{10} . Рассмотрим образование возбужденного состояния составного ядра V^{10} с энергией 8,89 Мэв



и три способа его распада



Здесь звездочки обозначают возбужденные состояния; используется набор квантовых чисел J, ω, T . При образовании составного ядра (30.20) мы не знаем априори, какие l -слагаемые в падающей волне преобладают в реакции и, следовательно, не получаем информации о составном ядре. Почти то же самое относится и к уходящей волне α -частицы в (30.21), но все же некоторую информацию мы можем отсюда извлечь.

Экспериментально найдено, что имеет место только первый способ распада в (30.21). Так как распад происходит по первому способу, и α -частица имеет $T=0$, мы заключаем, что состояние V^{10*} имеет $T=1$, подобно состоянию Li^{6**} с энергией 3,58 Мэв; это согласуется с тем, что два других распада не происходят на опыте. По анизотропии углового распределения α -частиц можно было бы в таком случае установить верхнюю границу значений J . Однако имеется другое объяснение. В ядрах инвариантными относительно изотопических вращений являются только сильные взаимодействия, в то время как электромагнитные взаимодействия, которые примерно в 100 раз слабее, не являются инвариантными. Таким образом, T не является точным квантовым числом, характеризующим состояние; поэтому возможно, что ядро V^{10*} находится преимущественно в состоянии с $T=0$ с небольшой ($\sim 1\%$) примесью состояния с $T=1$. Это объясняет, почему наблюдается первая реакция в (30.21). Но правила отбора по изотопическому спину не запрещают протекание двух других реакций в (30.21), и тот факт, что они не наблюдаются, должен быть обусловлен каким-то дополнительным правилом отбора. Это ограничивает возможные значения J и ω для состояния V^{10} . Предположим, например, что $J > 0$. Тогда распад в основное состояние лигия разрешен, если α -частица вылетает в l -состоянии с $l=J$ или $l=J-1$ в соответствии с условием $(-1)^l = \omega$, при этом не запрещенным был бы также распад в состояние с энергией 2,19 Мэв. Однако V^{10*} не может распадаться в основное состояние Li^6 и состояние с энергией 2,19 Мэв из состояния с $J=0$ и $\omega = +1$,

поскольку при этом требовалась бы l -волна с нечетным l , которая нарушала бы сохранение четности. Следовательно, мы заключаем, что V^{10*} может быть состоянием с $J=0$, $\omega = +1$, $T=0$, содержащим примесь состояния с $T=1$. Другие данные подкрепляют предположенную вначале альтернативу, что основное состояние V^{10} имеет $T=1$ с малой примесью $T=0$. В таком случае отсутствие последних двух реакций в (30.21) указывает на то, что либо состояние V^{10*} имеет $J=0$, $\omega = +1$ по тем же причинам, что и выше, либо примесь состояния с $T=0$ очень незначительна [91].

Вторая теорема об угловом распределении

Рассмотрим реакцию, в которую преобладающий вклад из падающего пучка частиц (30.19) вносит волна с определенным l . Тогда начальную волновую функцию можно записать в виде

$$\Psi_{i, \rho m} = f(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \varphi_{\rho},$$

где φ_{ρ} описывает определенное спиновое состояние ρ падающей частицы и начального ядра. Аналогично конечная волновая функция имеет вид

$$\Psi_{f, \rho m} = F_{\rho \lambda m}(\theta, \varphi) \left(\frac{l^{ikr}}{r v^{1/2}} \right) \Phi_{\lambda},$$

где Φ_{λ} задает спиновое состояние конечного ядра и конечной частицы. Предположим, что при вращениях различные функции преобразуются с помощью следующих унитарных матриц:

$$\begin{array}{llll} \text{Функция} & Y_{lm}, & \varphi_{\rho}, & F_{\rho \lambda m}, & \Phi_{\lambda}. \\ \text{Матрица} & D_{mm}^{(l)}, & t_{\rho\rho'}, & D_{\rho \lambda m \rho' \lambda' m'}, & T_{\lambda \lambda'}. \end{array}$$

Поскольку, согласно фундаментальной теореме, $\Psi_{i, \rho m}$ и $\Psi_{f, \rho m}$ преобразуются одинаковым образом, мы имеем по аналогии с (30.17)

$$D_{mm'}^{(l)} t_{\rho\rho'} \delta_{\lambda\lambda'} = D_{\rho \lambda m \rho' \lambda' m'} T_{\lambda' \lambda''}.$$

Решая это уравнение, получаем

$$D_{\rho \lambda m \rho' \lambda' m'} = D_{mm'}^{(l)} t_{\rho\rho'} T_{\lambda \lambda'}^*.$$

Таким образом, функции $\sigma_m(\theta, \varphi) = \sum_{\lambda \rho} |F_{\rho \lambda m}|^2$ преобразуются так же, как

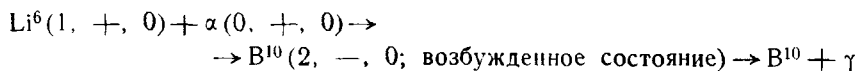
$$Y_{lm}^* Y_{lm} \left(\sum_{\rho} \varphi_{\rho}^* \varphi_{\rho} \right) \left(\sum_{\lambda} \Phi_{\lambda}^* \Phi_{\lambda} \right).$$

Как и в (30.18), каждая скобка инвариантна относительно вращений, так что σ_m преобразуется по представлению

$$D^{(l)} \times D^{(l)} = \sum D^{(L)},$$

где наибольшее значение, которое может принимать L , равно $2l$. Если мы выбираем ось z параллельно падающему пучку, то сечение реакции $\sigma(\theta, \varphi)$ равно σ_0 и не зависит от φ . Следовательно, $\sigma(\theta)$, разложенное в ряд по $\cos\theta$, не может содержать членов выше чем $(\cos\theta)^{2l}$, где l задается l -волной в падающем пучке, которая дает преобладающий вклад в реакцию. Это вторая теорема об угловом распределении.

Рассмотрим, например, реакцию



где цифры в скобках являются квантовыми числами J , четности π и T соответственно. Если мы учитываем только l -е слагаемое в (30.19), то начальная волновая функция преобразуется при вращениях по представлению $D^{(l)} \times D^{(l)} \times D^{(0)}$, поэтому l должно быть равно по крайней мере 1, чтобы получить составное ядро в состоянии с $J=2$. Кроме того, $l=1$ дает правильную четность. Таким образом, в реакции преобладает p -волна. Угловое распределение конечных γ -лучей, следовательно, имеет вид

$$\sigma(\theta) = a + b \cos^2 \theta.$$

Конечно, на практике используется обратное рассуждение. Наблюдаемое угловое распределение используется для получения информации о том, какая l -волна преобладает в реакции и, следовательно, для того, чтобы найти ограничения на возможные значения J и четность составного ядра. Иногда их можно определить однозначным образом.

Угловая корреляция последовательных распадов

Предположим, что ядро N претерпевает два последовательных γ -распада из возбужденного состояния a через состояние b в состояние c :

$$\begin{aligned} N_a &\rightarrow N_b + \gamma(L_1), \\ N_b &\rightarrow N_c + \gamma(L_2). \end{aligned} \quad (30.22)$$

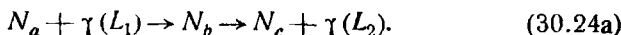
Здесь L_1 и L_2 определяют момент $\hbar L$, уносимый γ -квантом. Соответствующий процесс называется 2^L -польным переходом. Если время жизни состояния b очень мало, то ядро в состоянии b не успевает подвергнуться внешним воздействиям и конечное квантовое состояние первой реакции становится начальным состоянием второй. Это порождает связь между двумя последовательными распадами. Мы выберем в качестве оси z наблюдаемое направление вылета первого γ -кванта и обозначим через $\sigma(\theta)$ угловое распределение вторичных γ -квантов относительно этого направления. Если $\sigma(\theta)$ разлагается

в ряд по степеням $(\cos \theta)^{\nu}$, то мы докажем, что наивысшая степень разложения $\nu_{\text{макс.}}$ дается формулой

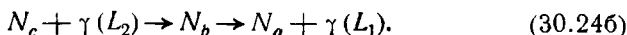
$$\nu_{\text{макс.}} = \min(2L_1, 2L_2, 2J_b \text{ или } 2J_b - 1). \quad (30.23)$$

Здесь $2J_b$ берется в тех случаях, когда момент J_b в состоянии b является целым числом, и $2J_b - 1$ — когда J_b является полуцелым числом.

Отметим прежде всего, что вид матричных элементов, соответствующих испусканию и поглощению кванта, совпадает, так что совпадают все правила отбора; поэтому для наших целей можно вместо реакции (30.22) рассмотреть реакцию



Аналогично совпадают индивидуальные вероятности прямой и обратной реакций, и мы можем рассмотреть реакцию



Во-вторых, фотон в состоянии $\gamma(L)$ имеет момент $\hbar L$ и преобразуется по представлению $D^{(L)}$ (см. задачу 30.3). Следовательно, мы можем считать фотон бесспиновой частицей с орбитальным моментом L . Теперь можно применить первую и вторую теоремы об угловом распределении к каждой реакции (30.24); в результате сразу получим (30.23).

Рассеяние π -мезона нуклоном

Рассчитаем относительные сечения реакций



Рассмотрим сначала реакцию (30.25a). Начальная волновая функция имеет вид

$$\Psi_{ia} = \psi_i \text{ (простр., спин.) } \pi^+ \xi_+ = \psi_i \Xi_{3/2, 3/2}, \quad (30.26)$$

где ψ_i зависит от пространственных и спиновых переменных r_p , σ_{2p} , r_π начальных частиц и представляет мезонный пучок, падающий на протоны; $\Xi_{3/2, 3/2}$ есть функция только изотопического спина с $T=3/2$, так как π^m и ξ_+ преобразуются при изотопических вращениях соответственно по представлениям $D^{(1)}$ и $D^{(1/2)}$ (см. табл. 35), и $M_T = 3/2$, так как имеется один протон ($M_T = 1/2$) и один π^+ -мезон ($M_T = 1$). Начальная волновая функция (30.26) под действием сильного взаи-

модействия переходит в функцию конечного состояния

$$\Psi_{fa} = \psi_f \text{ (простр., спин.) } \Xi_{3/2, 3/2} = \psi_f \pi^+ \xi_+, \quad (30.27)$$

которое по-прежнему может состоять только из протона и π^+ -мезона. Здесь ψ_f представляет выходящий пучок (включая некоторую нерассеянную часть) и имеет некоторую угловую зависимость, которая определяет $\sigma(\theta, \varphi)$.

Если мы теперь предположим, что все три реакции (30.25) протекают при одинаковой энергии и в идентичных геометрических условиях, то начальные состояния для реакций (30.25б) и (30.25в) равны

$$\begin{aligned} \Psi_{ib} = \psi_i \text{ (простр., спин.) } \pi^- \xi_+ = \\ = \psi_i [V^{1/3} \Xi_{3/2, -1/2} + V^{2/3} \Xi_{1/2, -1/2}], \end{aligned} \quad (30.28)$$

где мы выразили произведение $\pi^- \xi_+$ через волновые функции с $T=3/2$ и $T=1/2$, используя коэффициенты Вигнера в формуле (9.8). Численные значения коэффициентов взяты из приложения И.

Основанием для записи (30.28) в таком виде является то, что два члена в этой формуле изменяются во времени под влиянием сильного взаимодействия совершенно независимо. Мы будем предполагать, что компонента с $T=1/2$ изменяется при взаимодействии столь незначительно, что конечная волновая функция совпадает с начальной, так что эта компонента мезонного пучка проходит прямо без какого-либо заметного рассеяния; мы оправдаем это предположение ниже. Однако мы будем предполагать, что член с $T=3/2$ в (30.28) изменяется во времени благодаря взаимодействию и, таким образом, вызывает рассеяние. Он связан с (30.26) изотопическими спиновыми вращениями и переходит окончательно в $V^{1/3} \psi_f \Xi_{3/2, -1/2}$ аналогично (30.27). Следовательно, конечная волновая функция реакций (30.25б) и (30.25в) имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi_{fb} = V^{1/3} \psi_f \Xi_{3/2, -1/2} + V^{2/3} \psi_i \Xi_{1/2, -1/2} = \\ = V^{1/3} \psi_f [V^{2/3} \pi^0 \xi_- + V^{1/3} \pi^- \xi_+] + (\text{член с } T=1/2), \end{aligned} \quad (30.29)$$

где мы снова использовали коэффициенты Вигнера на этот раз в виде (9.7), чтобы разложить функцию $\Xi_{3/2, -1/2}$. Отметим, что пространственная и спиновая волновая функция ψ_f в (30.29) такая же, как в (30.27); поэтому сечения этих трех реакций пропорциональны между собой. Более того, вероятности образования состояний $\pi^+ + p$, $\pi^0 + n$ и $\pi^- + p$ пропорциональны квадратам амплитудных коэффициентов в (30.27) и (30.29). Следовательно, сечения трех реакций (30.25) находятся в отношении $1 : 2/9 : 1/9$, т. е. $9 : 2 : 1$.

Это согласуется с экспериментом в области энергии мезонов до 300 Мэв, оправдывая тем самым предположение о том, что в этой

области энергий рассеяние в состоянии с $T = 1/2$ мало. Причину этого можно качественно понять, привлекая модель составного ядра. Если бы протон и π -мезон образовывали „определенное составное ядро“ в определенном возбужденном состоянии, то оно, а также конечные продукты реакции имели бы заданное значение T (в нашем случае $T = 3/2$). Однако протон и π -мезон не образуют сравнительно стабильного составного ядра, поскольку на опыте сечение рассеяния не обнаруживает при некоторой энергии острого резонансного пика. Тем не менее мы все же можем думать об этой тенденции к образованию составного ядра с $T = 3/2$ как о преобладающей при рассеянии в указанной области энергии.

При энергиях 800—1200 *Мэв* рассеяние в состоянии с $T = 1/2$ преобладает над рассеянием в состоянии с $T = 3/2$, а в области 300—800 *Мэв* оба процесса сравнимы [52].

Литература

Ядерные реакции рассматриваются в книгах [8, 12, 121] и в других работах, ссылки на которые даны в указанных книгах.

Резюме

Если в процессе реакции гамильтониан взаимодействия является инвариантом относительно некоторой группы преобразований, то начальное и конечное состояния реакции имеют одинаковые трансформационные свойства по отношению к этой группе преобразований. Это было использовано для случаев изотопических вращений, пространственных вращений и пространственной инверсии. Различные примеры проиллюстрировали использование этих положений для получения правил отбора для реакций, углового распределения продуктов реакций и отношений между некоторыми сечениями для разных каналов реакции.

Задачи

30.1. Пусть гамильтониан \mathcal{H} инвариантен относительно некоторой группы преобразований, и $\psi_\mu(\mathbf{r}, t_0)$ есть система волновых функций при $t = t_0$, преобразующихся по представлению D . Используя зависящее от времени уравнение Шредингера, показать, что $\partial\psi_\mu/\partial t$, $\partial^2\psi_\mu/\partial t^2$ и все более высокие производные по времени при $t = t_0$ также преобразуются по представлению D . Отсюда, используя разложение $\psi_\mu(\mathbf{r}, t)$ в ряд Тейлора, показать, что ψ_μ преобразуется по D при всех значениях времени t .

30.2. Пусть \mathcal{H} инвариантен относительно пространственной инверсии Π . Показать, исходя из этого, что $\Pi\mathcal{H} = \mathcal{H}\Pi$ и $d\langle\Pi\rangle/dt = 0$, где $\langle\Pi\rangle$ — среднее значение Π в некотором состоянии. Показать,

что если в некоторый момент времени система имела положительную (отрицательную) четность, то эта четность не изменится во все дальнейшие моменты времени. Обобщить этот вывод для доказательства фундаментальной теоремы этого параграфа (см. задачу 17.3).

30.3. Показать, что уравнения Максвелла имеют линейно независимые решения, которые изображаются следующими векторными потенциалами:

$$\mathbf{A}_{LM}^E = C_L k^{-1} \operatorname{rot} \mathbf{I}_{\text{орб.}} u_{LM},$$

$$\mathbf{A}_{LM}^M = i C_L \mathbf{I}_{\text{орб.}} u_{LM},$$

где

$$u_{LM} = j_L(kr) Y_{LM}(\theta, \varphi) \exp(ikct)$$

и

$$\mathbf{I}_{\text{орб.}} = -i[\mathbf{r} \cdot \nabla]$$

есть векторный оператор (8.25). Показать, что

$$\mathbf{I}^2 \mathbf{A}_{LM}^\sigma = (I_x^2 + I_y^2 + I_z^2) \mathbf{A}_{LM}^\sigma = L(L+1) \mathbf{A}_{LM}^\sigma, \quad (30.30)$$

и что \mathbf{A}_{LM}^σ преобразуется по представлению (8.18). Здесь \mathbf{I} есть полный оператор бесконечно малого вращения

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_{\text{простр.}} + \mathbf{I}_{\text{комп.}}$$

Он содержит оператор $\mathbf{I}_{\text{комп.}}$ поворота координатных осей, к которым отнесены компоненты вектора \mathbf{A} , и оператор $\mathbf{I}_{\text{простр.}}$ изменения пространственных переменных. (См. § 32, где дано несколько более подробное описание различия между $\mathbf{I}_{\text{простр.}}$ и $\mathbf{I}_{\text{комп.}}$.) Кроме того, показать, что

$$\mathbf{I}_{\text{комп.}}^2 \mathbf{A}_{LM}^\sigma = S(S+1) \mathbf{A}_{LM}^\sigma = 2 \mathbf{A}_{LM}^\sigma. \quad (30.31)$$

Поля \mathbf{A}_{LM}^E , \mathbf{A}_{LM}^M называются соответственно электрическим и магнитным мультипольными полями; основные состояния фотона могут быть выражены через них. Соотношение (30.30) показывает, что полный момент равен $\sqrt{(L+1)L\hbar}$, а соотношение (30.31), — что в некотором смысле фотон обладает спиновым моментом, равным единице. Однако разделение полного момента на пространственную и спиновую части не является столь определенным, как для электрона, так как \mathbf{A}_{LM}^σ не является собственной функцией ни $I_{z \text{ комп.}}$, ни $I_{z \text{ простр.}}$, ни $\mathbf{I}_{\text{простр.}}$. [128].

30.4. Пренебрегая различием масс протона и нейтрона, показать, что вероятность электрического дипольного перехода ядра с испусканием γ -кванта определяется выражением, содержащим оператор

$$\sum_k \left(\tau_{zk} + \frac{1}{2} \right) \mathbf{r}_k = \sum_k \tau_{zk} \mathbf{r}_k,$$

где r_k — координата k -го нуклона относительно центра масс. Показать, исходя из этого, что ядро B^{10} не может совершить электрический дипольный переход из возбужденного состояния с энергией 5,11 Мэв и с $J=2$, $\omega=-1$, $T=0$ в основное состояние с $J=3$, $\omega=+1$, $T=0$.

30.5. Каким было бы соотношение между сечениями реакций (30.25), если бы вклад в рассеяние давало только состояние с $T=1/2$? Чему равно отношение между сечениями реакций $p+d \rightarrow \pi^+ + H^3$ и $p+d \rightarrow \pi^0 + He^3$, если предположить зарядовую независимость сил?

30.6*. Рассмотреть значения квантовых чисел возбужденных состояний B^{10} с энергией 5,11 и 5,16 Мэв, особенно в связи с реакцией $Li^6(\alpha\gamma) B^{10}$ [4, 80, 116].

30.7*. Вывести правила отбора, которым подчиняется испускание γ -лучей [51, 128].

30.8*. Найти и рассмотреть некоторые примеры правил отбора в статье Айзенберга и Лауритсена [4], которые используются для определения квантовых чисел возбужденных состояний ядер.

30.9*. Пусть ядро совершает два последовательных γ -распада из возбужденного состояния. Подробно обрисовать теорию угловой корреляции между γ -лучами, обратив особое внимание на важность свойств симметрии [128].

30.10. Пусть A_+ , A_0 и A_- являются амплитудами реакций

$$\pi^+ + p \rightarrow \Sigma^+ + K^+,$$

$$\pi^- + p \rightarrow \Sigma^0 + K^0,$$

$$\pi^- + p \rightarrow \Sigma^- + K^+.$$

Используя значения изотопического спина в табл. 35 и предположение о зарядовой независимости сил, показать, что

$$\sqrt{2}A_0 = A_+ - A_-$$

и, следовательно, что дифференциальные сечения при всех углах рассеяния удовлетворяют соотношению

$$(2\sigma_0)^{1/2} \leq (\sigma_+)^{1/2} + (\sigma_-)^{1/2}.$$

РЕЛЯТИВИСТСКАЯ КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

§ 31. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ГРУППЫ ЛОРЕНЦА

Собственные преобразования Лоренца

Если свет испускается из начала координат в момент $t = 0$, то световая волна будет распространяться равномерно во всех направлениях с постоянной скоростью c . Уравнение фронта волны имеет вид

$$x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2 = 0. \quad (31.1)$$

Рассмотрим наблюдателя, движущегося с постоянной скоростью v относительно системы координат Ox, Oy, Oz . Пусть начало системы координат x', y', z' , связанной с наблюдателем, совпадает с O при $t' = t = 0$. Согласно специальной теории относительности, скорость света не зависит от движения наблюдателя, поэтому наблюдатель, покоящийся относительно второй системы координат, также видит сферический фронт волны

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 - c^2 t'^2 = 0. \quad (31.2)$$

Таким образом, согласно (31.1) и (31.2), преобразование координат от системы x, y, z, t к системе x', y', z', t' , движущейся с относительной скоростью v , оставляет инвариантной величину $x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2$. Такое преобразование называется преобразованием Лоренца, в частности собственным преобразованием Лоренца, если оно физически осуществимо и не включает отражения пространственных или временной координат. Если положить $T = ict$, то инвариантная величина становится равной $x^2 + y^2 + z^2 + T^2$. Характерной чертой вращения в трехмерном пространстве является то, что оно оставляет инвариантной величину $x^2 + y^2 + z^2$ [см. уравнение (3.4) и задачу 3.7]. Таким образом, по аналогии мы можем рассматривать собственные преобразования Лоренца как вращения в четырехмерном пространстве x, y, z, T .

Например, преобразование $L(v, z)$ к системе x', y', z', T' , движущейся со скоростью v вдоль оси Oz , имеет вид¹⁾

$$z = \frac{(z' + vt')}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad t = \frac{t' - vz'/c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

¹⁾ Это может быть доказано более детальным рассмотрением уравнений (31.1) и (31.2). См. любую книгу по специальной теории относительности, например [53, 137].

и может быть записано в форме вращения в плоскости zT на угол θ :

$$\begin{aligned} z &= \frac{z'}{\sqrt{1-\beta^2}} - \frac{i\beta T'}{\sqrt{1-\beta^2}} = z' \cos \theta - T' \sin \theta, \\ T &= \frac{i\beta z'}{\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{T'}{\sqrt{1-\beta^2}} = z' \sin \theta + T' \cos \theta, \\ \operatorname{tg} \theta &= i\beta \quad \text{или} \quad \operatorname{th}(i\theta) = -\beta, \quad \text{где} \quad \beta = \frac{v}{c}. \end{aligned} \quad (31.3)$$

$$\operatorname{tg} \theta = i\beta \quad \text{или} \quad \operatorname{th}(i\theta) = -\beta, \quad \text{где} \quad \beta = \frac{v}{c}. \quad (31.4)$$

Таким образом, по аналогии с (8.3) можно записать

$$L(v, z) = \exp(i\theta I_{zT}) \quad (31.5)$$

с помощью оператора бесконечно малого поворота I_{zT} в плоскости zT . Здесь θ , как видно из (31.4), есть чисто мнимое число, так что это преобразование является действительным, если оно выражено через координаты x, y, z и t . Ясно, что обычные вращения в пространстве x, y, z можно рассматривать как частный случай преобразований Лоренца. Поэтому операторы бесконечно малых поворотов I_x, I_y, I_z в § 8 в обозначениях, принятых в (31.5), совпадают с I_{yz}, I_{zx}, I_{xy} , так как вращение вокруг оси x есть вращение в плоскости yz и т. д. Если два уравнения (31.3) переписать в обратном порядке, то их можно интерпретировать как преобразование $\exp(i\theta I_{Tz})$, так что $I_{Tz} = -I_{zT}$ и в общем случае

$$I_{\mu\nu} = -I_{\nu\mu}. \quad (31.6)$$

Таким образом, такие величины, как I_{xx} , которые до сих пор не были определены, должны быть равны нулю. Следовательно, мы получаем шесть независимых бесконечно малых преобразований Лоренца $I_{xy}, I_{yz}, I_{zx}, I_{xT}, I_{yT}, I_{zT}$.

Нетрудно показать, что произведение двух преобразований Лоренца является также преобразованием Лоренца. Комбинируя таким способом упомянутые простые преобразования, можно построить полную группу преобразований. Она называется *собственной группой Лоренца* I и содержит в качестве подгруппы все собственные вращения. Однако она не содержит ни обращения времени $t = -t'$, ни пространственной инверсии II, так как они не могут быть выражены только через вращение вокруг осей x, y, z, T .

Коммутационные соотношения

Все коммутационные соотношения между упомянутыми выше шестью операторами бесконечно малых вращений вокруг осей x, y, z, T можно вывести прямо из коммутационных соотношений между

обычными операторами бесконечно малых вращений в § 8. Так, рассмотрим вращение $R(\alpha, x) = \exp(i\alpha I_{yz})$

$$\begin{aligned}x &= x', \\y &= y' \cos \alpha - z' \sin \alpha, \\z &= y' \sin \alpha + z' \cos \alpha\end{aligned}\quad (31.7)$$

и два других вращения $R(\beta, y) = \exp(i\beta I_{zx})$ и $R(\gamma, z) = \exp(i\gamma I_{xy})$. Соотношение между этими тремя вращениями полностью определяется тремя системами уравнений, аналогичными (31.7). В частности, в § 8 мы вывели из этих уравнений коммутационное соотношение

$$I_{xy}I_{yz} - I_{yz}I_{xy} = iI_{zx}, \quad (31.8)$$

причем метод вывода фактически состоит в выписывании связи между $R(\alpha, x)$, $R(\beta, y)$, $R(\gamma, z)$, когда α , β , γ имеют некоторые специальные простые значения. Мы можем теперь заменить в (31.7) z на T и получить из (31.8)

$$I_{xy}I_{yT} - I_{yT}I_{xy} = iI_{Tx} = -iI_{xT}.$$

В общем случае

$$I_{\nu\mu}I_{\nu\rho} - I_{\nu\rho}I_{\nu\mu} = -iI_{\mu\rho} \quad (\text{без суммирования}). \quad (31.9a)$$

Такие преобразования, как $\exp(i\alpha I_{xy})$ и $\exp(i\theta I_{zT})$, коммутируют, так как они меняют соответственно только координаты x , y и z , T , откуда, согласно (31.5) и (8.3), имеем

$$I_{\mu\nu}I_{\rho\sigma} - I_{\rho\sigma}I_{\mu\nu} = 0 \quad (\text{все } \mu, \nu, \rho, \sigma \text{ различны}). \quad (31.9б)$$

Любое нужное коммутационное соотношение может быть теперь выведено из (31.9a), (31.9б) или из такого тривиального соотношения, как

$$I_{\mu\nu}I_{\rho\nu} - I_{\mu\nu}I_{\mu\nu} = 0 \quad (\text{без суммирования}). \quad (31.9в)$$

Неприводимые представления

Вместо использования приведенных выше бесконечно малых преобразований Лоренца более удобно определить линейные комбинации

$$\begin{aligned}A'_x &= \frac{1}{2}(I_{yz} + I_{xT}), & A'_y &= \frac{1}{2}(I_{zx} + I_{yT}), & A'_z &= \frac{1}{2}(I_{xy} + I_{zT}), \\A'_+ &= A'_x + iA'_y, & A'_- &= A'_x - iA'_y, \\A_+ &= -A'_-, & A_- &= -A'_+, & A_z &= -A'_z, \\B_x &= \frac{1}{2}(I_{yz} - I_{xT}), & B_y &= \frac{1}{2}(I_{zx} - I_{yT}), & B_z &= \frac{1}{2}(I_{xy} - I_{zT}), \\B_+ &= B_x + iB_y, & B_- &= B_x - iB_y.\end{aligned}\quad (31.10)$$

Теперь легко проверить с помощью (31.9), что каждый оператор A и A' коммутирует с каждым оператором B , например

$$\begin{aligned} 4(A'_x B_y - A'_y B_x) &= (I_{yz} I_{zx} - I_{zx} I_{yz}) + (I_{xT} I_{zx} - I_{zx} I_{xT}) - \\ &- (I_{yz} I_{yT} - I_{yT} I_{yz}) - (I_{xT} I_{yT} - I_{yT} I_{xT}) = \\ &= -iI_{yx} - iI_{Tz} - iI_{zT} - iI_{xy} = 0. \end{aligned}$$

Кроме того, каждый набор A_+ , A_- , A_z ; A'_+ , A'_- , A'_z ; B_+ , B_- , B_z удовлетворяет тем же самым коммутационным соотношениям (8.10), что и операторы бесконечно малых вращений I_+ , I_- , I_z :

$$\begin{aligned} I_z I_+ - I_+ I_z &= I_+, \\ I_z I_- - I_- I_z &= -I_-, \\ I_+ I_- - I_- I_+ &= 2I_z. \end{aligned} \quad (31.11)$$

Чтобы вывести неприводимые представления группы Лоренца, можно теперь использовать операторы A_+ , A_- , A_z и B_+ , B_- , B_z , удовлетворяющие соотношениям (31.11), так же как в § 8 были использованы операторы бесконечно малых вращений при разложении на неприводимые представления группы вращений.

Рассмотрим заданное векторное пространство, инвариантное относительно группы Лоренца. Это пространство инвариантно также относительно операторов бесконечно малых вращений (31.10). Сначала мы разложим это пространство на неприводимые части по отношению к коммутирующим операторам A_z и B_z и из собственных векторов оператора A_z с наибольшим собственным значением j выберем вектор с наибольшим собственным значением j' оператора B_z . Так же как в § 8, можно построить из этого вектора все $(2j+1)(2j'+1)$ стандартных (азисных) вектора $u_{mm'}$, таких, что [см. (8.18)]

$$\begin{aligned} A_+ u_{mm'} &= \sqrt{[j(j+1) - m(m+1)]} u_{m+1, m'}, \\ A_- u_{mm'} &= \sqrt{[j(j+1) - m(m-1)]} u_{m-1, m'}, \\ A_z u_{mm'} &= m u_{mm'}, \\ B_+ u_{mm'} &= \sqrt{[j'(j'+1) - m'(m'+1)]} u_{m, m'+1}, \\ B_- u_{mm'} &= \sqrt{[j'(j'+1) - m'(m'-1)]} u_{m, m'-1}, \\ B_z u_{mm'} &= m' u_{mm'}. \end{aligned} \quad (31.12)$$

Эти векторы образуют базис неприводимого представления собственной группы Лоренца, которое мы обозначим $D^{(jj')}$, где j, j' — целые или полуцелые числа. Любое конечное представление разлагается на сумму таких представлений.

Примеры

Нетрудно убедиться, что величины x , y , z , t преобразуются по представлению $D^{(1/2, 1/2)}$. В самом деле, стандартными базисными векторами являются:

$$\begin{aligned} u_{++} &= z + ct = z - iT, & u_{+-} &= x - iy, \\ u_{-+} &= x + iy, & u_{--} &= -z + ct = -z - iT, \end{aligned} \quad (31.13)$$

где для простоты вместо $u_{\pm 1/2, \pm 1/2}$ мы пишем $u_{\pm\pm}$. С помощью (8.11) бесконечно малые преобразования Лоренца можно выразить в виде дифференциальных операторов:

$$I_{xy} = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad I_{zT} = -i \left(z \frac{\partial}{\partial T} - T \frac{\partial}{\partial z} \right) \text{ и т. д.}, \quad (31.14)$$

откуда

$$A_z u_{++} = \frac{1}{2} (-I_{xy} - I_{zT})(z - iT) = \frac{1}{2} (z - iT) = \frac{1}{2} u_{++}.$$

Аналогично можно проверить, что каждый из векторов (31.13) удовлетворяет (31.12).

Если $u_{1/2, 0}$ и $u_{-1/2, 0}$ (сокращенно u_{+0} , u_{-0}) преобразуются как стандартные базисные векторы (31.12) по представлению $D^{(1/2, 0)}$, а u_{0+} , u_{0-} — по представлению $D^{(0, 1/2)}$, то можно построить следующую систему базисных векторов:

$$u_{mm'} = \frac{u_{+0}^{j+m} u_{-0}^{j-m}}{[(j+m)!(j-m)!]^{1/2}} \frac{u_{0+}^{j'+m'} u_{0-}^{j'-m'}}{[(j'+m')!(j'-m')!]^{1/2}}. \quad (31.15)$$

Они преобразуются как стандартные базисные векторы по представлению $D^{(j, j')}$. Это легко проверить, так как операторы бесконечно малых поворотов, которые определены в (8.1) таким же образом, как дифференциальные операторы типа $\partial/\partial x$, действуют на произведения аналогично последним (см. задачи 8.10, 8.11), т. е.

$$A_+ u_{+0}^n = n u_{+0}^{n-1} A_+ u_{+0} = 0, \quad A_- u_{+0}^n = n u_{+0}^{n-1} u_{-0} \text{ и т. д.}$$

Величины, преобразующиеся подобно u_{+0} , u_{-0} или u_{0+} , u_{0-} , называются спинорами, хотя этот термин часто также применяется в более общем смысле к величинам типа (31.15).

С помощью (31.12) можно также найти матрицы, представляющие бесконечно малые преобразования Лоренца. Исходя из этого, можно построить матрицу, представляющую любое преобразование Лоренца, используя метод, примененный к $D^{(1/2)}$ в § 8.

Полная группа Лоренца

Рассмотренная выше собственная группа Лоренца Γ может быть расширена путем объединения каждого собственного преобразования Лоренца с пространственной инверсией Π , инверсией времени τ ¹⁾ и пространственно-временной инверсией $\Pi\tau = \tau\Pi$:

$$\begin{array}{l} \Gamma: \quad x = -x', \quad y = -y', \quad z = -z', \quad T = T', \\ \tau: \quad x = x', \quad y = y', \quad z = z', \quad T = -T', \\ \Pi\tau: \quad x = -x', \quad y = -y', \quad z = -z', \quad T = -T'. \end{array} \quad (31.16)$$

Такие преобразования называются несобственными преобразованиями Лоренца; вместе с собственными преобразованиями они образуют полную группу Лоренца \mathfrak{L} .

Пусть L — любое собственное преобразование Лоренца. В этом случае L можно представить в виде произведения простых преобразований $\exp(i\theta I_{\mu\nu})$, которые являются либо обычными вращениями, либо простыми преобразованиями Лоренца вдоль одной из координатных осей. В § 8 это показано для любого вращения [см. уравнение (8.22)]. В данном случае мы можем повернуть систему координат так, чтобы относительная скорость была направлена вдоль оси z , применить преобразование $L(v, z)$ и затем снова повернуть систему в любом желаемом направлении. Если мы теперь будем уменьшать каждый из углов θ в этих преобразованиях до нуля, то L непрерывно перейдет в тождественное преобразование E . Этого нельзя сделать с любым из преобразований (31.16), так как они являются отражениями, которые переводят в некотором смысле нашу координатную систему в „вывернутую наизнанку“. Однако ΠL или $L\Pi$ можно непрерывно перевести в Π . Таким путем можно убедиться, что полная группа Лоренца содержит четыре ветви Γ , $\Pi\Gamma$, $\tau\Gamma$ и $\Pi\tau\Gamma$, состоящие из всех преобразований, которые можно непрерывно свести соответственно к E , Π , τ и $\Pi\tau$. Любое из преобразований $\tau\Gamma$, объединенное с любым из преобразований $\Pi\Gamma$, дает преобразование, принадлежащее $\Pi\tau\Gamma$ и т. д. Следовательно, так как $\Pi^2 = \tau^2 = (\Pi\tau)^2 = E$, эти четыре ветви вместе $\Gamma + \Pi\Gamma + \tau\Gamma + \Pi\tau\Gamma$ образуют, как и утверждалось выше, некоторую группу — полную группу Лоренца \mathfrak{L} .

Аналогично Γ и $\Pi\Gamma$ образуют пространственно-инверсионную группу Лоренца, а $\Gamma + \tau\Gamma$ и $\Gamma + \Pi\tau\Gamma$ также образуют группы. Однако сумма $\Gamma + \Pi\Gamma + \tau\Gamma$ не образует группы, так как она содержит элементы Π и τ , но не содержит их произведения $\Pi\tau$. В дальнейшем мы будем интересоваться только полной группой Лоренца \mathfrak{L} , причем распространение результатов на различные подгруппы не представляет труда.

¹⁾ Следует отметить, что τ является простым оператором *отражения* времени, а не обычным оператором *обращения* времени в квантовой механике, определенным в § 19.

Представления, выводимые из $D^{(1/2, 1/2)}$

Рассмотрим сначала группу $E, \Pi, \tau, \Pi\tau$, где $\Pi^2 = \tau^2 = (\Pi\tau)^2 = E$, $\Pi(\Pi\tau) = \tau$ и т. д. Эта группа является абелевой и изоморфна точечной группе 2×2 . Легко показать с помощью соотношений § 14 или методов § 7 (см. задачу 7.4), что эта группа имеет только четыре однозначных неприводимых представления, которые являются одномерными; они приведены в табл. 36.

Таблица 36

Однозначные неприводимые представления $E, \Pi, \tau, \Pi\tau$

	$\chi(E)$	$\chi(\Pi)$	$\chi(\tau)$	$\chi(\Pi\tau)$
χ_0	1	1	1	1
χ_1	1	1	-1	-1
χ_2	1	-1	1	-1
χ_3	1	-1	-1	1

Мы уже показали, что x, y, z, T или линейные комбинации (31.13) преобразуются по неприводимому представлению $D^{(1/2, 1/2)}$ собственной группы Лоренца. Кроме того, эти базисные векторы преобразуются друг через друга при действии $\Pi, \tau, \Pi\tau$ (31.16) и, следовательно, образуют базис представления полной группы Лоренца, которое мы обозначим $D^{(1/2, 1/2, 0)}$. Например, матрица, представляющая Π по отношению к стандартным базисным векторам (31.13), равна

$$\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}.$$

Из этого представления можно теперь получить три других представления $D^{(1/2, 1/2; r)}$, $r = 1, 2, 3$, следующим образом. Надо просто умножить матрицы всех преобразований T , принадлежащих к ветвям I, III, τ I, $\Pi\tau$ I, соответственно на $\chi_r(E) = 1, \chi_r(\Pi), \chi_r(\tau), \chi_r(\Pi\tau)$, где χ_r — столбец характеров из табл. 36. Таким образом,

$$D^{(1/2, 1/2; r)}(T) = \chi_r(\alpha) D^{(1/2, 1/2; 0)}(T), \quad (31.17)$$

где $\alpha = E, \Pi, \tau, \Pi\tau$, если T принадлежит к I, III, τ I, $\Pi\tau$ I. Эти величины действительно образуют представления. Так, предположим, что T_1, T_2 принадлежат ветвям III, τ I; тогда $T_1 T_2$ принадлежит ветви $\Pi\tau$ и, согласно табл. 36, как и требуется,

$$\chi_r(\Pi) D^{(1/2, 1/2; 0)}(T_1) \chi_r(\tau) D^{(1/2, 1/2; 0)}(T_2) = \chi_r(\Pi\tau) D^{(1/2, 1/2; 0)}(T_1 T_2).$$

В приложении 3 показано, что четыре представления $D^{(1/2, 1/2; r)}$, $r = 0, 1, 2, 3$, не эквивалентны и являются единственными представлениями, которые сводятся к $D^{(1/2, 1/2)}$ для преобразований собственной группы Лоренца, так что мы исчерпали все возможности в этом направлении. Говорят, что если величины преобразуются подобно x, y, z, T по представлению $D^{(1/2, 1/2; 0)}$, то они образуют *истинный* 4-вектор, а если они преобразуются по представлениям $D^{(1/2, 1/2; r)}$, $r = 1, 2, 3$, - то *псевдовектор* типа r [142].

Представление $D^{(1/2, 0+0, 1/2)}$

Пусть u_{+0}, u_{-0} и u_{0+}, u_{0-} преобразуются соответственно по представлениям $D^{(1/2, 0)}$ и $D^{(0, 1/2)}$ собственной группы Лоренца. Получим теперь из них представление полной группы Лоренца. Согласно (31.15), векторы

$$u_{+0}u_{0+}, \quad u_{-0}u_{0+}, \quad u_{+0}u_{0-}, \quad u_{-0}u_{0-} \quad (31.18)$$

преобразуются по представлению $D^{(1/2, 1/2)}$ собственной группы Лоренца. Предположим также, что $u_{+0}, u_{-0}, u_{0+}, u_{0-}$ связаны таким образом, что векторы (31.18) преобразуются друг в друга при действии Π и τ . Следовательно, они преобразуются по одному из представлений $D^{(1/2, 1/2; r)}$ полной группы Лоренца; предположим пока, что это представление $D^{(1/2, 1/2; 0)}$. Тогда, поскольку это касается их трансформационных свойств, векторы (31.18) можно отождествить с векторами (31.13). Такое отождествление даст

$$\begin{aligned} \tau u_{+0}u_{0+} &= -u_{-0}u_{0-}, & \tau u_{+0}u_{0-} &= u_{+0}u_{0-}, \\ \tau u_{-0}u_{0+} &= u_{-0}u_{0+}, & \tau u_{-0}u_{0-} &= -u_{+0}u_{0+}. \end{aligned} \quad (31.19)$$

Из этих соотношений видно, что если τ вызывает линейные преобразования величин $u_{+0}, u_{-0}, u_{0+}, u_{0-}$, то

$$\begin{aligned} \tau u_{+0} &= a u_{0-}, & \tau u_{0+} &= -\left(\frac{1}{a}\right) u_{-0}, \\ \tau u_{-0} &= -a u_{0+}, & \tau u_{0-} &= \left(\frac{1}{a}\right) u_{+0}, \end{aligned} \quad (31.20a)$$

где a — численная постоянная. Чтобы получить конкретное представление, положим $a = 1$ и, таким образом,

$$\begin{aligned} \tau u_{+0} &= u_{0-}, & \tau u_{0+} &= -u_{-0}, \\ \tau u_{-0} &= u_{0+}, & \tau u_{0-} &= u_{+0}. \end{aligned} \quad (31.20b)$$

Аналогично можно рассмотреть действие Π и, согласно (31.13) и (31.18), получить ¹⁾

$$\begin{aligned} \Pi u_{+0} u_{0+} &= u_{-0} u_{0-}, & \Pi u_{+0} u_{0-} &= -u_{+0} u_{0-}, \\ \Pi u_{-0} u_{0+} &= -u_{-0} u_{0+}, & \Pi u_{-0} u_{0-} &= u_{+0} u_{0+} \end{aligned} \quad (31.21)$$

и по аналогии с (31.20б)

$$\begin{aligned} \Pi u_{+0} &= -iu_{0-}, & \Pi u_{0+} &= iu_{-0}, \\ \Pi u_{-0} &= iu_{0+}, & \Pi u_{0-} &= -iu_{+0}. \end{aligned} \quad (31.22)$$

Таким образом, *векторное пространство* $(u_{+0}, u_{-0}, u_{0+}, u_{0-})$ *инвариантно относительно полной группы Лоренца и образует базис некоторого представления, которое мы будем обозначать* $D^{(\frac{1}{2}, 0 + 0 \frac{1}{2}; 4)}$.

Более того, представление $D^{(\frac{1}{2}, 0 + 0 \frac{1}{2}; 4)}$ неприводимо. В самом деле, допустим, что оно приводимо. Тогда относительно преобразований собственной группы Лоренца оно могло бы быть разложено только на $D^{(\frac{1}{2}, 0)} + D^{(0, \frac{1}{2})}$, но, согласно (31.20), (31.22), подпространства (u_{+0}, u_{-0}) и (u_{0+}, u_{0-}) не инвариантны относительно Π и τ . Легко показать также, что все представления, которые получаются выбором разных значений a в (31.19), являются эквивалентными. Все они могут быть получены из данного представления ($a = 1$) непрерывным изменением параметра a . Благодаря непрерывности эти представления не могут скачкообразно перейти из эквивалентного в неэквивалентное, так что все они являются эквивалентными (если только нет бесконечного числа неэквивалентных представлений размерности 4).

Выше мы вывели все четыре представления $D^{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; r)}$, $r = 0, 1, 2, 3$, из представления $D^{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0)}$, вводя множители χ_r (см. табл. 36) в матрицы различных ветвей [см. уравнение (31.17)]. Теперь мы можем сделать то же самое с представлением $D^{(\frac{1}{2}, 0 + 0 \frac{1}{2}; 4)}$. Однако оказывается, что все четыре представления совпадают и равны $D^{(\frac{1}{2}, 0 + 0 \frac{1}{2}; 4)}$. Обе пары u_{+0}, u_{-0} и u_{0+}, u_{0-} преобразуются при обычных вращениях по представлению $D^{(\frac{1}{2})}$ группы вращений (см. задачу 31.3), так что, подобно $D^{(\frac{1}{2})}$, представления $D^{(\frac{1}{2}, 0)}$ и $D^{(0, \frac{1}{2})}$ группы $\{$ являются двузначными. Каждый элемент T группы \mathfrak{L} уже представлен в $D^{(\frac{1}{2}, 0 + 0 \frac{1}{2}; 4)}$ двумя матрицами $+D(T)$ и $-D(T)$; поэтому введение различных изменений знаков в табл. 36 не дает новых представлений. Однако вследствие двузначности можно получить некоторые другие представления, используя двузначные χ_r , приведенные в табл. 37, вместо

¹⁾ Постоянные в (31.20) и (31.22) не являются совершенно независимыми, так как $\Pi\tau$ должно изображаться в виде произведения, содержащего единичную матрицу (см. приложение 3).

однозначных χ_r табл. 36. Получаем четыре представления $D^{(1/2, 0+0, 1/2; r)}$, $r = 4, 5, 6, 7$.

Таблица 37

Двузначные неприводимые представления $E, \Pi, \tau, \Pi\tau$

	$\chi(E)$	$\chi(\Pi)$	$\chi(\tau)$	$\chi(\Pi\tau)$
χ_4	± 1	± 1	± 1	± 1
χ_5	± 1	± 1	$\pm i$	$\pm i$
χ_6	± 1	$\pm i$	± 1	$\pm i$
χ_7	± 1	$\pm i$	$\pm i$	± 1

В этой связи возникает проблема, имеющая некоторые важные физические следствия. Все четыре представления $D^{(1/2, 1/2; r)}$, $r = 0, 1, 2, 3$, являются однозначными и различаются изменением знака, который, несомненно, часто существен. Однако представления $D^{(1/2, 0+0, 1/2; r)}$, $r = 4, 5, 6, 7$, являются двузначными представлениями, причем между преобразованиями, различающимися знаками, нет разницы. Это наводит на мысль, что по крайней мере для физических приложений множители $\pm i$ также могут быть несущественными. В этом случае не имеет смысла различать отдельные $D^{(1/2, 0+0, 1/2; r)}$, так как они отличаются только множителями i в некоторых ветвях \mathcal{L} . Известно, что это заведомо так в случае, когда имеется одно спинорное поле, например в теории электронов, позитронов и электромагнитного излучения: какое бы представление $D^{(1/2, 0+0, 1/2; r)}$ ни использовалось для описания электронно-позитронного поля, это не приводит к изменению каких-либо имеющих физический смысл результатов¹⁾ [78] [см. также § 11 после уравнения (11.23а)]. Поэтому мы в дальнейшем всюду будем пользоваться представлением с $r = 6$, так как оно приводит к появлению множителей i в наиболее удобных местах; мы будем обычно обозначать его просто как $D^{(1/2, 0+0, 1/2)}$, поскольку каких-либо значительных отличий от других $D^{(1/2, 0+0, 1/2; r)}$ нет.

Для приложений в квантовой механике удобно ввести в векторном пространстве $(u_{+0}, u_{-0}, u_{0+}, u_{0-})$ новую систему базисных векторов

$$\begin{aligned} u_+ &= 2^{-1/2}(u_{0+} + u_{-0}), & v_+ &= 2^{-1/2}(u_{0+} - u_{-0}), \\ u_- &= 2^{-1/2}(u_{0-} - u_{+0}), & v_- &= 2^{-1/2}(u_{0-} + u_{+0}). \end{aligned} \quad (31.23)$$

¹⁾ Однако в теории, включающей более чем один тип спинорных полей, например в теории взаимодействующих друг с другом электронов, нуклонов, нейтрино, μ -мезонов и их античастиц, возможно, имеет физический смысл различать между $D^{(1/2, 0+0, 1/2; r)}$, $r = 4, 5, 6, 7$ [149]. Мы не будем рассматривать такие случаи. (См. также [177, 178]. — Прим. ред.)

Беря теперь в согласии с нашим выбором $D^{(1/2, 0+0^{1/2}; 6)}$ вместо $D^{(1/2, 0+0^{1/2}; 4)}$, вводим множитель i в (31.22) и получаем

$$\Pi u_+ = u_+, \quad \Pi u_- = u_-, \quad \Pi v_+ = -v_+, \quad \Pi v_- = -v_-, \quad (31.24)$$

$$\tau u_+ = -u_+, \quad \tau u_- = -u_-, \quad \tau v_+ = v_+, \quad \tau v_- = v_-. \quad (31.25)$$

Нетрудно показать, что каждая пара u_+ , u_- и v_+ , v_- преобразуется при обычных вращениях как стандартные базисные векторы по представлению $D^{(1/2)}$ группы вращений. Например, I_z в § 8 в новых обозначениях равно I_{xy} ; поэтому, согласно (31.10) и (31.23), имеем

$$I_z u_+ = I_{xy} u_+ = (B_z - A_z) \left(\sqrt{\frac{1}{2}} \right) (u_{0+} + u_{-0})$$

и, согласно (31.12) и (31.23),

$$I_{xy} u_+ = \frac{1}{2} u_+.$$

Точно так же можно проверить соотношения (8.18) с $j = 1/2$, $m = \pm 1/2$ для каждой пары u_+ , u_- и v_+ , v_- . Заметим также (нам это понадобится ниже), что матрицы, представляющие I_{xy} , I_{yz} и I_{zT} по отношению к u_+ , u_- , v_+ , v_- , равны соответственно $\frac{1}{2} M$, $\frac{1}{2} N$ и $\frac{1}{2} K$, где

$$M = \begin{bmatrix} 1 & . & . & . \\ . & -1 & . & . \\ . & . & 1 & . \\ . & . & . & -1 \end{bmatrix}, \quad N = \begin{bmatrix} . & 1 & . & . \\ 1 & . & . & . \\ . & . & . & 1 \\ . & . & 1 & . \end{bmatrix},$$

$$K = \begin{bmatrix} . & . & -1 & . \\ . & . & . & 1 \\ -1 & . & . & . \\ . & 1 & . & . \end{bmatrix}. \quad (31.26)$$

Другие представления

Здесь мы дадим краткое описание всех конечных неприводимых представлений полной группы Лоренца \mathfrak{L} . Они выводятся и подробно описываются в приложении 3. Рассмотрим базисные векторы $u_{mm'}$, преобразующиеся по представлению $D^{(j'j')}$ группы \mathfrak{L} . В этом случае векторы $\tau u_{mm'}$ преобразуются по представлению $D^{(j'j')}$. Таким обра-

зом, когда $j \neq j'$, для того чтобы получить представление группы \mathfrak{L} , мы должны взять вместе $u_{mm'}$ и $\tau u_{mm'}$ и построить представление $D^{(jj'+j'j; r)}$ размерности $2(2j+1)(2j'+1)$. Когда j равно целому, а j' — полуцелому числу или наоборот, представление является двузначным. В этом случае r принимает значение 4, 5, 6 или 7, давая представления, связанные друг с другом таким же образом, как $D^{(1/2\ 0+0\ 1/2; r)}$ в (31.17) с χ_r из табл. 37. Когда j и j' оба равны целым или полуцелым числам, представление $D^{(jj'+j'j; r)}$ является однозначным и r принимает значение 0 и 1. Представления с $r=2$ или 3 можно также построить с помощью (31.17), однако они совпадают с представлениями соответственно с $r=0$ и 1. Когда $j=j'$, получаем четыре представления \mathfrak{L} , т. е. $D^{(jj; r)}$, $r=0, 1, 2, 3$. Они имеют размерность $(2j+1)^2$ и являются прямым аналогом $D^{(1/2\ 1/2; r)}$. Во всех случаях принимается, что произведения истинных векторов преобразуются по представлению с $r=0$.

Литература

За дальнейшими подробностями о собственной и полной группах Лоренца читатель отсылается к приложению 3 и к работам [140, 15, 142, 98, 56, 146, 59], а также [78] (обращение времени).

Резюме

Преобразования Лоренца можно рассматривать как вращения в четырехмерном пространстве $x, y, z, T=ict$. Это позволяет определить неприводимые представления $D^{(jj')}$ собственной группы Лоренца таким же путем, как в § 8 определены представления группы вращений. Представление $D^{(jj')}$ имеет размерность $(2j+1)(2j'+1)$, а стандартная система базисных векторов $u_{mm'}$ преобразуется согласно (31.12). В частности x, y, z, t преобразуются по представлению $D^{(1/2\ 1/2)}$ при преобразованиях собственной группы Лоренца, причем стандартными базисными векторами являются линейные комбинации (31.13). Полная группа Лоренца \mathfrak{L} включает отражения пространства и времени. Имеется четыре типа истинных векторов и псевдовекторов, соответствующих представлениям $D^{(1/2\ 1/2; r)}$, $r=0, 1, 2, 3$, группы \mathfrak{L} . Таким образом, координаты x, y, z, t (или ict) образуют истинный вектор, преобразующийся по представлению $D^{(1/2\ 1/2; 0)}$. Можно принять, что спиноры u_+, u_-, v_+, v_- , которые используются в качестве электронно-позитронной волновой функции, преобразуются по любому из представлений $D^{(1/2\ 0+0\ 1/2; r)}$, $r=4, 5, 6, 7$; поэтому мы будем писать просто $D^{(1/2\ 0+0\ 1/2)}$. Кроме того, описываются все другие неприводимые представления.

Задачи

31.1. Показать, что произведение двух преобразований Лоренца само является преобразованием Лоренца.

31.2. Показать, что $\exp(i\theta_1 J_{zT}) \cdot \exp(i\theta_2 J_{zT}) = \exp[i(\theta_1 + \theta_2) J_{zT}]$, и вывести отсюда релятивистский закон сложения скоростей $v = (v_1 + v_2)/(1 + v_1 v_2/c^2)$.

31.3. Показать, что $I_{yz} = \frac{1}{2}(-A_+ - A_- + B_+ + B_-)$, и рассчитать отсюда по методу § 8 матрицу, представляющую $R(\theta, x)$ в представлении $D^{(1/2, 0)}$ в стандартной форме.

31.4. Используя метод задачи 8.16, показать, что если $u_{mm'}$ преобразуются как стандартные базисные векторы по представлению $D^{(jj')}$, то $u_{mm'}^*$ преобразуются подобно $u_{m'm}$ по представлению $D^{(j'j)}$. Исходя из этого, показать с помощью (31.23), что u_+^* , u_-^* , v_+^* , v_-^* преобразуются таким же образом, как v_- , $-v_+$, $-u_-$, u_+ .

31.5. Методом § 9 показать, что

$$D^{(1/2, 1/2)} \times D^{(1/2, 1/2)} = D^{(11)} + D^{(10)} + D^{(01)} + D^{(00)}.$$

По какому представлению преобразуются шесть компонент момента?

31.6. Показать, что представление $D^{(jj')}$ является однозначным, если j и j' — оба целые или полуцелые числа. Указание: использовать разложение представлений на неприводимые части так же, как в предыдущей задаче.

31.7. Выписать некоторые физические примеры различных истинных векторов, псевдоскаляров, псевдовекторов и тензоров.

31.8. Показать непосредственно, что из u_{+0} , u_{-0} , преобразующихся по представлению $D^{(1/2, 0)}$ собственной группы Лоренца, нельзя образовать базис представления полной группы Лоренца. Указание: u_{+0} , u_{-0} преобразуются по представлению $D^{(1/2)}$ при обычных вращениях; отсюда, согласно лемме Шура, II должно изображаться с точностью до множителя единичной матрицей. С другой стороны, $PL(v) = L(v)II$. Это ведет к противоречию, так как преобразованиям $L(v)$ и $L(-v)$ не соответствуют одинаковые матрицы.

31.9. Показать, что система векторов, преобразующаяся по представлению $D^{(jj')}$ собственной группы Лоренца, при обычных вращениях преобразуется по представлению $D^{(j)} \times D^{(j')}$ группы вращений. Показать отсюда, что представление $D^{(jj')}$ является двузначным, если j — целое, а j' — полуцелое числа.

§ 32. УРАВНЕНИЕ ДИРАКА

Релятивистские волновые уравнения

Для создания релятивистской квантовой механики, описывающей электроны или любые другие частицы, мы в полной аналогии с нерелятивистской квантовой механикой поступим следующим образом. В теории относительности импульсы p_x , p_y , p_z являются первыми тремя компонентами 4-вектора p_μ , четвертая компонента которого есть $p_T = iE_K/c$, где E_K — кинетическая энергия¹⁾. Квадрат длины 4-вектора равен постоянной $-m^2c^2$ ([53], § 6.4):

$$p_\mu p_\mu = -m^2c^2, \quad (32.1a)$$

или

$$E_K^2 = \mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4. \quad (32.1b)$$

В квантовой механике мы интерпретируем p_μ как операторы и в соответствии с (32.1a) имеем релятивистское волновое уравнение

$$(p_\mu p_\mu + m^2 c^2) \psi = 0. \quad (32.2a)$$

Величина $p_\mu p_\mu$ является скаляром, так что уравнение (32.2a) инвариантно относительно всех собственных преобразований Лоренца. Как обычно, мы принимаем шредингеровское представление и полагаем

$$p_\mu = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu}, \quad (32.3)$$

так что (32.2a) становится дифференциальным уравнением

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \psi + m^2 c^2 \psi = 0, \quad (32.2b)$$

которое заменяет обычное нерелятивистское уравнение Шредингера. Если теперь положить $\psi = \psi(\mathbf{r}, t)$ и рассматривать ψ как волновую функцию, описывающую состояние одной частицы, то может показаться, что мы имеем удовлетворительную релятивистски и вариантную теорию.

Для одной частицы это более или менее справедливо, однако если мы попытаемся рассмотреть таким образом более чем одну частицу, то сразу возникают затруднения. Для двух частиц, например, необходимо шесть пространственных координат \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , и, чтобы сохранить фундаментальную релятивистскую симметрию между про-

¹⁾ В соответствии с предыдущим параграфом, мы выбираем в качестве четырех координат $x, y, z, ict = T$. Используем μ и т. д. для обозначения x, y, z и T , например p_μ и $\partial/\partial x_\mu$. Индекс j используем для обозначения x, y или z (но не T), а полужирные буквы — для обозначения обычного трехмерного вектора: так $\mathbf{p}^2 = p_j p_j$.

странством и временем, это автоматически требует введения двух временных координат t_1 и t_2 . Однако физически в любой данной системе отсчета время есть нечто одинаковое для всех частиц, и еще не был открыт физически приемлемый и успешный путь развития теории с более чем одной независимой временной координатой¹⁾.

Выход был найден с развитием квантовой теории полей. В общих чертах это легко увидеть, рассматривая электромагнитное взаимодействие между двумя движущимися зарядами e_1 и e_2 . Кулоновская энергия равна $e_1 e_2 / r_{12}$, магнитная энергия также может быть выражена через \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 и импульсы \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 . Это дает указанный выше способ описания, который явно зависит от числа частиц и не может быть сделан истинно релятивистским вследствие наличия одной временной координаты. Однако если мы описываем систему посредством электрического и магнитного полей \mathbf{E} и \mathbf{H} , то полная энергия становится равной $\frac{1}{8\pi} \int (\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2) dv$, совершенно независимо от числа частиц.

Более того, \mathbf{E} и \mathbf{H} зависят только от одного набора переменных \mathbf{r} , t .

Мы не будем дальше развивать этот полевой подход, поскольку это быстро выведет бы нас за рамки данной книги, а лишь упомянем два факта, которые из него вытекают. Во-первых, система с любым числом частиц может описываться посредством оператора квантованного поля $\Psi(\mathbf{r}, t)$, который для свободно движущихся частиц удовлетворяет выведенному выше уравнению (32.2), называемому в этом случае полевым уравнением. Во-вторых, если система содержит только одну частицу, ее движение в хорошем приближении может описываться уравнением (32.2), рассматриваемым теперь как волновое уравнение для одночастичной волновой функции $\psi(\mathbf{r}, t)$. Поэтому будем рассматривать (32.2) как волновое уравнение, помня, что оно является только приближением к одночастичному волновому уравнению, но что в то же время оно имеет очень широкую область применимости в качестве полевого уравнения. Свойства симметрии, конечно, не зависят от того, какую интерпретацию мы имеем в виду.

В (32.2) волновая функция ψ (или поле Ψ) может быть многокомпонентной функцией с компонентами $\psi_\alpha(\mathbf{r}, t)$. Последние могут быть спиновыми компонентами спинора ψ , как в § 11, или компонентами релятивистской векторной или тензорной функции (подобно компонентам \mathcal{E}_x , \mathcal{E}_y , \mathcal{E}_z электрического поля \mathcal{E} в трехмерном пространстве). На такие многокомпонентные функции преобразование Лоренца действует двояким образом. Во-первых, оно преобразует переменные \mathbf{r} , t к новым переменным \mathbf{r}' , t' и, во-вторых, одновременно преобразует компоненты ψ_α друг через друга. Здесь \mathbf{r}' , t' — координаты в новой системе отсчета той же самой точки P , координаты

¹⁾ Попытка такого рода сделана в работе Дирака, Фока, Подольского [179]. — *Прим. ред.*

наты которой в старой системе равны g, t . Эта часть преобразования не представляет особого интереса, так что мы будем игнорировать ее в дальнейшем и писать просто $\psi_\alpha(P)$ или ψ_α , не указывая, какие координаты, g, t или g', t' , используются для P . Более интересным является преобразование различных компонент ψ_α . Отметим, что это преобразование должно принадлежать к одному из представлений группы Лоренца, так как каждое преобразование должно сохранять *тип* рассматриваемой функции ψ .

В § 11 использование представления $D^{(1/2)}$ группы вращений привело к понятию спинового момента. Здесь мы получаем разные теории, описывающие частицы с различными свойствами, в зависимости от того, к какому неприводимому представлению принадлежит ψ_α . Представления $D^{(0, 0; r)}$ полной группы Лоренца (см. § 31) дают скалярные и псевдоскалярные „мезоны“, причем, например, π -мезоны являются именно такими псевдоскалярными частицами. Теория, соответствующая представлению $D^{(1/2, 1/2; r)}$, описывает, вообще говоря, векторные или псевдовекторные „мезоны“. В частности, фотонам соответствует представление $D^{(1/2, 1/2; 1)}$, так как по этому представлению преобразуется релятивистский электромагнитный вектор-потенциал, который удовлетворяет уравнению (32.2) с $m = 0$ и дает при квантовании фотоны. Двухзначные представления $D^{(1/2, 0 + 0; 1/2; r)}$ используются в теории для описания всех частиц со спином $1/2$, например электронов и позитронов, протонов, нейтронов, антинуклонов и μ -мезонов. Как упоминалось в § 31, все физические следствия не зависят от r в $D^{(1/2, 0 + 0; 1/2; r)}$, поэтому мы будем писать просто $D^{(1/2, 0 + 0; 1/2)}$.

В этом параграфе мы будем рассматривать теорию, соответствующую электронам. Из § 11 известно, что электрон обладает внутренней степенью свободы, которая описывается спинowymi функциями u_+, u_- , преобразующимися по представлению $D^{(1/2)}$ при чисто пространственных вращениях. При преобразованиях собственной группы Лоренца они преобразуются по представлению $D^{(1/2, 0)}$ (см. задачу 31.8). Известно, что все электромагнитные силы инвариантны относительно пространственной инверсии, поэтому следует рассматривать полную группу Лоренца. Представление $D^{(1/2, 0)}$ в таком случае должно быть расширено до $D^{(1/2, 0 + 0; 1/2)}$. Теперь мы приступим к построению теории, основанной на этом представлении. Вместо того чтобы использовать компонентную форму ψ_α волновой функции (или поля), перейдем на этой стадии к другой форме записи ψ (см. § 11) с помощью некоторой системы базисных спиноров:

$$\psi = \psi_\alpha u_\alpha = \psi_1 u_+ + \psi_2 u_- + \psi_3 v_+ + \psi_4 v_-, \quad (32.4)$$

где ψ_α — являются функциями только x, y, z, t и где для удобства будем считать, что u_α являются функциями u_+, u_-, v_+, v_- , преобра-

зующимися по представлению $D^{(1/2, 0+0, 1/2; 6)}$, и определяются формулами (31.23) — (31.26) ¹⁾. Как показано в § 8, спиноры u_α нельзя рассматривать как функции x, y, z, t вследствие их особых трансформационных свойств, например двузначности представления. Может быть, полезно представлять себе их как функции некоторых дополнительных степеней свободы, которые связаны с направлением спина и зависят от того, является ли частица электроном или позитроном.

Уравнение Дирака

Вернемся к волновому уравнению (32.2). Оно обладает одной неудовлетворительной чертой, а именно, содержит вторую производную по времени $\partial^2 \psi / \partial t^2$. Это означает, что для полного определения $\psi(\mathbf{r}, t)$ необходимо задать в качестве начальных условий $\psi(\mathbf{r}, t=0)$ и $\partial \psi(\mathbf{r}, t=0) / \partial t$, в то время как физически знания состояния ψ системы в один момент времени должно быть достаточно для определения состояния во все последующие моменты времени ²⁾. Поэтому, мы сделаем уравнение (32.2) линейным относительно $\partial \psi / \partial t$, разбивая его на множители. Уравнение

$$(\gamma_\mu p_\mu + imc)(\gamma_\mu p_\mu - imc)\psi = 0, \quad (32.5)$$

эквивалентно (32.2 а), если выполняются следующие условия:

Условие I:

$$\gamma_\mu^2 = 1, \quad \gamma_\mu \gamma_\nu = -\gamma_\nu \gamma_\mu \quad \text{для } \mu \neq \nu. \quad (32.6)$$

Кроме того, необходимо, чтобы γ_μ коммутировали с p_ν , т. е. они не могут зависеть от \mathbf{r}, t . Они не могут зависеть и от p_ν , так как это нарушило бы требование линейности по p_ν . Мы заключаем, что γ_μ действуют только на дополнительные спиновые переменные спиноров u_α и что они лишь преобразуют u_α друг через друга, чтобы сохранить вид (32.4) волновой функции. То есть мы имеем *условие II: γ_μ действуют только на u_α и оставляют векторное пространство (u_+, u_-, v_+, v_-) инвариантным.*

¹⁾ Во всех случаях, когда удобно использовать правило суммирования, будем писать u_x ($x = 1, 2, 3, 4$) вместо u_+, u_-, v_+, v_- , всегда применяя в качестве спинорных индексов α или β и т. д. Так, вводимая ниже величина $\Gamma_{\mu, \alpha\beta}$ преобразуется по представлению $D^{(1/2, 1/2; 0)}$ полной группы Лоренца по индексу μ и по представлению $D^{(1/2, 0+0, 1/2)}$ по индексам α и β .

²⁾ Заметим, что в квантовой механике состояние системы характеризует не только положение частиц, а включает полное описание всех других переменных, таких, как импульс и т. д., в пределах, допустимых принципом неопределенности.

Допустим теперь, что после разбиения на множители (32.5) ψ удовлетворяет уравнению

$$\boxed{(\gamma_\mu p_\mu - imc) \psi = 0.} \quad (32.7)$$

Это уравнение Дирака. Ясно, что каждое решение уравнения (32.7) является также решением уравнения (32.5) и (32.2). Однако обратное не обязательно справедливо для всех математических решений (32.2), но, так как (32.7) удовлетворяет требованию линейности по $p_T = -i \frac{\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t}$, мы предполагаем, что (32.7) дает все физически осуществимые решения (32.2). Чтобы оператор в (32.7) оставался релятивистски инвариантным, должно выполняться условие III: γ_μ преобразуются по представлению $D^{(1/2, 1/2; 0)}$ полной группы Лоренца \mathcal{L} .

Между прочим, интересно отметить, что в случае электромагнитного поля можно использовать (32.2) непосредственно без линеаризации, так как производные по времени выражаются через поля с помощью уравнений Максвелла, например $\partial \mathbf{V} / \partial t = -\text{rot } \mathcal{E}$.

Операторы γ_μ

Выпишем теперь в явном виде систему операторов γ_μ , проверим, что они действительно удовлетворяют условиям I—III, и затем докажем, что условия I—III определяют γ_μ однозначно, так что операторы, которые мы выпишем, являются *не некоторой* системой операторов γ_μ , а *единственной* системой. Рассмотрим операторы γ_μ , определяемые соотношениями

$$\boxed{\gamma_\mu u_\beta = \Gamma_{\mu, \alpha\beta} u_\alpha,} \quad (32.8)$$

$$\Gamma_x = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & i \\ \cdot & \cdot & i & \cdot \\ \cdot & -i & \cdot & \cdot \\ -i & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}, \quad \Gamma_y = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix},$$

$$\Gamma_z = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & i & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -i \\ -i & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & i & \cdot & \cdot \end{bmatrix}, \quad \Gamma_T = \begin{bmatrix} 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -1 \end{bmatrix}. \quad (32.9a)$$

Сокращенно эти матрицы можно записать в виде

$$\Gamma_j = \begin{bmatrix} \cdot & i\sigma_j \\ -i\sigma_j & \cdot \end{bmatrix}, \quad \Gamma_T = \begin{bmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{bmatrix}, \quad (32.96)$$

где σ_j — матрицы Паули и 1 — единичная матрица:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \begin{bmatrix} \cdot & 1 \\ 1 & \cdot \end{bmatrix}, & \sigma_y &= \begin{bmatrix} \cdot & -i \\ i & \cdot \end{bmatrix}, \\ \sigma_z &= \begin{bmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{bmatrix}, & 1 &= \begin{bmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (32.10)$$

Поскольку операторы (32.8) определяются посредством их действия на u_+ , u_- , v_+ , v_- , условие II автоматически выполняется. Кроме того, используя соотношения

$$\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = i\sigma_z \text{ и т. д.}, \quad (32.11)$$

легко проверить, что матрицы (32.9) и, следовательно, операторы (32.8) удовлетворяют условию I.

Установим теперь трансформационные свойства операторов γ_μ относительно преобразований группы \mathcal{L} и, следовательно, проверим выполнение условия III. Так как γ_μ не выражаются через x , y , z , T , их нельзя преобразовывать простой подстановкой переменных, как в § 3. Однако можно все же косвенно определить, что подразумевается под преобразованием таких операторов. Предположим, что ψ и φ — две функции, связанные соотношением $\varphi = \gamma\psi$, и обозначим штрихами преобразованные величины. Преобразование этого соотношения в смысле § 3 и 5 означает получение из него уравнения $\varphi' = \gamma'\psi'$, и если мы знаем трансформационные свойства φ и ψ , мы можем определить трансформационные свойства γ . В несколько отличных обозначениях

$$T(\gamma\psi) = \gamma'(T\psi),$$

где T — любое преобразование. Оператор, удовлетворяющий этому уравнению, равен

$$\gamma' = T\gamma T^{-1}. \quad (32.12)$$

Это соотношение задает преобразование оператора γ [см. примечание к уравнению (5.4)]. В нашем случае, если γ представляется матрицей Γ (32.8), а T — собственное или несобственное преобразование Лоренца, то γ' представляется матрицей

$$[D^{(1/2, 0+0, 1/2)}(T)]\Gamma[D^{(1/2, 0+0, 1/2)}(T)]^{-1}.$$

Ограничимся теперь базисными векторами u_+ , u_- , v_+ , v_- и используем тот же самый символ T для обозначения преобразования Лоренца и матрицы, представляющей его по отношению к этим базисным векторам.

Преобразование γ_μ при инверсиях Π и τ можно вывести из (31.24) и (31.25):

$$\begin{aligned} \Pi\Gamma_T\Pi^{-1} &= \Gamma_T, & \Pi\Gamma_j\Pi^{-1} &= -\Gamma_j, \\ \tau\Gamma_T\tau^{-1} &= -\Gamma_T, & \tau\Gamma_j\tau^{-1} &= \Gamma_j. \end{aligned} \quad (32.13)$$

Таким образом, при преобразованиях Π , τ , $\Pi\tau$ оператор γ_μ преобразуется так же, как x , y , z , T , т. е. как истинный вектор. Вернемся теперь к собственным преобразованиям Лоренца; представляющие их матрицы L можно найти из (31.26). Рассмотрим вращение $R(\theta, z)$, представленное матрицей $\exp\left(\frac{1}{2}i\theta M\right)$, где M задается (31.26). Согласно (32.9), $M = i\Gamma_y\Gamma_x$, так что благодаря (32.6) M коммутирует с Γ_z и Γ_T . Таким образом,

$$R\Gamma_zR^{-1} = RR^{-1}\Gamma_z \quad R\Gamma_TR^{-1} = \Gamma_T.$$

Кроме того, согласно (32.6), M антикоммутирует с Γ_x и Γ_y :

$$M\Gamma_x = -i\Gamma_y\Gamma_x\Gamma_x = -i\Gamma_x\Gamma_y\Gamma_x = -\Gamma_xM, \quad M\Gamma_y = -\Gamma_yM.$$

Далее, $M^2 = E$. Разлагая экспоненты, получаем

$$\Gamma_x \exp\left(-\frac{1}{2}i\theta M\right) = \exp\left(\frac{1}{2}i\theta M\right) \Gamma_x$$

и

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{1}{2}i\theta M\right) \Gamma_x \exp\left(-\frac{1}{2}i\theta M\right) &= \exp\left(\frac{1}{2}i\theta M\right) \exp\left(\frac{1}{2}i\theta M\right) \Gamma_x = \\ &= (E \cos \theta + iM \sin \theta) \Gamma_x = \Gamma_x \cos \theta - \Gamma_y \sin \theta. \end{aligned} \quad (32.14)$$

Таким образом, Γ_μ преобразуются по представлению $D^{(1/2, 1/2)}$ при пространственных преобразованиях Лоренца $R(\theta, z)$. То же самое справедливо по отношению к преобразованиям $R(\theta, x)$ и $L(v, z)$, которые представляются $\exp\left(\frac{1}{2}i\theta N\right)$ и $\exp\left(\frac{1}{2}i\theta K\right)$ [см. (31.26)]. Это немедленно следует из проведенного выше рассмотрения, если заметить, что $N = i\Gamma_z\Gamma_y$, $K = i\Gamma_T\Gamma_z$, и изменить соответствующие индексы. Далее, любое преобразование Лоренца можно выразить в виде произведения преобразований $R(\theta, z)$, $R(\theta, x)$ и $L(v, z)$. Поэтому из всего сказанного выше следует, что γ_μ преобразуются по представлению $D^{(1/2, 1/2; 0)}$ полной группы Лоренца так же, как x , y , z , T и p_μ . Это подтверждает выполнение условия III.

Единственность γ_μ

Остается доказать, что операторы γ_μ , определяемые (32.8), (32.9), являются единственными операторами, удовлетворяющими всем условиям I, II, III. Пусть $\bar{\gamma}_\mu$ — другая система операторов, удовлетворяющих этим трем условиям. Согласно условию II, можно написать

$$\bar{\gamma}_\mu u_\beta = \bar{\Gamma}_{\mu, \alpha\beta} u_\alpha, \quad (32.15)$$

где, согласно условию I, матрицы $\bar{\Gamma}_\mu$ удовлетворяют соотношениям (32.6). Используем теперь условие III для доказательства того, что $\bar{\Gamma}_\mu = \pm \Gamma_\mu$.

Сначала надо показать, что матрицы $\bar{\Gamma}_\mu$ линейно независимы, точнее, что все шестнадцать матриц

$$E, \bar{\Gamma}_\mu, \bar{\Gamma}_\mu \bar{\Gamma}_\nu, \bar{\Gamma}_\mu \bar{\Gamma}_\nu \bar{\Gamma}_\rho, \bar{\Gamma}_x \bar{\Gamma}_y \bar{\Gamma}_z \bar{\Gamma}_T \quad (32.16)$$

являются линейно независимыми. Используя (32.6), заметим, что каждая из этих матриц, исключая E , может быть записана в виде произведения антикоммутирующих матриц $AB = -BA$. Например,

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma}_x &= (\bar{\Gamma}_x \bar{\Gamma}_y) \bar{\Gamma}_y = -\bar{\Gamma}_y (\bar{\Gamma}_x \bar{\Gamma}_y), \\ \bar{\Gamma}_x \bar{\Gamma}_y \bar{\Gamma}_z &= (\bar{\Gamma}_x \bar{\Gamma}_y \bar{\Gamma}_z \bar{\Gamma}_T) \bar{\Gamma}_T = -\bar{\Gamma}_T (\bar{\Gamma}_x \bar{\Gamma}_y \bar{\Gamma}_z \bar{\Gamma}_T). \end{aligned}$$

След (сумма диагональных элементов) Sp любой такой матрицы равен нулю, так как

$$A_{\alpha\beta} B_{\beta\alpha} = \text{Sp}(AB) = \text{Sp}(-BA) = -B_{\beta\alpha} A_{\alpha\beta}.$$

Обозначим эти шестнадцать матриц (32.16) через $\bar{\Gamma}_r$, $r = 1$ до 16. Тогда, согласно (32.6), любое произведение $\bar{\Gamma}_q \bar{\Gamma}_r$ равно другой матрице $\bar{\Gamma}_s$. В частности, $\bar{\Gamma}_r \bar{\Gamma}_r = \pm E$. Рассмотрим теперь матрицу

$$Q = \sum_1^{16} a_s \bar{\Gamma}_s.$$

Имеем

$$\text{Sp}(\bar{\Gamma}_r Q) = a_r \text{Sp}(\pm E),$$

который не равен нулю, за исключением случая $a_r = 0$. Следовательно, $Q \neq 0$, за исключением случая $a_r = 0$, $r = 1$ до 16. То есть матрицы $\bar{\Gamma}_r$ линейно независимы.

Последнее заключение не зависит от числа векторов u_α в (32.15) и применимо к квадратным матрицам любого порядка n , удовлетворяющим (32.6). Максимальное число линейно независимых матриц порядка n равно n^2 . Поскольку имеется шестнадцать матриц $\bar{\Gamma}_r$, то они должны быть по крайней мере матрицами 4-го порядка. Таким

образом, не существует представления операторов γ_μ (32.6) размерности, меньшей четырех, и матрицы Γ_μ , определяемые (32.9) с помощью векторов $u_\alpha = u_+, u_-, v_+, v_-$, неприводимы. Уравнение (14.14) тогда показывает, что с точностью до эквивалентности имеется только это одно неприводимое представление. Следовательно, Γ_μ и $\bar{\Gamma}_\mu$, определяемые (32.9), (32.15), эквивалентны, и, согласно (5.15), существует такая матрица P , что

$$\bar{\Gamma}_r = P\Gamma_r P^{-1}. \quad (32.17)$$

Последний шаг доказательства состоит в определении P . Применим любое собственное или несобственное преобразование Лоренца T . Пусть в обозначениях (32.12)

$$\Gamma'_s = T\Gamma_s T^{-1} = D_{rs}\Gamma_r,$$

где, согласно условию III, D_{rs} определяется представлением $D^{(1/2, 1/2; 0)}$. Аналогично

$$\bar{\Gamma}'_s = T\bar{\Gamma}_s T^{-1} = T P \Gamma_s P^{-1} T^{-1}$$

и

$$\bar{\Gamma}'_s = D_{rs}\bar{\Gamma}_r = P D_{rs} \Gamma_r P^{-1} = P T \Gamma_s T^{-1} P^{-1}.$$

Сравнивая эти два уравнения, получаем

$$Q\Gamma_s = \Gamma_s Q, \quad \text{где } Q = T^{-1} P^{-1} T P. \quad (32.18)$$

Поскольку это справедливо для любой матрицы Γ_s , по лемме Шура (см. приложение Г) имеем $Q = \lambda E$. Далее, $\det |Q| = 1 = \lambda^4$, откуда $\lambda = \pm 1$ или $\pm i$. Если $T = E$, то $\lambda = 1$, так что в силу непрерывности $\lambda = 1$ для всех собственных преобразований Лоренца L , и, согласно (32.18),

$$PL = LP. \quad (32.19)$$

Условия леммы Шура не полностью выполняются в (32.19), так как u_α и, следовательно, матрицы L не неприводимы относительно *собственных* преобразований Лоренца. Лемма Шура дает только

$$P = \begin{bmatrix} \eta_1 & \cdot \\ \cdot & \eta_2 \end{bmatrix},$$

где P выражается в сокращенной форме по отношению к базисным векторам u_{+0} , u_{-0} и u_{0+} , u_{0-} . В этом представлении Π становится равным $\begin{bmatrix} \cdot & 1 \\ 1 & \cdot \end{bmatrix}$, и из $\Pi^{-1} P^{-1} \Pi P = \lambda E$, пробуя четыре возможности $\lambda = \pm 1$ и $\lambda = \pm i$, легко получаем, что $\eta_1 = \eta_2$ или $\eta_1 = -\eta_2$. По

отношению к векторам u_+ , u_- , v_+ , v_- эти две возможности дают

$$P = \eta_2 \begin{bmatrix} 1 & . & . & . \\ . & 1 & . & . \\ . & . & 1 & . \\ . & . & . & 1 \end{bmatrix} \quad \text{или} \quad P = \eta_2 \begin{bmatrix} . & . & 1 & . \\ . & . & . & 1 \\ 1 & . & . & . \\ . & 1 & . & . \end{bmatrix},$$

откуда, согласно (32.9) и (32.17), получаем соответственно $\bar{\Gamma}_\mu = \Gamma_\mu$ или $\bar{\Gamma}_\mu = -\Gamma_\mu$. Знак минус в последнем случае соответствует обратному порядку множителей в (32.5), и можно показать, что это не приводит к новым следствиям, имеющим физическое значение.

Таким образом, исключая тривиальную неопределенность в знаке, операторы γ_μ однозначно определяются условиями I, II и III. Это полностью оправдывает использование нами для γ_μ матриц специального вида (32.9), поскольку это не приводит к потере общности, хотя некоторые авторы предпочитают выводить все результаты, используя определяющие свойства I, II и III непосредственно, не выписывая явно матрицы (32.9) [78].

Решения в виде плоских волн

Поскольку (32.1) применимо к свободным частицам без какого-либо взаимодействия, можно ожидать, что уравнение Дирака (32.7) имеет решения в виде плоских волн

$$(a_1 u_+ + a_2 a_- + a_3 v_+ + a_4 v_-) e^{ikr} e^{-iEt/\hbar}, \quad (32.20)$$

где a_α — постоянные, дающие амплитуды четырех компонент ψ_α (32.4). Подставляя (32.8), (32.9), (32.20) в (32.7), получаем

$$\begin{aligned} (E - mc^2) a_1 + c\hbar k_z a_3 + c\hbar (k_x - ik_y) a_4 &= 0, \\ (E - mc^2) a_2 + c\hbar (k_x + ik_y) a_3 - c\hbar k_z a_4 &= 0, \\ -c\hbar k_z a_1 - c\hbar (k_x - ik_y) a_2 - (E + mc^2) a_3 &= 0, \\ -c\hbar (k_x + ik_y) a_1 + c\hbar k_z a_2 - (E + mc^2) a_4 &= 0. \end{aligned}$$

Для совместности этих уравнений необходимо, чтобы детерминант из коэффициентов a_α обращался в нуль. Это дает

$$(E^2 - m^2 c^4 - c^2 \hbar^2 k^2)^2 = 0,$$

т. е.

$$E = E_+ \equiv (m^2 c^4 + c^2 \hbar^2 k^2)^{1/2} \approx mc^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \geq mc^2$$

или

$$E = E_- \equiv -(m^2 c^4 + c^2 \hbar^2 k^2)^{1/2} \approx -mc^2 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \leq -mc^2$$

в согласии с (32.1). Мы получаем два линейно независимых решения для a_α , соответствующие E_+ :

$$\begin{aligned} a_1 = 1, \quad a_2 = 0, \quad a_3 = \frac{-\hbar k_z}{E_+ + mc^2}, \quad a_4 = \frac{-\hbar(k_x - ik_y)}{E_+ + mc^2}, \\ a_1 = 0, \quad a_2 = 1, \quad a_3 = \frac{-\hbar(k_x + ik_y)}{E_+ + mc^2}, \quad a_4 = \frac{\hbar k_z}{E_+ + mc^2}, \end{aligned} \quad (32.21a)$$

и два решения, соответствующие E_- :

$$\begin{aligned} a_1 = \frac{\hbar k_z}{-E_- + mc^2}, \quad a_2 = \frac{\hbar(k_x + ik_y)}{-E_- + mc^2}, \quad a_3 = 1, \quad a_4 = 0, \\ a_1 = \frac{\hbar(k_x - ik_y)}{-E_- + mc^2}, \quad a_2 = \frac{-\hbar k_z}{-E_- + mc^2}, \quad a_3 = 0, \quad a_4 = 1. \end{aligned} \quad (32.21b)$$

Таким образом, имеется два типа решений. Решения одного типа имеют положительную энергию, большую чем mc^2 , и компоненты волновой функции, содержащие u_+ и u_- , велики, в то время как компоненты, содержащие v_+ , v_- , малы и имеют порядок $p/2mc$. Обратная ситуация имеет место для решений другого типа с отрицательной энергией.

Движение в электромагнитном поле

Свойства частиц, к которым применимо уравнение Дирака, становятся более очевидными, когда мы рассматриваем их взаимодействия с электромагнитным полем. Произвольное поле можно описывать 4-вектором $(A_x, A_y, A_z, A_T = i\phi)$, где \mathbf{A} — магнитный вектор-потенциал и ϕ — скалярный электрический потенциал [137]. В присутствии поля мы по-прежнему имеем соотношение (32.1) и, следовательно, (32.7) при условии, что E_K и \mathbf{p} — чисто кинетическая энергия и кинетический импульс $m\mathbf{v}$. Однако канонический 4-импульс электрона задается соотношением

$$p_\mu \text{ (канонический)} = p_\mu \text{ (кинетический)} - \frac{eA_\mu}{c},$$

где e — заряд протона. Этот канонический импульс должен быть заменен операторами (32.3). Следовательно, в уравнении (32.7) мы полагаем

$$p_\mu = -\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{e}{c} A_\mu. \quad (32.22)$$

При этом уравнение все еще сохраняет все свои инвариантные свойства относительно собственной группы Лоренца. Однако оно не является больше эквивалентным (32.2), так как p_μ теперь не коммутируют. Мы будем предполагать, что правильное описание

рассматриваемых частиц в электромагнитном поле получается из (32.7), а не из (32.2). Это оправдывается, во-первых, тем фактом, что уравнение (32.7) правильно описывает наблюдаемые физические явления, и, во-вторых, тем, что соответствующие добавочные члены в (32.2) являются как раз такими членами, которые требуются для сохранения лоренц-инвариантности и не имеют классического аналога.

Если мы положим

$$\psi = (\psi_1 u_+ + \psi_2 u_- + \psi_3 v_+ + \psi_4 v_-) e^{\frac{-iEt}{\hbar}},$$

то можем благодаря (32.9б) записать (32.7) в виде двух уравнений для двух функций ψ_l и ψ_s , каждая из которых имеет две компоненты (ψ_1, ψ_2) и (ψ_3, ψ_4) соответственно:

$$c\sigma_j \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{e}{c} A_j \right) \psi_s + (E + e\varphi - mc^2) \psi_l = 0, \quad (32.23a)$$

$$c\sigma_j \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{e}{c} A_j \right) \psi_l + (E + e\varphi + mc^2) \psi_s = 0. \quad (32.23б)$$

Отсюда видно, что компонента ψ_l велика, а компонента ψ_s мала для состояний с положительной энергией и что для состояний с отрицательной энергией, наоборот, ψ_s велика, а ψ_l мала в согласии с (32.21). Мы можем разделить большие и малые компоненты более явно. Допустим, что энергия E положительна и равна $E' + mc^2$; умножим (32.23а) на $(E + e\varphi - mc^2)$, а (32.23б) на $c\sigma_j \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} + e \frac{A_j}{c} \right)$, вычтем одно из другого и разделим на $-2mc^2$. Тогда получим

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - e\varphi - \frac{e\hbar}{mc} (\mathbf{A} \cdot \nabla) - \frac{e\hbar}{2mc} \operatorname{div} \mathbf{A} + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \right] \psi_l + \frac{e}{mc} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{H}) \psi_l + \frac{ie}{mc} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{E}) \psi_s - \frac{E' + e\varphi}{2mc^2} \psi_s = E' \psi_l. \quad (32.24)$$

Здесь $\mathbf{s} = \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$ — оператор спинового момента, использованный в § 11 (см. в особенности задачу 11.1), и \mathbf{E}, \mathbf{H} — электрическое и магнитное поля. Уравнение (32.24) показывает, что ψ_l почти удовлетворяет ортодоксальному уравнению Шредингера. Члены в скобках описывают взаимодействие между заряженной частицей и полем в прямой аналогии с классической механикой ([122], § 23, 39). В частности, для однородного магнитного поля

$$\frac{-e\hbar}{mc} (\mathbf{A} \cdot \nabla) = \frac{e}{2mc} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{H}), \quad \bullet \quad (32.25)$$

где \mathbf{l} — орбитальный момент (8.27). Член $(e/mc)(\mathbf{s} \cdot \mathbf{H})$ дает дополнительное взаимодействие с внутренним магнитным моментом $(-e/mc)\mathbf{s}$.

Оно пропорционально спиновому моменту, но в два раза больше, чем можно было ожидать по аналогии с членом орбитального момента (32.25). Следующий член дает спин-орбитальное взаимодействие, что можно увидеть после некоторых дальнейших преобразований. Из (32.23б), пренебрегая \mathbf{A} и малыми величинами порядка $(e\varphi + E')/mc^2$, получаем

$$\psi_s = -\frac{\sigma_j}{2mc} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \right) \psi_l.$$

Полагая, кроме того,

$$\varphi = \varphi(|\mathbf{r}|), \quad \mathbf{E} = -\frac{1}{r} \frac{d\varphi}{dr} \mathbf{r}, \quad \mathbf{s} = \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma},$$

получаем, согласно (32.11),

$$\begin{aligned} (-i\hbar)(\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla) &= i([\mathbf{E} \cdot (-i\hbar)\nabla] \cdot \mathbf{s}) = \frac{-i}{r} \frac{d\varphi}{dr} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}), \\ \frac{ie}{mc} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{E}) \psi_s &= -\frac{e}{2m^2c^2} \frac{1}{v} \frac{d\varphi}{dr} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) \psi_l, \end{aligned} \quad (32.26)$$

т. е. обычный член спин-орбитального взаимодействия для электрона в центральном поле (11.21). Последний член слева в (32.24) является другой малой релятивистской поправкой, которая незначительно смещает все уровни энергии, но не приводит к новым эффектам. Таким образом, уравнение (32.24) обладает следующими тремя чертами:

1. Большие компоненты $\psi_l = (\psi_1, \psi_2)$ входят в волновую функцию умноженными на спиноры u_+ , u_- . Последние, как показано в предыдущем параграфе, при чистых вращениях преобразуются по представлению $D^{(1/2)}$. Это соображение является наиболее важным, поскольку оно означает, что

2. Мы можем отождествить операторы $s_x = \frac{1}{2}\hbar\sigma_x$ и т. д. с компонентами оператора внутреннего (спинового) момента. Мы вкратце повторим аргументы § 11 (см., в частности, задачу 11.1). В квантовой механике момент при отсутствии классической аналогии определяется через операторы бесконечно малого вращения (приложение Е). Операторы бесконечно малого вращения, действующие на u_+ , u_- , представляются матрицами $\frac{1}{2}\sigma_x$, $\frac{1}{2}\sigma_y$, $\frac{1}{2}\sigma_z$. Следовательно, если мы записываем волновую функцию в компонентной форме (ψ_1, ψ_2) , то операторы спинового момента равны $s_x = \frac{1}{2}\hbar\sigma_x$ и т. д.

3. Если пренебречь последним членом слева в (32.24) и приближениями, присущими (32.26), то ψ_l будет удовлетворять ортодоксальному двухкомпонентному уравнению Шредингера. Гамильтониан, кроме обычных классических членов, содержит взаимодействие внутреннего магнитного момента $(-e/mc)\mathbf{s}$, параллельного спину частицы, и, кроме того, член спин-орбитального взаимодействия (32.26).

Это в точности совпадает с описанием электрона, использованным в § 11, которое, как известно, дает согласие с экспериментом

(за исключением релятивистских и электромагнитных поправок). Мы поэтому заключаем, что частицы, описываемые уравнением Дирака, как и ожидалось, действительно являются электронами.

Позитроны и зарядовое сопряжение

Рассматривая теорию поля, мы находим, что теория, основанная на уравнении Дирака, описывает не только состояния с любым числом частиц, но также и состояния двух типов частиц, электронов и позитронов, которые обладают идентичными свойствами, за исключением противоположного знака зарядов. Это свойство связано с тем фактом, что полевые уравнения инвариантны относительно дополнительного преобразования симметрии, называемого зарядовым сопряжением. Когда это преобразование действует на вектор состояния (волновую функцию), описывающий систему, оно переводит систему в новое состояние, в котором электроны заменяются позитронами, и наоборот. Все состояния имеют положительную энергию относительно вакуумного состояния (определяемого как состояние, в котором нет частиц).

Используемый здесь подход, основанный на одноэлектронном волновом уравнении, в действительности не пригоден для рассмотрения этих характерных черт позитронов и зарядового сопряжения. Однако мы можем выявить некоторые их свойства, рассматривая решения уравнения Дирака с отрицательной энергией и применяя некоторые искусственные способы. Для начала мы отметим, что имеется неограниченное число состояний (32.216) с отрицательной энергией, простирающихся до энергии $-\infty$, так что на первый взгляд электрон, находящийся вначале в любом состоянии, должен переходить беспредельно в состояния со все более отрицательной энергией, непрерывно излучая энергию. Однако электроны не ведут себя подобным образом, и мы должны допустить, что все состояния с отрицательной энергией являются, как правило, заполненными и что электроны удовлетворяют принципу Паули (подчиняются статистике Ферми), что препятствует их переходу в заполненные состояния отрицательной энергии¹⁾. Предполагается, что бесконечная плотность заряда, соответствующая всем этим заполненным состояниям, ненаблюдаема, но если временно некоторое состояние с отрицательной энергией оказывается незаполненным, то оно будет проявляться как состояние с суммарным положительным зарядом, а именно, как позитрон. Энергия такого состояния также положительна и соответ-

¹⁾ Между прочим, это частично объясняет, почему частицы с полуцелым спином должны подчиняться статистике Ферми—Дирака, в то время как частицы с целым спином подчиняются статистике Бозе—Эйнштейна [106].

ствует энергии, необходимой для того, чтобы поднять электрон из состояния с отрицательной энергией.

Чтобы найти поведение позитрона, надо изучить динамические свойства состояний с отрицательной энергией. Уравнение (32.23) показывает, что ψ_s теперь больше чем ψ_l в согласии с накопленным нами опытом при решении уравнения (32.21б) для свободных частиц. Если положить $E = -mc^2 - E''$, то можно, как и раньше, разделить большие и малые компоненты и получить уравнение (А), которое мы не будем выписывать, но которое подобно уравнению (32.24). Сходство на самом деле становится поразительным, если взять комплексно сопряженное от (А) и положить $\varphi_l = (\psi_4^*, -\psi_3^*)$, $\varphi_s = (-\psi_2^*, \psi_1^*)$. Тогда уравнение (А) принимает вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\varphi + \frac{e\hbar}{mc} (\mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{e\hbar}{2mc} \operatorname{div} \mathbf{A} + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \right) \varphi_l - \\ - \frac{e}{mc} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{H}) \varphi_l - \frac{ie}{mc} (\mathbf{s} \cdot \mathcal{E}) \varphi_s - \frac{E'' - e\varphi}{2mc^2} \varphi_s = E'' \varphi_l. \quad (32.27)$$

Это уравнение идентично (32.24), исключая замену знака заряда на обратный. Пространственное движение электрона описывается функциями ψ_a или φ_l , φ_s , и, следовательно, (32.27) показывает, что электрон в состоянии с отрицательной энергией движется в электромагнитном поле так, как если бы он имел положительный заряд, но массу и спин такие же, как у электрона. Если вернуться к картине, в которой все состояния с отрицательной энергией, исключая одно, заполнены, то электроны в заполненных состояниях движутся так, как если бы они имели положительный заряд, так что дырка, соответствующая незаполненному состоянию, также движется так, как если бы она обладала положительным зарядом. Короче говоря, позитрон ведет себя во всех отношениях так же, как электрон с положительным зарядом e .

Соотношение между электронами и позитронами можно также продемонстрировать, используя оператор зарядового сопряжения Γ^1 :

$$\Gamma \psi_a = \psi_a^*, \\ \Gamma u_a = C_{a\beta} u_\beta, \quad (32.28)$$

где

$$C = \begin{bmatrix} . & . & . & 1 \\ . & . & -1 & . \\ . & -1 & . & . \\ 1 & . & . & . \end{bmatrix}.$$

¹⁾ Оператор Γ не следует путать с матрицами Γ_p в (32.9).

Это преобразование переводит состояние с отрицательной энергией ψ в состояние с положительной энергией, что видно из двух соотношений. Во-первых, из (32.20), так как комплексное сопряжение меняет знак энергии, и, во-вторых, оператор C переводит волновую функцию с большими компонентами u_+ , u_- в волновую функцию с большими компонентами v_+ , v_- . Далее плотность вероятности

$$\psi_\alpha^*(\mathbf{r}, t) \psi_\alpha(\mathbf{r}, t) = (\Gamma\psi_\alpha)^*(\Gamma\psi_\alpha) \quad (32.29)$$

(суммирование по α) одинакова для ψ и $\Gamma\psi$, так что они имеют совпадающие динамические свойства. Мы найдем эти свойства, выведя уравнение, которому удовлетворяет волновая функция $\Gamma\psi$ с положительной энергией. Состояние с отрицательной энергией ψ удовлетворяет уравнению Дирака (32.7) для электрона, которое в компонентной форме имеет вид

$$(\Gamma_{\mu, \alpha\beta} p_\mu - imc\delta_{\alpha\beta}) \psi_\beta u_\alpha = 0.$$

Беря комплексно сопряженное, получаем¹⁾

$$(\Gamma_{\mu, \alpha\beta}^* p_\mu^* + imc\delta_{\alpha\beta}^*) \psi_\alpha^* u_\alpha^* = 0. \quad (32.30)$$

Из задачи 31.4 следует, что спиноры u_+ , u_- , v_+ , v_- преобразуются при всех преобразованиях Лоренца, подобно v_- , $-v_+$, $-u_-$, u_+ , т. е. u_α^* преобразуются, подобно Cu_α . К этому можно также прийти, рассматривая u_α^* как функцию тех же переменных, что и u_α , и, следовательно, как функцию в векторном пространстве (u_+, u_-, v_+, v_-) . В таком случае по лемме Шура u_α^* пропорционально Cu_α (см. задачу Г.2). Кроме того, пользуясь (32.3), (32.9) и (32.28), можно проверить, что $\Gamma_{\mu, \alpha\beta}^* p_\mu^* = - (C\Gamma_\mu C^{-1})_{\alpha\beta} p_\mu$. Следовательно, из (32.30) получаем

$$[(C\Gamma_\mu C^{-1})_{\alpha\beta} p_\mu - imc\delta_{\alpha\beta}] \psi_\alpha^* C u_\beta = 0.$$

Здесь по определению (32.28) оператор, представленный матрицей $C\Gamma_\mu C^{-1}$ по отношению к векторам Cu_β , равен γ_μ . Следовательно, имеем

$$\left[\gamma_\mu \left(-ih \frac{\partial}{\partial x_\mu} \right) - imc \right] \Gamma\psi = 0. \quad (32.31)$$

Таким образом, $\Gamma\psi$ удовлетворяет тому же уравнению, что и ψ . Однако, если мы учтем взаимодействие с электромагнитным полем,

¹⁾ Так как u_α преобразуются при действительных вращениях и преобразованиях Лоренца с помощью матриц с комплексными коэффициентами, то u_α должны рассматриваться как комплексные величины.

то (32.7) и (32.31) соответственно принимают вид

$$\left[\gamma_{\mu} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{\mu}} \right) - imc + \frac{e}{c} \gamma_{\mu} A_{\mu} \right] \psi = 0, \quad (32.32)$$

$$\left[\gamma_{\mu} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{\mu}} \right) - imc - \frac{e}{c} \gamma_{\mu} A_{\mu} \right] \Gamma \psi = 0. \quad (32.33)$$

Сравнение этих уравнений показывает, что $\Gamma\psi$ описывает движение частицы, которая *динамически* ведет себя точно так же, как электрон с положительной энергией, но противоположным зарядом. Следовательно, согласно (32.29), это движение описывается также и ψ , соответствующей состоянию электрона с отрицательной энергией. Как и прежде, мы предполагаем, что ψ соответствует незанятому состоянию, в то время как все другие состояния с отрицательной энергией заполнены электронами. Все это наблюдается как состояние с суммарным положительным зарядом. Следовательно, мы показали, что такая система с точки зрения полной энергии, суммарного заряда и динамических свойств может быть описана как позитрон с положительной энергией.

Теперь мы имеем некоторое представление о том, как можно получить в теории поля более удовлетворительный и последовательный способ описания позитронов, уже набросанный в общих чертах в начале этого раздела. Сначала мы замечаем, что, используя два уравнения (32.32) и (32.33) вместо одного лишь уравнения (32.32), можно отбросить как не имеющие физического смысла все решения с отрицательной энергией, так как решения с отрицательной энергией каждого из уравнений и были переопределены как решения с положительной энергией другого уравнения. Кроме того, если рассматривать зарядовое сопряжение как преобразование, изменяющее также знак электромагнитного поля или заряда

$$\Gamma A = -A, \text{ или } \Gamma e = -e, \text{ но не оба одновременно,}$$

то (32.32) и (32.33) становятся формально одинаковыми уравнениями, и мы можем рассматривать зарядовое сопряжение как свойство симметрии этого уравнения. Поскольку $\Gamma(\Gamma\psi) = \psi$, теория в таком случае является полностью симметричной по отношению к электронам и позитронам.

Трансформационные свойства физических величин

Все представляющие физический интерес величины, такие, как матричные элементы или плотность заряда, содержат выражения вида ¹⁾

$$\psi^* \delta \psi = \psi_{\alpha}^* \Delta_{\alpha\beta} \psi_{\beta}. \quad (32.34)$$

¹⁾ Записывая ψ^* , мы интерпретируем здесь u^* в смысле (19.9), а не в смысле (19.10), как было сделано при обсуждении зарядового сопряжения.

Здесь δ — некоторый оператор, а Δ — матрица, представляющая его по отношению к u_α . Вообще говоря, δ может также содержать умножение на функцию от x_μ или дифференцирование, но это обобщение может легко быть сделано в конце.

Обсудим теперь трансформационные свойства (32.34) и начнем с исследования того, что точно подразумевается под преобразованием этого соотношения. Пусть P есть точка с координатами x, y, z, T в нашей системе координат и с координатами x', y', z', T' в системе наблюдателя, которую мы будем называть „его“ системой. Пусть L обозначает собственное преобразование Лоренца и, кроме того, соответствующую матрицу. Тогда, согласно фундаментальному определению преобразования функции, $Lu_\beta = L_{\alpha\beta}u_\alpha$ означает

$$(\text{наше } u_\beta) = L_{\alpha\beta} (\text{его } u_\alpha)$$

и

$$(\text{наше } \psi_\alpha) = L_{\alpha\beta}^{-1} (\text{его } \psi_\beta).$$

Следовательно, мы имеем

$$(\text{наше } \psi_\alpha^*) \Delta_{\alpha\beta} (\text{наше } \psi_\beta) = (\text{его } \psi_\alpha^*) (\tilde{L}^{*-1} \Delta L^{-1})_{\alpha\beta} (\text{его } \psi_\beta). \quad (32.35)$$

Преобразования Лоренца, вообще говоря, не являются унитарными. Поэтому матрица $\tilde{L}^{*-1} \Delta L^{-1}$ может и не совпадать с преобразованной матрицей $L \Delta L^{-1}$ (32.12). Однако мы можем упростить (32.35), если запишем δ в виде

$$\delta = \gamma_T \gamma_r, \quad (32.36)$$

где γ_r — любая комбинация операторов γ_i и используем тот факт, что γ_T обладает специальным свойством

$$\tilde{L}^{*-1} \gamma_T = \gamma_T L, \quad (32.37)$$

которое мы подтвердим ниже. Тогда имеем

$$\tilde{L}^{*-1} \Delta L^{-1} = \Gamma_T L \Gamma_r L^{-1}.$$

Предположим теперь, что γ_r преобразуется по некоторому представлению D ;

$$(\text{его } \gamma_s) = L (\text{наше } \gamma_s) L^{-1} = D_{rs} (\text{наше } \gamma_r).$$

Используя соотношение

$$(\text{его } \gamma_r) (\text{его } u_\beta) = \Gamma_{r, \alpha\beta} (\text{его } u_\alpha),$$

получаем окончательно из (32.25)

$$\begin{aligned} (\text{наше } \psi^*) (\text{наше } \gamma_T \gamma_r) (\text{наше } \psi) &= \\ &= D_{rs} (\text{его } \psi_\alpha^*) (\Gamma_T \Gamma_r)_{\alpha\beta} (\text{его } \psi_\beta) = D_{rs} (\text{его } \psi^*) (\text{его } \gamma_T \gamma_r) (\text{его } \psi), \end{aligned}$$

т. е.

$$\boxed{\psi^* \gamma_T \gamma_r \psi \text{ преобразуется при собственных преобразованиях Лоренца так же, как } \gamma_r.} \quad (32.38)$$

Например, плотность заряда $\rho = -e\psi^*\psi$ не является инвариантом при преобразованиях Лоренца, как мы могли бы ожидать (лемма 2 приложения В неприменима, так как преобразование Лоренца не унитарно). Однако, если мы запишем ρ в виде

$$\rho = -e\psi^*\psi = -e\psi^* \gamma_T \gamma_T \psi,$$

то увидим, что она преобразуется как четвертая компонента 4-вектора, как и должна преобразовываться плотность заряда по теории относительности [137]. Однако полный заряд

$$-e \int \psi^* \psi dv = -e \int \psi^* \gamma_T \gamma_T \psi dx dy dz$$

является инвариантом, поскольку, согласно (32.38), он преобразуется как произведение $\gamma_T dx dy dz$, которое преобразуется так же, как $dx dy dz dT$, являющееся инвариантом (последнее легко показать, используя метод задач 32.6). Между прочим, благодаря важности свойства (32.38) многие авторы сокращенно обозначают $\psi^* \gamma_T$ через $\bar{\psi}$.

Теперь остается проверить (32.37). Используя обозначения (31.26), рассмотрим $L = R(\theta, z) = \exp\left(\frac{1}{2} i\theta M\right)$, где $M = i\Gamma_y \Gamma_x = \tilde{M} = M^*$. Отсюда $\tilde{L}^* = \exp\left(-\frac{1}{2} i\theta M\right) = L^{-1}$ и $\Gamma_T M = M \Gamma_T$. Следовательно,

$$\tilde{L}^* \Gamma_T L = L^{-1} \Gamma_T L = L^{-1} L \Gamma_T = \Gamma_T.$$

Таким образом, (32.37) справедливо для $R(\theta, z)$ и аналогично для $R(\theta, x)$. Рассмотрим, далее, $L(v, z) = \exp\left(\frac{1}{2} i\theta K\right)$ (31.26), где $K = i\Gamma_T \Gamma_z = \tilde{K} = K^*$, $K \Gamma_T = -\Gamma_T K$ и $i\theta$ действительно. Имеем

$$\tilde{L}^* \Gamma_T L = L \Gamma_T L = L L^{-1} \Gamma_T = \Gamma_T,$$

и (32.37) снова удовлетворяется. Для произведения двух таких преобразований Лоренца имеем

$$(\tilde{L}_1 \tilde{L}_2)^* \Gamma_T (L_1 L_2) = \tilde{L}_2^* \tilde{L}_1^* \Gamma_T L_1 L_2 = \Gamma_T.$$

Поскольку любое собственное преобразование Лоренца можно записать в виде $R(\theta_1, z) R(\theta_2, x) L(v, z)$, откуда следует, что (32.37) справедливо для всех собственных преобразований Лоренца.

Резюме

Мы нашли, что релятивистская волновая функция преобразуется по представлению $D\left(\frac{1}{2} 0 + 0 \frac{1}{2}\right)$ полной группы Лоренца, и получили уравнение Дирака. Это уравнение инвариантно относительно полной группы Лоренца (при выполнении условия задачи 32.9). Этих свойств инвариантности достаточно для однозначного определения операторов γ_α . Частицы, описываемые уравнением Дирака, имеют спиновый и магнитный моменты. Уравнение обладает двумя типами решений, которые связаны преобразованием зарядового сопряжения и соответствуют электронам и позитронам; более точно, отсутствие электрона в состоянии с отрицательной энергией проявляет себя во всех отношениях подобно положительно заряженной частице, которую мы называем позитроном. Величины типа $\psi^* \gamma_T \gamma_r \psi$, входящие в физически наблюдаемые значения, преобразуются так же, как γ_r .

Литература

Релятивистская инвариантность уравнения Дирака строго доказывается Ван-дер-Варденом [140]. Исчерпывающее теоретико-полевое рассмотрение дано в книге [78].

Задачи

32.1. Дать подробный вывод уравнения (32.33).

32.2. Найти матрицу L , представляющую $L(v, z)$ в представлении $D\left(\frac{1}{2} 0 + 0 \frac{1}{2}\right)$. Является ли L унитарной матрицей? Почему не применима лемма 2 приложения В? Используя метод задачи А.9, доказать, что $\tilde{L}L = E$ и $\det|L| = 1$ ([36], § 16).

32.3. Используя (32.22), найти добавочные члены, которые необходимы для того, чтобы сделать (32.2а) эквивалентным (32.7) и лоренц-инвариантным.

32.4. Квантовомеханический оператор, например гамильтониан, который соответствует некоторой физически наблюдаемой величине, в данном случае энергии, является эрмитовым. Это означает, что если он представляется матрицей A , то $\tilde{A}^* = A$ в обозначениях приложения А ([122], § 22). Показать, согласно (32.9), что γ_μ — эрмитова матрица. Показать, что $\gamma_T \gamma_x$ также эрмитова матрица, и отметить связь этого с задачей 32.5.

32.5. Вывести из (32.7) обычным способом ([122], § 7) плотность электрического тока и показать, что ее компоненты равны

$$J_x = -iec(\psi^* \gamma_T \gamma_x \psi) \text{ и т. д.}$$

Заметим, что четвертая компонента этого вектора правильно связана с плотностью заряда ρ :

$$\rho = \frac{J_T}{ic} = -e\psi^*\gamma_T\gamma_T\psi = -e\psi^*\psi.$$

32.6. Если $L\gamma_\mu L^{-1} = D_{\nu\mu}\gamma_\nu$, где L — собственное преобразование Лоренца, и если $\gamma_5 = \gamma_x\gamma_y\gamma_z\gamma_T$, то показать, что $L\gamma_5 L^{-1} = \det|D_{\mu\nu}| \gamma_5 = \gamma_5$, т. е. γ_5 остается инвариантом при собственных преобразованиях Лоренца. Показать отсюда, что величины 1 , γ_μ , $\gamma_{\mu\nu} = -1/2 i(\gamma_\mu\gamma_\nu - \gamma_\nu\gamma_\mu)$, $\gamma_5\gamma_\mu$, γ_5 преобразуются соответственно как скаляр, вектор, антисимметричный тензор второго ранга, псевдовектор и псевдоскаляр при собственных преобразованиях Лоренца и пространственной инверсии.

32.7. Показать, используя задачу 32.6, что трансформационные свойства величины

$$\frac{1}{2} ih\psi^*\gamma_T\gamma_5\gamma_j\psi \quad (j = x, y, z)$$

при собственных и несобственных преобразованиях Лоренца совпадают со свойствами вектора момента количества движения. Эта величина является плотностью спинового момента. Проверить это для состояний в виде плоских волн (32.20) и доказать это в общем виде из определения момента количества движения (см. приложение E).

32.8. Показать, что плотность тока и плотность спина некоторой положительно заряженной частицы в состоянии $\Gamma\psi$ в точности совпадает с аналогичными величинами в состоянии ψ , соответствующем отсутствию электрона с отрицательной энергией.

32.9*. Доказать, что вектор-потенциал электромагнитного поля A_μ преобразуется как псевдовектор типа 1 (см. табл. 3б), в то время как d/dx_μ преобразуется как обычный вектор. Исходя из этого, показать, что уравнение Дирака с электромагнитным полем по-прежнему инвариантно при пространственной инверсии, но не является более инвариантным при простом *отражении* времени ($\mathbf{r}, t \rightarrow \mathbf{r}, -t$), согласно формулам (32.13). Однако, следуя Яуху и Рорлиху [78], показать, что существует более сложное преобразование, называемое *обращением* времени, которое оставляет уравнение Дирака инвариантным и устанавливает аналогию с нерелятивистским преобразованием в § 19.

32.10. Вывести неприводимые представления шестнадцати операторов γ_r , соответствующих матрицам (32.16). Указание: показать, что тридцать два оператора γ_r , $-\gamma_r$ образуют группу, вывести ее неприводимые представления D и вычеркнуть те из них, которые не удовлетворяют соотношению $D(-\gamma_r) = -D(\gamma_r)$.

32.11*. Пусть γ_r — шестнадцать операторов, соответствующих матрицам (32.16). Выписать их таблицу умножения и показать, что они не образуют группу вследствие появления знаков минус. Они образуют то, что называют кольцом. Обсудить, в какой степени теория представлений, развитая в § 6 и в приложениях В и Г, применима только к группам и в какой степени также к кольцам. Оправдать таким способом использование нами формулы (14.14) и леммы Шура при доказательстве в тексте единственности γ_μ (см. [140], § 14; [78], приложение А; [15], гл. I и II).

32.12. Рассмотреть инвариантность уравнений Максвелла при вращениях, пространственной инверсии и преобразованиях Лоренца. Учитывать только преобразование компонент $\mathcal{E}_x, \mathcal{E}_y, \mathcal{E}_z$ и т. д. друг через друга, а не их зависимость от \mathbf{r}, t (см. задачу 11.9 и [137], стр. 70).

32.13. В теоретико-полево-м формализме уравнение Дирака выводится как вариационное уравнение из лагранжиана

$$\mathcal{L} = -\psi^* \gamma_T \left(\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{mc}{\hbar} \right) \psi - \frac{ie}{\hbar c} \psi^* \gamma_T \gamma_\mu A_\mu \psi.$$

Проверить, что \mathcal{L} инвариантен при собственных преобразованиях Лоренца, пространственной инверсии и зарядовом сопряжении, но не при простом отражении времени τ (см. задачу 32.9). Замечание: в случае зарядового сопряжения использовать соотношения

$$\left(\frac{\partial \psi_a^*}{\partial x_\mu} \psi_\beta + \psi_\beta \frac{\partial \psi_a^*}{\partial x_\mu} \right) = 0$$

[см. [122], уравнение (47.8)] и $\psi^* \gamma_T \gamma_\mu (\partial \psi / \partial x_\mu) + (\partial \psi^* / \partial x_\mu) \gamma_T \gamma_\mu \psi = 0$ (выводится из уравнения Дирака).

§ 33. БЕТА-РАСПАД

Взаимодействие электрона с ядром

Рассмотрим ядро и предположим, что уровни энергии и собственные состояния определены в принципе, исходя из сил между нуклонами, так же как в гл. VII. На опыте, однако, наблюдается, что ядро не остается бесконечно долго в таких состояниях, как этого можно было бы ожидать, если бы они были истинными собственными состояниями системы. Например, может случиться, что атомный электрон в $1s$ -состоянии, который имеет конечную вероятность находиться внутри ядра, поглощается (подобно фотону) при одновременном переходе ядра в новое состояние [8]. Таким образом, в этом случае в уравнении, которое связывает ядерное и электрон-

ное поля, должен быть некоторый член взаимодействия. В предыдущем параграфе было показано, что удовлетворительное описание состояний, содержащих несколько частиц или с изменяющимся числом частиц, можно получить, только используя теорию поля. Эти замечания, в частности, применимы к процессу, рассмотренному выше: в начальном состоянии содержится Z электронов; затем оно непрерывно переходит в состояние, содержащее $Z - 1$ электронов. Однако мы не будем вникать в детали таких теоретико-полевых расчетов. Для наших целей достаточно заметить, что взаимодействие между полем электронов и ядерным полем может быть представлено в нашем формализме членом взаимодействия $\mathcal{H}_{вз.}$ в ядерном гамильтониане и что этот член взаимодействия определяет обычным образом во втором порядке теории возмущений вероятность перехода в единицу времени ([122], § 29)

$$\frac{2\pi}{\hbar} \rho(E) \left| \int \psi_{\text{конеч.}}^* \mathcal{H}_{вз.} \psi_{\text{нач}} dv \right|^2. \quad (33.1)$$

Здесь ψ — начальная и конечная волновые функции всей электронно-ядерной системы и $\rho(E)$ — плотность конечных состояний на единицу энергии.

В этом параграфе мы не будем рассматривать упомянутый выше процесс захвата электрона, а рассмотрим только обычный процесс β -распада, в котором электрон испускается ядром. Поэтому мы пишем $\psi_{\text{конеч.}} = \Psi_f \psi_e$, где Ψ_f — конечная волновая функция ядра и ψ_e — волновая функция в виде плоской волны для электрона, вылетающего в некотором направлении. Из эксперимента известно, что для сохранения спина, энергии и момента количества движения в процессе должна участвовать другая частица — нейтрино с нулевой массой, нулевым зарядом и спином $1/2$. Эту частицу трудно наблюдать непосредственно ([8], § 6.1). Можно считать, что в процессе либо испускается нейтрино, либо поглощается антинейтрино. Мы примем последний способ описания:

$$\text{нейтрон} + \text{антинейтрино} \rightarrow \text{протон} + \text{электрон}, \quad (33.2)$$

и поэтому запишем начальную волновую функцию в виде $\Psi_i \psi_n$, где Ψ_i — начальная волновая функция ядра, а ψ_n — волновая функция антинейтрино в виде плоской волны.

Однако вид $\mathcal{H}_{вз.}$ в действительности неизвестен. Для простоты обычно предполагается, что он не зависит ни от полного заряда (в отличие от электромагнитных сил), ни от импульса и момента количества движения нуклонов (в отличие от спин-орбитального взаимодействия). Если, кроме того, $\mathcal{H}_{вз.}$ должен быть релятивистским инвариантом, то можно показать, что он должен иметь сле-

дующий вид (см. задачу 33.2):

$$\int \Psi_f^* \psi_e^* \mathcal{H}_{\text{вз.}\psi\nu} \Psi_i \, dv = \int \Psi_f \left[\sum_n \mathcal{H}(\mathbf{r}_n) \tau_{+n} \right] \Psi_i \, dv, \quad (33.3)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(\mathbf{r}) = & \gamma_T (C_S \psi_e^* \gamma_T \psi_\nu + C'_S \psi_e^* \gamma_T \gamma_5 \psi_\nu) + \\ & + \gamma_T \gamma_\mu (C_V \psi_e^* \gamma_T \gamma_\mu \psi_\nu + C'_V \psi_e^* \gamma_T \gamma_\mu \gamma_5 \psi_\nu) + \\ & + \frac{1}{2} \gamma_T \gamma_\mu (C_T \psi_e^* \gamma_T \gamma_\mu \psi_\nu + C'_T \psi_e^* \gamma_T \gamma_\mu \gamma_5 \psi_\nu) + \\ & + \gamma_T \gamma_\mu \gamma_5 (C_A \psi_e^* \gamma_T \gamma_\mu \gamma_5 \psi_\nu + C'_A \psi_e^* \gamma_T \gamma_\mu \psi_\nu) + \\ & + \gamma_T \gamma_5 (C_P \psi_e^* \gamma_T \gamma_5 \psi_\nu + C'_P \psi_e^* \gamma_T \psi_\nu) \quad (\text{суммирование по } \lambda \text{ и } \mu). \end{aligned} \quad (33.4)$$

Здесь γ_μ — операторы (32.8); кроме того, $\gamma_5 = \gamma_x \gamma_y \gamma_z \gamma_T$, $\gamma_{\mu\lambda} = = \frac{1}{2} i(\gamma_\lambda \gamma_\mu - \gamma_\mu \gamma_\lambda)$. Операторы вне скобок действуют на волновую функцию n -го нуклона; C_S и т. д. — произвольные постоянные. Операторы внутри скобок действуют на волновые функции электрона и нейтрино, т. е. в компонентной форме

$$\psi_e^* \gamma_\nu = \psi_{e,\alpha}^* (r) \Gamma_{\alpha\beta} \psi_{\nu,\beta}(r),$$

где производится суммирование по повторяющимся индексам.

Кроме того, в (33.3) τ_{+n} — оператор изотопического спина, введенный в гл. VII. Если n -й нуклон в начальном состоянии является протоном, то β -распад не может идти и действие τ_{+n} дает нуль; если этот нуклон является нейтроном, то он может превратиться в протон, и оператор τ_{+n} переводит Ψ_i в волновую функцию с тем же самым полным зарядом и M_T как у Ψ_f . Если мы хотим описать испускание позитрона и захват электрона, то следует включить в (33.3) также члены $\gamma_T C_S^* \psi_\nu^* \gamma_T \psi_e \tau_- + \dots$.

Релятивистская инвариантность

Релятивистская инвариантность взаимодействия (33.3) немедленно следует из предыдущего параграфа. Уравнение (32.38) показывает, что $\psi_1^* \gamma_T \gamma_r \psi_2$ преобразуется при преобразованиях Лоренца так же, как γ_r , где γ_r — любая комбинация операторов γ_μ , например $\gamma_\lambda \gamma_5$. Таким образом, если взять в (33.3) член $\sim C_V$, то $\psi_e^* \gamma_T \gamma_\mu \psi_\nu$ преобразуется как 4-вектор и так же преобразуется $\Psi_f^* \gamma_T \gamma_\mu \tau_+ \Psi_i$, так что суммирование по μ дает инвариантное скалярное произведение. Аналогично, все другие члены в (33.3) инвариантны при собственных преобразованиях Лоренца, причем каждый член является скалярным произведе-

нием двух множителей, которые преобразуются одинаковым образом. Индексы S, V, T, A, P обозначают соответственно скаляр, вектор, тензор, аксиальный вектор (псевдовектор) и псевдоскаляр в зависимости от трансформационных свойств соответствующих множителей (см. задачу 32.6). Однако, согласно (32.13), γ_5 меняет знак при инверсии пространства, так как $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ меняют знак, а γ_T не меняет. Поэтому два члена в каждой скобке (33.3) имеют противоположную четность и все взаимодействие не инвариантно относительно инверсии пространства. Вытекающие отсюда следствия обсуждаются ниже.

Разрешенные переходы; правила отбора

В первом приближении размер ядра мал по сравнению с длиной волны электрона и нейтрино, так что мы можем положить в (33.4) $\psi_e(\mathbf{r}) = \text{const} = \psi_e(0)$, $\psi_\nu(\mathbf{r}) = \psi_\nu(0)$ внутри ядра. Это дает вероятность *разрешенных* переходов. Если она равна нулю, фактическая вероятность перехода может быть все же отличной от нуля, хотя и малой, благодаря изменению $\psi_e(\mathbf{r})$ внутри ядра. Такие переходы называются *запрещенными*. Мы вернемся к ним ниже, а теперь рассмотрим ядерную часть (33.3) для разрешенных переходов. Рассмотрим аксиально-векторный член. Для операторов, действующих на спинорные функции ядра, имеем

$$\gamma_T \gamma_j \gamma_5 = i \begin{bmatrix} \sigma_j & 0 \\ 0 & \sigma_j \end{bmatrix} \quad (j = x, y, z), \quad \gamma_T \gamma_T \gamma_5 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (33.5)$$

в сокращенных обозначениях (32.96). Так как протоны и нейтроны являются частицами со спином $1/2$, то, согласно предыдущему параграфу, следует ожидать, что волновые функции одной частицы удовлетворяют уравнению Дирака. Хотя это не может быть совершенно точным утверждением, поскольку эти частицы обладают магнитным моментом, который не выводится из этого уравнения, мы будем считать, что для наших целей достаточно предположить, что уравнение Дирака применимо. В таком случае первые две компоненты волновой функции велики, а остальные две меньше на множитель $v(\text{нуклона})/c$. Операторы $\gamma_T \gamma_j \gamma_5$ связывают большие компоненты с большими, и если они дают отличный от нуля матричный элемент, то мы имеем *обычный переход*. С другой стороны, $\gamma_T \gamma_T \gamma_5$ связывает большие и малые компоненты, и если это единственный член, дающий ненулевую вероятность, то мы получаем *релятивистский переход* с вероятностью, уменьшенной приблизительно в $(v/c)^2 \approx 10^{-3}$ раз. Аналогично все переходы можно разделить на обычные и релятивистские.

Вернемся теперь к операторам $\gamma_T \gamma_j \gamma_5$ (33.5). При расчете вероятности перехода мы можем полностью пренебречь малыми компонен-

тами ядерных волновых функций и записать эти операторы просто как $i\sigma_j = (2i/\hbar) s_j$. При вращениях они преобразуются по представлению $D^{(1)}$, откуда, согласно (13.12), получаем правила отбора для квантовых чисел ядерного момента:

$$\boxed{J \rightarrow J, J \pm 1, \text{исключая } 0 \rightarrow 0, \omega_i = \omega_f.} \quad (33.6)$$

Правило отбора для четности ω вытекает из того факта, что $\gamma_T \gamma_j \gamma_5$ является инвариантом при пространственной инверсии Π (γ_T инвариантно, а γ_j и γ_5 меняют знак). Аналогично тензорное взаимодействие в (33.4) ведет к обычным переходам с тем же самым правилом отбора (33.6), которое называется *правилом Гимови — Теллера*. Однако оператор для скалярного взаимодействия имеет вид

$$\gamma_T = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

Он инвариантен относительно вращений и, следовательно, приводит к *правилу отбора Ферми*:

$$\boxed{J \rightarrow J, \omega_i = \omega_f.} \quad (33.7)$$

Векторное взаимодействие приводит к такому же правилу отбора. Правила отбора для всех взаимодействий в разрешенных переходах сведены в табл. 38, причем правила для *релятивистских переходов* имеют вид

$$J \rightarrow J, J \pm 1, \quad 0 \rightarrow 0, \quad \omega_i = -\omega_f, \quad (33.8)$$

или

$$J \rightarrow J, \quad \omega_i = -\omega_f. \quad (33.9)$$

Необходимо отметить различие между правилами отбора для четности при обычных и релятивистских переходах.

Таблица 38

Правила отбора для разрешенных переходов

Взаимодействие	Правила отбора	
	обычный переход	релятивистский переход
Скалярное	(33.7)	отсутствует
Векторное	(33.7)	(33.8)
Тензорное	(33.6)	(33.8)
Аксиально-векторное	(33.6)	(33.9)
Псевдоскалярное	отсутствует	(33.9)

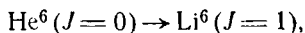
Благоприятные и неблагоприятные переходы

До сих пор мы классифицировали переходы как разрешенные и запрещенные, а так же как обычные и релятивистские. Теперь мы подразделим каждую категорию переходов, кроме того, на благоприятные и неблагоприятные. Рассмотрим обычный разрешенный переход и предположим, что Ψ_i , Ψ_f выражаются на основе оболочечной модели в виде линейной комбинации детерминантов однонуклонных волновых функций. Пусть теперь n -й нуклон принадлежит к дважды заполненной оболочке, т. е. к оболочке, заполненной как протонами, так и нейтронами. Тогда τ_{+n} , действуя на такой детерминант, дает тождественно нуль вследствие отсутствия вакантных протонных состояний, в которые можно перейти. Таким образом, дважды заполненные оболочки не дают вклад в β -распад. Поэтому вероятности перехода не увеличиваются быстро с ростом атомного номера.

Используя детерминантную волновую функцию, можно затем разложить (33.3) на сумму простых протон-нейтронных матричных элементов

$$\int \psi_P^* \mathcal{H} \tau_+ \psi_N dv. \quad (33.10)$$

Если мы пренебрегаем малыми компонентами ядерных волновых функций, то \mathcal{H} становится линейной комбинацией 1 , σ_x , σ_y и σ_z (см. задачу 11.1). Таким образом, в лучшем случае \mathcal{H} изменяет спин частицы, и (33.10) равно нулю, если ψ_P и ψ_N не имеют одинаковых квантовых чисел n и l . Например, $2p_{3/2}$ -состояние может распасться в $2p_{1/2}$ - или $2p_{3/2}$ -состояние, но не может распасться в $2s_{1/2}$ -состояние. Поэтому Ψ_i и Ψ_f должны иметь одинаковый набор квантовых чисел n , l , для того чтобы переход был *благоприятным*. В противном случае (33.3) не равно нулю только вследствие конфигурационного смешения; при этом вероятность перехода уменьшается на множитель от $\sim 0,02$ до $0,05$ ([12], гл. 13, § 6). Примером благоприятного перехода является реакция



причем оба ядра имеют конфигурацию $(1s_{1/2})^4 (2p_{3/2})^2$. Полезной мерой величины квадрата ядерного матричного элемента является отношение $1/(ft)$, где t — период полураспада и f — поправочный множитель, который учитывает энергию электрон-нейтронной пары. Благоприятные переходы имеют $\lg(ft) \approx 3,1 \pm 0,3$ (табл. 39). Так как большинство ядер содержит значительно больше нейтронов, чем протонов, из энергетических соображений при распаде нейтрона в протон следовало бы ожидать, что последний попадет в более низкую оболочку, т. е., что Ψ_i и Ψ_f принадлежат различным конфигурациям.

Таблица 39

Некоторые β -распады

Начальное ядро	J_i	Конечное ядро	J_f	$\lg(ft)$
Нейтрон	$1/2$	H ¹	$1/2$	3,2
H ³	$1/2$	He ³	$1/2$	3,1
He ⁶	0	Li ⁶	1	2,8
C ¹⁰	0	B ^{10**}	0	3,8
		(испускание позитрона)		
	Около 25% всех известных распадов			5,0 ± 0,5
Be ¹⁰	0	B ¹⁰	3	13,7

Поэтому мы можем сделать вывод, что, за исключением легких ядер, большинство переходов будут неблагоприятными. Действительно, большинство обычных значений $\lg(ft)$ располагается вокруг 5, что соответствует разрешенным обычным, но неблагоприятным переходам.

В случае скалярного и векторного взаимодействий для разрешенных обычных переходов \mathcal{H} сводится к постоянной и условия для благоприятных переходов становятся еще более жесткими. Выражение (33.3) принимает вид

$$\int \Psi_f^* \sum \tau_{+n} \Psi_i(\alpha, T, M_T) dv = \int \Psi_f^* T_+ \Psi_i(\alpha, T, M_T) dv = \\ = [T(T+1) - M_T(M_T+1)]^{1/2} \int \Psi_f^* \Psi_i(\alpha, T, M_T+1) dv,$$

где α обозначает все другие квантовые числа, которые необходимы для полного определения начального состояния. Следовательно, этот матричный элемент равен нулю, если Ψ_f не принадлежит к тому же самому T -мультиплету, что и Ψ_i (см. § 29). Последнее бывает редко по следующей причине. Если ядерные силы являются зарядово-независимыми, то в пренебрежении кулоновскими силами и различием масс нейтрона и протона начальное и конечное состояния имеют одинаковую энергию. Но при учете кулоновского отталкивания и различия масс начальное ядро с меньшим Z имеет меньшую энергию, так что следует ожидать, что β -распад будет обычно энергетически невозможен. Исключением является переход H³ → He³ в T -мультиплете $T=1/2$, $J=1/2$ (табл. 39). Вместо обычного β -распада кулоновские силы благоприятствуют испусканию позитрона, причем примером является переход C¹⁰ → B^{10**} (дважды возбужденное состояние) в T -мультиплете $T=1$, $J=0$, показанный на фиг. 44. Между прочим, этот переход $J=0 \rightarrow J=0$ показывает, что, согласно (33.7), гамильтониан (33.4) должен содержать скалярный или векторный член,

в то время как переход $\text{He}^3 \rightarrow \text{Li}^3$ с $\Delta J = 1$ (см. табл. 39) показывает, что \mathcal{H} должен также содержать тензорный или аксиально-векторный член.

Настоящее подразделение на благоприятные и неблагоприятные переходы можно применить также к релятивистским и запрещенным переходам, хотя в последнем случае такое подразделение становится намного более сложным и теряет свою ценность.

Несохранение четности

До сих пор мы учитывали четность в правилах отбора (33.6) — (33.9) только постольку, поскольку она влияла на ядерные матричные элементы. Теперь мы рассмотрим влияние пространственной инверсии на все взаимодействие (33.4). Так как члены с нештрихованными коэффициентами содержат каждый оператор γ дважды, причем один действует на ядерные компоненты, а другой — на электронно-нейтринные компоненты, все эти члены остаются инвариантными при действии Π . Члены со штрихованными коэффициентами содержат дополнительный множитель γ_5 и поэтому меняют знак. Таким образом, *инверсия Π не влияла бы на вероятность перехода, если бы все штрихованные или все нештрихованные коэффициенты равнялись нулю*, так как вероятность зависит от квадрата матричного элемента. Однако вероятность перехода не инвариантна относительно инверсии Π , если (33.4) содержит отличные от нуля как штрихованные, так и нештрихованные члены [89]. Теперь мы поясним эту асимметрию с помощью специального примера.

Пусть ядро распадается с изменением спина $J \rightarrow J - 1$. С помощью магнитного поля при низких температурах можно ориентировать все ядерные магнитные моменты вдоль оси z , т. е. перевести все ядра в состояние $M_J = J$, так что переход должен происходить с изменением $M_J = J \rightarrow M_J = J - 1$. Согласно правилам отбора (33.6), (33.7), в этот переход внесут вклад только тензорное и аксиально-векторное взаимодействия, поэтому для простоты мы предположим, что все коэффициенты в (33.4), кроме C_A и C'_A , равны нулю. Аксиально-векторное взаимодействие можно выразить через матрицы $\gamma_{\pm} = \gamma_x \pm i\gamma_y$ вместо γ_x, γ_y . Вследствие изменения M_J члены, дающие ненулевой вклад в матричный элемент (33.3), равны

$$\gamma_T \gamma_- \gamma_5 (C_A \psi_e^* \gamma_T \gamma_+ \gamma_5 \psi_p + C'_A \psi_e^* \gamma_T \gamma_+ \psi_p). \quad (33.11)$$

Мы подсчитаем ряд вероятностей только для случаев, когда электрон и нейтрино вылетают параллельно друг другу в положительном или отрицательном направлении оси z (верхний или нижний знаки в дальнейшем). Мы рассматриваем только разрешенные переходы, поэтому,

согласно (32.21), компоненты $\psi_e(\mathbf{r})$, $\psi_\nu(\mathbf{r})$ для электрона со спином, параллельным, а для нейтрино со спином, антипараллельным оси z , равны

$$\psi_e(0): (1, 0, \mp B, 0), \quad \psi_\nu(0): (0, \mp 1, 0, 1), \quad (33.12)$$

где

$$B = \frac{cp_e}{E_e + mc^2}.$$

Нейтринная функция получается из (32.21), если положить $m = 0$ и заметить, что в нашем формализме ψ_ν обозначает волновую функцию антинейтрино [решение с отрицательной энергией, см. (33.2)]. Подставляя (33.12) в (33.11), получаем для величины в скобках в (33.11) значения

$$-iC_A(1+B) + iC'_A(1+B) \quad (\uparrow\uparrow; \uparrow\downarrow), \quad (33.13a)$$

$$iC_A(1+B) + iC'_A(1+B) \quad (\downarrow\uparrow; \downarrow\downarrow). \quad (33.13б)$$

Стрелки обозначают направления импульсов и спинов электрона и нейтрино по отношению к оси z в следующем порядке: ($\mathbf{p}_e, \mathbf{s}_e; \mathbf{p}_\nu, \mathbf{s}_\nu$). Поскольку спин ядра уменьшается на единицу, (33.2) показывает, что все другие направления спинов электрона и нейтрино дают нулевую вероятность: в частности, получаем

$$\text{нуль для } (\uparrow\uparrow; \downarrow\uparrow). \quad (33.13в)$$

Величина ядерного матричного элемента для всех этих переходов одинакова. Таким образом, из (33.13) получаем, что вероятности перехода пропорциональны

$$(1+B)^2(|C_A|^2 + |C'_A|^2 - 2|C_A||C'_A|) \quad (\uparrow\uparrow; \uparrow\downarrow),$$

$$(1+B)^2(|C_A|^2 + |C'_A|^2 + 2|C_A||C'_A|) \quad (\downarrow\uparrow; \downarrow\downarrow);$$

т. е. если ни C_A , ни C'_A не равны нулю, то несохранение четности при взаимодействии ведет к различным вероятностям перехода для случаев, когда электрон и нейтрино вылетают оба в положительном или отрицательном направлении оси z . Отметим, что в (33.13) мы сравниваем состояния с одинаковым направлением спинов, так как спин инвариантен при инверсии Π (см. приложение E). Однако даже в случае сохранения четности при взаимодействии не следует ожидать равенства между (33.13a) и (33.13б), так как направления всех импульсов и спинов меняются на противоположные. Это соответствует вращению на 180° вокруг оси x , а так как мы наблюдаем распад ориентированных ядер, то вся система в целом не обладает вращательной симметрией. На опыте обычно измеряют только скорость вылета электронов и не измеряют их спин. Однако и эта величина не одинакова в положительном и отрицательном направле-

ниях оси z , что легко показать, интегрируя вероятность перехода по всем направлениям импульса нейтрино и суммируя по всем спиновым состояниям. Таким образом, мы показали прямыми подсчетами, что несохранение четности во взаимодействии (33.4) ведет к асимметрии наблюдаемого углового распределения электронов, которая отсутствует в случае взаимодействия с сохранением четности.

Проверка сохранения четности

Несохранение четности при взаимодействии было открыто на опыте совсем недавно, так как раньше не проводились эксперименты, в которых несохранение четности могло бы давать асимметрию [89]. Например, в предложенных выше подсчетах мы предполагали, что вначале ядра были ориентированы, что нелегко осуществить экспериментально. Следовательно, важно иметь возможность без труда решить, какие из экспериментов будут выявлять асимметрию, обусловленную несохранением четности, и, кроме того, какие эксперименты будут давать критическую проверку применимости других свойств симметрии, таких, как обращение времени и зарядовое сопряжение.

Рассмотрим распад одного ядра. Величинами, которые легко можно измерить, являются: начальное направление момента \mathbf{J} , импульс \mathbf{p}_e и спин (поляризация) \mathbf{s} электрона и импульс \mathbf{p}_ν нейтрино. Последний находится из закона сохранения импульса $\mathbf{p}_\nu = -\mathbf{p}_N - \mathbf{p}_e$, если известен импульс \mathbf{p}_N отдачи ядра. Четности

$$\begin{array}{l} \mathbf{J} \text{ и } \mathbf{s} \text{ — положительные,} \\ \mathbf{p}_e \text{ и } \mathbf{p}_\nu \text{ — отрицательные.} \end{array} \quad (33.14)$$

Из экспериментов по угловой корреляции γ -лучей, испущенных при β -распаде, имеется также возможность получить информацию относительно конечного момента ядра. Однако мы не будем здесь касаться этого вопроса. Обозначим квантовомеханические операторы, соответствующие этим и любым другим переменным, через P_i, P_f , где $i, f = 1, 2, 3, \dots$, а их численные значения в данном эксперименте — через p_i, p_f . Здесь индексы i и f относятся к измерениям, выполненным до и после распада. Кроме того, пусть начальное состояние $\psi_{\text{нач.}}$ переходит в $\psi_{\text{конеч.}}$ благодаря взаимодействию $\mathcal{H}_{\text{вз.}}$. Совершая далее над системой измерения p_i , мы выбираем из $\psi_{\text{нач.}}$ компоненту

$$\delta(P_i - p_i)\psi_{\text{нач.}},$$

которая является собственной функцией P_i с собственным значением p_i . Здесь δ есть δ -функция Дирака, или, точнее, произведение

δ -функций, по одной для каждой измеряемой величины. Это состояние затем распадается на

$$\mathcal{H}_{\text{вз.}} \delta(P_i - p_i) \psi_{\text{нач.}}$$

Совершая измерение p_f , выделяем компоненту

$$\delta(P_f - p_f) \mathcal{H}_{\text{вз.}} \delta(P_i - p_i) \psi_{\text{нач.}}$$

Амплитуда вероятности найти эту компоненту в конечной волновой функции равна

$$M = \int \psi_{\text{конеч.}}^* \delta(P_f - p_f) \mathcal{H}_{\text{вз.}} \delta(P_i - p_i) \psi_{\text{нач.}} dv. \quad (33.15a)$$

Следовательно, вероятность найти набор значений p_i, p_f пропорциональна $|M|^2$:

$$\text{вероятность } (p_1, p_2, p_3, \dots) \sim |M|^2. \quad (33.15b)$$

Применим затем преобразование инверсии Π под знаком полного интеграла (лемма 2 приложения В):

$$M = \int \Pi \psi_{\text{конеч.}}^* \delta(\Pi P_f - p_f) (\Pi \mathcal{H}_{\text{вз.}}) \delta(\Pi P_i - p_i) \Pi \psi_{\text{нач.}} dv. \quad (33.16)$$

Отметим, что здесь p_i, p_f являются лишь постоянными параметрами в интеграле, которые не преобразуются. Для δ -функции имеем $\delta(P) = \delta(-P)$, и, следовательно,

$$\delta(\Pi P_r - p_r) = \delta(P_r - \Pi p_r)$$

независимо от того, $\Pi P_r = P_r$ или $\Pi P_r = -P_r$. Хотя p_r есть лишь численные параметры, они относятся к физическим величинам P_r , и мы записали Πp_r , чтобы обозначить $\pm p_r$ в зависимости от $\Pi P_r = \pm P_r$.

Если мы теперь предполагаем, что $\mathcal{H}_{\text{вз.}}$ есть взаимодействие, сохраняющее четность: $\Pi \mathcal{H}_{\text{вз.}} = \pm \mathcal{H}_{\text{вз.}}$, то $\psi_{\text{нач.}}$ и $\psi_{\text{конеч.}}$ имеют определенную четность и (33.16) принимает вид

$$M = \int \psi_{\text{конеч.}}^* \delta(P_f - p_f) \mathcal{H}_{\text{вз.}} \delta(P_i - p_i) \psi_{\text{нач.}} dv.$$

Сравнение с (33.15) дает

$\text{вероятность } (p_1, p_2, p_3, \dots) = \text{вероятности } (\Pi p_1, \Pi p_2, \Pi p_3, \dots).$

$$(33.17)$$

Физически это означает, что мы получаем одинаковые результаты двумя приборами, которые являются отраженными изображениями один другого, что непосредственно следовало бы ожидать, если при взаимодействии сохраняется четность. Возвращаясь теперь к обозначениям (33.14), можно разложить вероятность (33.17) по $\mathbf{J}, \mathbf{p}_e, \mathbf{s}, \mathbf{p}_\nu$,

что дает степени и комбинации произведений

$$(\mathbf{p}_e \cdot \mathbf{p}_\nu), (\mathbf{J} \cdot \mathbf{s}), (\mathbf{J} \cdot [\mathbf{p}_e \cdot \mathbf{p}_\nu]) \text{ и т. д.}, \quad (33.18a)$$

$$(\mathbf{J} \cdot \mathbf{p}_e), (\mathbf{J} \cdot \mathbf{p}_\nu), (\mathbf{p}_e \cdot \mathbf{s}), (\mathbf{J} \cdot [\mathbf{p}_e \cdot \mathbf{s}]) \text{ и т. д.} \quad (33.18b)$$

Согласно (33.14) и (33.17), если $\mathcal{H}_{\text{вз.}}$ сохраняет четность, то в вероятности перехода могут встречаться только комбинации (33.18a) с положительной четностью. Таким образом, чтобы доказать несохранение четности, необходимо оценить встречающиеся в (33.18b) комбинации с \mathbf{J} и \mathbf{p}_e и показать, что распределение вероятности содержит нечетную степень $\cos \theta = (\mathbf{J} \cdot \mathbf{p}_e) / |\mathbf{J}| |\mathbf{p}_e|$, т. е. что $P(\theta) \neq P(\pi - \theta)$. С другой стороны, измерение одних только \mathbf{p}_e и \mathbf{p}_ν никогда не указывает на то, что асимметрия обусловлена несохранением четности, так как мы не можем построить из этих двух векторов какую-либо комбинацию с отрицательной четностью.

Запрещенные переходы

Если в (33.4) мы полагаем $\psi_e(\mathbf{r}) = \psi_e(0)$, $\psi_\nu(\mathbf{r}) = \psi_\nu(0)$, то мы получаем равную нулю вероятность для многих переходов. Говорят, что они являются *запрещенными*; однако вследствие грубости нашего приближения в действительности они имеют, вообще говоря, малую ненулевую вероятность. Беря снова волновые функции в виде плоских волн, имеем для электрон-нейтринной части (33.4)

$$\begin{aligned} \psi_e^*(\mathbf{r}) \gamma \psi_\nu(\mathbf{r}) &= \psi_e^*(0) \gamma \psi_\nu(0) \exp[-i(\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_\nu) \cdot \mathbf{r}] = \\ &= [\psi_e^*(0) \gamma \psi_\nu(0)] \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{i^{-l}}{(2l+1)!!} Y_{lm}(\Theta, \Phi) \left[\left(\frac{r}{\lambda} \right)^l Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \right], \end{aligned} \quad (33.19)$$

где $1/\lambda = |\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_\nu|$, а Θ, Φ задают направление $\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_\nu$. Член в последних квадратных скобках входит в ядерный матричный элемент; $Y_{lm}^*(\theta, \varphi)$ преобразуется при пространственных вращениях по представлению $D^{(l)}$ и имеет четность $(-1)^l$. Таким образом, правила отбора принимают вид

$$\begin{aligned} |J_i - J_f| \leq l \leq J_i + J_f & \quad (\text{Ферми}), \\ |l-1| \leq j \leq l+1 \text{ с } |J_i - J_f| \leq j \leq J_i + J_f & \quad (\text{Гамов-Теллер}) \end{aligned} \quad (33.20)$$

и

$$\begin{aligned} \omega_i &= (-1)^l \omega_f \quad (\text{обычные переходы}), \\ \omega_i &= (-1)^{l+1} \omega_f \quad (\text{релятивистские переходы}). \end{aligned}$$

Введение, согласно (33.19), множителя $(r/\lambda)^l$ в ядерный матричный элемент значительно уменьшает последний благодаря тому, что $(R/\lambda) \ll 1$, где R — радиус ядра. Рассмотрим, например, распад

$$\text{Be}^{10}(J=0, T=1, \omega=+1) \rightarrow \text{B}^{10}(J=3, T=0, \omega=+1)$$

между уровнями, указанными на фиг. 44. Согласно (33.20), матричный элемент с наименьшим l является для обычных переходов матричным элементом типа Гамова — Теллера с $l=2$ и обусловлен тензорным и аксиально-векторным взаимодействиями. Так как начальные и конечные конфигурации имеют вид $(1s_{1/2})^4(2p_{3/2})^6$, то члены

$$\int \psi_P^* \sigma_j \tau_+ r^2 Y_{2m}(\theta, \varphi) \psi_N dv$$

в ядерном матричном элементе отличны от нуля без учета конфигурационного смещения, так что переход можно рассматривать как благоприятный. Таким образом, согласно (33.19), этот матричный элемент уменьшается в $(R/\lambda)^4/(2l+1)!!$ раз по сравнению с обычным благоприятным разрешенным ($l=0$) переходом. При $(R/\lambda) \approx 1,0 \cdot 10^{-2}$ и $l=2$ это дает

$$\lg(ft) \approx 3,1 + 2 \lg(15 \cdot 10^4) = 13,5.$$

Близкое согласие с экспериментальным значением 13,7 (см. табл. 39) должно рассматриваться как до известной степени случайное.

Литература

За дальнейшими подробностями о β -распаде читатель отсылается к любому учебнику по ядерной физике, например [8, 121, 12]. Книга Зигбана [128] является исчерпывающим руководством, охватывающим положение до открытия несохранения четности. Следствия несохранения четности обсуждаются Ли и Янгом [89] и во многих статьях, появившихся позднее.

Резюме

Бета-распад подразделен на разрешенный и запрещенный, обычный и релятивистский, благоприятный и неблагоприятный. Найдены правила отбора и в соответствии с этим произведена оценка вероятностей переходов. Проиллюстрирована асимметрия в движении испущенного электрона, обусловленная несохранением четности при взаимодействии.

Задачи

33.1. Повторить вкратце задачу 32.6 предыдущего параграфа.

33.2. Подробно проверить, что β -распадное взаимодействие (33.4) является скалярным относительно собственных преобразований Лоренца. Кроме того, доказать, что любое лоренц-инвариантное скалярное взаимодействие, не содержащее производных, должно иметь общую форму (33.4), если всегда протон объединяется с нейтроном, а электрон — с нейтрино. Указание: любая матрица 4×4 может

быть записана как линейная комбинация из шестнадцати произведений матриц Γ_μ (см § 32), которые образуют неприводимое представление группы Лоренца.

33.3. Подробно вывести правила отбора для обычных релятивистских (33.8), (33.9) и запрещенных (33.20) переходов.

33.4. Классифицировать следующие переходы как разрешенные и запрещенные порядка l , обычные и релятивистские, благоприятные и неблагоприятные:



Использовать оболочечную модель ядра, чтобы определить начальное и конечное J и четность. Отметим, что в ядрах с нечетным A нуклоны почти всегда объединяются в пары, так что полное J и четность равны спину и четности последнего неспаренного нуклона. Можно предположить, что это правило применимо ко всем указанным выше ядрам.

33.5*. Пусть данный атом может распадаться или при ядерном захвате $1s$ -электрона, или с испусканием позитрона. Обрисовать в общих чертах, как следует рассчитать отношение этих двух вероятностей, и рассмотреть, зависят ли они от относительных величин C в (33.4) ([12], гл. 13, § 5; [8], § 21.5).

33.6. В обозначениях § 31

$$\psi = \psi_1 u_{+0} + \psi_2 u_{-0} + \psi_3 u_{0+} + \psi_4 u_{0-}$$

является волновой функцией для спина $1/2$. Показать, что в отношении трансформационных свойств при собственных преобразованиях Лоренца и при пространственной инверсии не возникает никаких противоречий, если положить $\psi_3 = c\psi_1^*$, $\psi_4 = c\psi_2^*$, $c = \pm 1$. Выразить такое ψ через u_+ , u_- , v_+ , v_- (31.32) и проверить, согласно (32.23), положив заряд равным нулю, что уравнение Дирака может иметь решения такого типа. Волновые функции этого рода можно использовать при описании нейтрино в „двухкомпонентной теории“ [26].

33.7. Дополнить список (33.18) всеми тройными произведениями и выписать, какие из них инвариантны относительно обращения времени. Обсудить, исходя из этого, возможные эксперименты для проверки того, является ли β -распадное взаимодействие инвариантным относительно симметрии обращения времени [75].

§ 34. ПОЗИТРОНИЙ

Позитрон и электрон, подобно атому водорода, могут образовывать связанное состояние, которое называется позитронием. В этом параграфе мы рассмотрим свойства симметрии, определяющие различные уровни энергии позитрония, и будет ли он в данном состоя-

нии аннигилировать на два или три фотона. Хотя анализ взаимодействия между электронами, позитронами и электромагнитным излучением относится к области теории поля [78], все (известные) свойства симметрии можно указать в нерелятивистском приближении, не прибегая к сложному математическому аппарату этой теории. Лишь иногда нам понадобятся ссылки на § 31 и 32.

Преобразования симметрии

Рассмотрим два заряда e_1 и e_2 , каждый из которых на этот раз может быть или электроном или позитроном. Гамильтониан их взаимодействия имеет вид

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + \frac{e_1 e_2}{r_{12}} + \mathcal{H}_{\text{спин}}, \quad (34.1)$$

где зависящее от спина взаимодействие

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{спин}} = & -\frac{e_1 e_2}{mc^2} \left[\frac{[(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \cdot (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)]}{r_{12}^3} - \frac{[(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \cdot \mathbf{v}_1]}{2r_{12}^3} \right] \cdot \mathbf{s}_1 - \\ & -\frac{e_1 e_2}{mc^2} \left(\frac{[(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \cdot (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)]}{r_{12}^3} - \frac{[(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{v}_2]}{2r_{12}^3} \right) \cdot \mathbf{s}_2 + \\ & + \frac{e_1 e_2}{m^2 c^2} \left(\frac{\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2}{r_{12}^3} - \frac{3\mathbf{s}_1 \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \mathbf{s}_2 \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{r_{12}^5} \right). \quad (34.2) \end{aligned}$$

Оно может быть выведено таким же путем, как спин-орбитальное взаимодействие в § 11 [63].

Гамильтониан (34.1), так же как и любой гамильтониан, описывающий взаимодействие электронов, позитронов и излучения, инвариантен относительно пространственной инверсии, обращения времени, зарядового сопряжения и перестановок. Обращение времени не будет интересовать нас в этом параграфе. Операция *зарядового сопряжения* Γ меняет каждый электрон на позитрон, и наоборот, т. е. $\Gamma e_i = -e_i$, и это, очевидно, не меняет гамильтониан. Состояние системы зависит, далее, от того, является ли каждая частица электроном или позитроном, поэтому мы явно включаем e_1 и e_2 в волновую функцию и записываем¹⁾

$$\Gamma \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma_1, \sigma_2, e_1, e_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma_1, \sigma_2, -e_1, -e_2). \quad (34.3)$$

Кроме того, гамильтониан инвариантен при пространственной *инверсии* Π (32.13). При действии Π на пространственные переменные

¹⁾ Этот оператор зарядового сопряжения совпадает с оператором, определенным (32.28). Он не меняет спин σ каждой частицы (см. задачу 32.8). В (34.3) нет комплексного сопряжения, так как имеются две частицы и комплексное сопряжение (32.28) совершается дважды.

надо заменить \mathbf{r}_i на $-\mathbf{r}_i$. Но мы должны рассматривать также действие Π на спиновые функции. В § 32 мы видели, что волновая функция электрона в релятивистской квантовой механике может быть записана в виде

$$\psi_{l_+} u_+ + \psi_{l_-} u_- + \psi_{s_+} v_+ + \psi_{s_-} v_-, \quad (34.4)$$

где u_+ , u_- , и v_+ , v_- преобразуются при обычных вращениях по представлению $D^{(1/2)}$. В случае электрона малой энергии компоненты ψ_{l_+} , ψ_{l_-} являются большими (порядка единицы), а ψ_{s_+} , ψ_{s_-} очень малыми (порядка v/c). В случае состояния, соответствующего позитронию, компоненты v_+ , v_- являются большими компонентами [см. уравнение (32.23)]. Следовательно, как и в гл. II, мы будем пренебрегать малыми компонентами в нерелятивистском рассмотрении и записывать электронную и позитронную волновые функции только через u_+ , u_- и v_+ , v_- . В § 11 принято условие, что u_+ , u_- инвариантны относительно Π , а в § 31 показано, что благодаря этому v_+ , v_- меняют знак при действии Π [ср. уравнение (31.24)]¹⁾:

$$\Pi v_+ = -v_+, \quad \Pi v_- = -v_-. \quad (34.5)$$

Таким образом, если функция ψ описывает состояние с p позитронами ($p = 0, 1$ или 2 в нашем случае), то она будет содержать p спиновых волновых функций $v_{\pm i}$ и, согласно (34.5),

$$\Pi \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma_1, \sigma_2, e_1, e_2) = (-1)^p \psi(-\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_2, \sigma_1, \sigma_2, e_1, e_2). \quad (34.6)$$

Гамильтониан (34.1), кроме того, инвариантен относительно оператора *перестановки* P :

$$P \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2, \quad P \sigma_1 = \sigma_2, \quad P e_1 = e_2, \quad P \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1, \quad P \sigma_2 = \sigma_1, \quad P e_2 = e_1.$$

Имеются только две частицы, поэтому собственные функции (34.1) можно выбрать симметричными или антисимметричными относительно P

¹⁾ Это можно также доказать более непосредственно следующим образом. Так как Π коммутирует с полной группой вращений, то по лемме Шура (приложение Г) он представляется $\lambda_1 E$ и $\lambda_2 E$ по отношению к (u_+, u_-) и (v_+, v_-) , где каждое $\lambda = \pm 1$ или $\pm i$, так как $\Pi^2 = \pm E$. Следовательно, по отношению к (u_+, u_-, v_+, v_-) Π представляется диагональной матрицей

$$(\pm 1 \text{ или } \pm i) \cdot \text{диаг} [1, 1, 1, 1], \quad (\text{A})$$

или

$$(\pm 1 \text{ или } \pm i) \cdot \text{диаг} [1, 1, -1, -1]. \quad (\text{B})$$

Другие комбинации λ_1, λ_2 противоречат условию $\Pi^2 = \pm E$. Если $L(\mathbf{v})$ — преобразование Лоренца со скоростью \mathbf{v} , то $\Pi L(\mathbf{v}) = L(-\mathbf{v}) \Pi$. Запись $L(\pm \mathbf{v}) = \exp(\pm i\theta I)$, как и в (31.5), показывает, что матрицы, представляющие $L(\mathbf{v})$ и $L(-\mathbf{v})$, не равны, так что Π не может иметь форму (A). В согласии с условием гл. II и с (31.24) мы выбираем $+1$ в выражении (B), что доказывает (34.5).

(см. § 7). Если обе частицы являются электронами или позитронами, то волновая функция в согласии с обычным требованием принципа Паули (см. § 12) должна быть антисимметричной. На самом деле ψ должна быть антисимметричной и в том случае, если она описывает пару электрон — позитрон. Это не очевидно при чисто релятивистском рассмотрении, когда электрон и позитрон рассматриваются как почти разнородные частицы. Однако это вытекает из релятивистской теории, так как различие между электронной и позитронной функциями является количественным различием в относительной величине четырех компонент в (34.4). Таким образом, какими бы ни были e_1 и e_2 ,

$$\begin{aligned} P\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma_1, \sigma_2, e_1, e_2) &= \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \sigma_2, \sigma_1, e_2, e_1) = \\ &= -\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma_1, \sigma_2, e_1, e_2). \end{aligned} \quad (34.7)$$

Гамильтониан (34.1) можно выразить через положение $\frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ и скорость $\frac{1}{2}(\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2)$ центра масс и относительные координату $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ и скорость $(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)$ двух частиц. Предположим далее, что центр масс покоится. Что касается пространственных переменных, то в этом случае все зависит только от разности $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ и

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma_1, \sigma_2, e_1, e_2) &= f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \\ &= \psi(-\mathbf{r}_2, -\mathbf{r}_1, \sigma_1, \sigma_2, e_1, e_2). \end{aligned} \quad (34.8)$$

Кроме того, первые два члена в (34.2) сводятся к

$$-\frac{3e_1e_2}{4mc^2} \frac{[(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \cdot (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)]}{r_{12}^3} (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2),$$

и \mathcal{H} становится инвариантом относительно преобразования *обмена спинов* Σ :

$$\Sigma \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i, \quad \Sigma e_i = e_i, \quad \Sigma \sigma_1 = \sigma_2, \quad \Sigma \sigma_2 = \sigma_1,$$

т. е.

$$\Sigma \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma_1, \sigma_2, e_1, e_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \sigma_1, e_1, e_2). \quad (34.9)$$

Классификация состояний по свойствам симметрии

Все преобразования Γ , Π , P , Σ коммутируют друг с другом и с преобразованиями полной группы вращений. Так как имеется четное число частиц, мы будем требовать только однозначности неприводимых представлений $D^{(J)}$ группы вращений; тогда из общей теории § 15 следует, что каждое $D^{(J)}$ порождает 2^{2J} неприводимых представлений полной группы симметрии (34.1) путем объединения $D^{(J)}$ с набором характеров

$$\chi(\Gamma) = \pm 1, \quad \chi(\Pi) = \pm 1, \quad \chi(P) = \pm 1, \quad \chi(\Sigma) = \pm 1,$$

так что матрица $\chi(\alpha) D^{(j)}(R)$ представляет преобразование αR , где R — собственное вращение, а $\alpha = \Gamma, \Pi, P, \Sigma$ или любая их комбинация. В силу принципа Паули мы уже ограничились антисимметричными представлениями с $\chi(P) = -1$. Тот факт, что мы хотим описать позитроний, состоящий из одного электрона и одного позитрона, ведет к дальнейшим ограничениям:

$$e_1 = -e_2, \quad (34.10a)$$

$$p = 1. \quad (34.10b)$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} \Sigma \Pi \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma_1, \sigma_2, e_1, e_2) &= (-1)^p \psi(-\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_2, \sigma_2, \sigma_1, -e_1, -e_2) \\ &\quad [\text{согласно (34.3), (34.6), (34.9)}] \\ &= \psi(-\mathbf{r}_2, -\mathbf{r}_1, \sigma_1, \sigma_2, -e_2, -e_1) [\text{согласно (34.7), (34.10b)}] \\ &= \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \sigma_1, \sigma_2, e_1, e_2) [\text{согласно (34.8), (34.10a)}]. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\chi(\Sigma) \chi(\Gamma) \chi(\Pi) = 1. \quad (34.11)$$

Так же как в теории атомных спектров, член $\mathcal{H}_{\text{спин}}$ является относительно малым, и им можно пренебречь в первом приближении. Тогда \mathcal{H} инвариантен при независимых вращениях пространственной переменной $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ и спиновых координат и приводит к конфигурации с вырожденными волновыми функциями, преобразующимися по представлению

$$D^{(l)} \times D^{(S)}, \quad \text{где } S = 0 \text{ или } 1. \quad (34.12)$$

Каждая из функций с $S = 0$ содержит в качестве множителя спиновую функцию

$$u_+ v_- - u_- v_+$$

и поэтому является антисимметричной при перестановке спинов Σ ; аналогично, при $S = 1$ волновые функции являются симметричными:

$$\begin{aligned} \chi(\Sigma) &= -1 \quad \text{для } S = 0, \\ \chi(\Sigma) &= 1 \quad \text{для } S = 1. \end{aligned} \quad (34.13)$$

Пространственная часть волновой функции содержит сферические функции и умножается при инверсии Π на $(-1)^l$, так что благодаря (34.6) и (34.10b) имеем

$$\chi(\Pi) = (-1)^{l+1}. \quad (34.14)$$

Далее, из (34.11) следует

$$\chi(\Gamma) = (-1)^{l+S}. \quad (34.15)$$

Таким образом, свойства симметрии одной конфигурации полностью определяются l и S с помощью (34.13) — (34.15).

Гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{спин}}$ теперь рассматривается как возмущение и расщепляет каждую конфигурацию на термы, которые характеризуются квантовым числом J . Конфигурационная система волновых функций, преобразующаяся по представлению (34.12), разбивается на несколько наборов термов, преобразующихся по представлениям $D^{(J)}$, где значения J определяются, как обычно, по правилам (9.2) для векторной модели. Таким способом мы получаем уровни энергии (термы), которые приведены в обычных спектроскопических обозначениях (см. гл. II) в табл. 40. Кроме того, в табл. 40 приведены характеры P, Σ, Π, Γ , определенные согласно (34.7), (34.13) — (34.15).

Таблица 40

Уровни энергии позитрония

Уровень	l	S	J	$\chi(\Sigma)$	$\gamma(P)$	$\gamma(\Pi)$	$\chi(\Gamma)$
1S	0	0	0	-1	-1	-1	+1
1P_1	1	0	1	-1	-1	+1	-1
1D_1	2	0	2	-1	-1	-1	+1
3S_1	0	1	1	1	-1	-1	-1
3P	1	1	0	1	-1	+1	+1
3P_1	1	1	1	1	-1	+1	+1
3P_2	1	1	2	1	-1	+1	+1

Правила отбора для переходов

Если атом совершает переход из одного состояния в другое с испусканием фотона, то такой переход сопровождается изменением распределения заряда в атоме. При квазиклассическом рассмотрении радиационных переходов ([122], § 36) принимается, что связанный с этим изменением заряда ток ответствен за излучение электромагнитной волны, соответствующей фотону. Если далее ток при зарядовом сопряжении меняет знак, то из уравнений Максвелла следует, что все поля также меняют знак. Таким образом, можно написать

$$\Gamma\varphi(\mathbf{r}) = -\varphi(\mathbf{r}),$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — функция состояния, описывающая электромагнитное поле одного фотона. Известно, что два пересекающихся пучка света не взаимодействуют заметно друг с другом, так что многофотонное состояние описывается просто произведением свободных однофотонных функций:

$$\Psi = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\varphi_3(\mathbf{r}_3)\dots\varphi_n(\mathbf{r}_n)$$

II

$$\Gamma\Phi = (-1)^n \Phi, \quad \chi(\Gamma) = (-1)^n, \quad (34.16)$$

где n — число фотонов.

Гамильтониан свободного электромагнитного поля является квадратичным по напряженностям поля:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{8\pi} \int (H^2 + \mathcal{E}^2) dv;$$

член взаимодействия между электронами и полем рассматривается в § 32. Поэтому мы видим, что полный гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{полн.}}$ для электронов, позитронов и излучения инвариантен относительно преобразования Γ . Если $\psi_{\text{полн.}}$ есть полная волновая функция, то мы имеем

$$\Gamma(\mathcal{H}_{\text{полн.}}\psi_{\text{полн.}}) = \mathcal{H}_{\text{полн.}}(\Gamma\psi_{\text{полн.}}).$$

Следовательно, Γ , рассматриваемый как квантовомеханический оператор, коммутирует с гамильтонианом и является интегралом движения. Это означает, что его ожидаемые значения $\chi(\Gamma)$ остаются постоянными в течение любого процесса взаимодействия [см. уравнение (17.1) или фундаментальную теорему в § 30]. В частности, если электрон и позитрон в позитронии аннигилируют на n фотонов, то, согласно (34.16), мы должны иметь

$$(-1)^n = \chi_i(\Gamma),$$

где $\chi_i(\Gamma)$ относится к начальному состоянию позитрония. Например, из табл. 40 видно, что *основное состояние* 1S_0 аннигилирует на четное число фотонов, обычно на два. Аналогично *состояние* 3S_1 аннигилирует на нечетное число фотонов, причем минимальное число равно трем, так как полный импульс также должен сохраняться.

Задачи

34.1. Вывести правила отбора для дипольных переходов между уровнями позитрония [78].

34.2. Выписать для системы двух электронов соотношения, соответствующие (34.10), (34.13), (34.14). Показать, что не существует прямой аналогии с (34.11), а вместо этого $\chi(\Pi)\chi(\Sigma) = \chi(P) = -1$, и построить таблицу уровней, подобную табл. 40. Исходя из этого, показать, что принцип Паули в этом случае исключает некоторые из термов, которые допускаются в табл. 40, и пояснить это, выписывая вид некоторых волновых функций и рассматривая схему Слетера (см. § 12).

34.3. Показать, что величины e_1, e_2 в (34.1) можно рассматривать как векторы в двумерном квазиспиновом пространстве и, сле-

довательно, что уровни энергии могут описываться дополнительным квазиспиновым квантовым числом $T = 0$ или 1. Используя этот формализм, рассмотреть различие между свойствами симметрии состояний позитрония и двух электронов, на которое указано в задаче 34.2. Кроме того, в этом общем формализме выписать правила отбора для аннигиляции.

34.4*. Выписать в обозначениях теории поля соотношения, которые соответствуют уравнениям (34.3), (34.6) – (34.10), и вывести отсюда (34.11), (34.13), (34.14) [78]. Отметить, в частности, каким образом коммутационные соотношения в теории поля заменяют принцип Паули, т. е. антисимметрию ψ в формализме волновых функций.

МАТРИЧНАЯ АЛГЕБРА

Ниже приводятся некоторые сведения из матричной алгебры, которые необходимы для понимания основного материала. В некоторых случаях, когда требуется более глубокое знание предмета, мы отсылаем читателя к гл. 10 книги Маргенау и Морффи [92].

Определение матрицы

Рассмотрим линейное преобразование координат от (x, y, z) к (X, Y, Z)

$$\begin{aligned} x &= A_{11}X + A_{12}Y + A_{13}Z, \\ y &= A_{21}X + A_{22}Y + A_{23}Z, \\ z &= A_{31}X + A_{32}Y + A_{33}Z. \end{aligned} \tag{A.1}$$

Эта система уравнений представляет собой одно линейное преобразование, и часто коэффициенты $A_{11}, A_{12}, \dots, A_{33}$ удобно рассматривать как единое целое. Будучи собраны в квадратную таблицу

$$\begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix} \quad \text{или} \quad \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix},$$

эти коэффициенты образуют *квадратную матрицу* A . Скобки указывают на то, что матрица рассматривается как одно целое; между прочим, ее не следует путать с детерминантом коэффициентов. В более общем случае в рассмотрение вводятся *прямоугольные матрицы*, имеющие m строк и n столбцов, называемые матрицами порядка $m \times n$ (читается как „ m на n “). A_{ij} представляет собой (ij) -й элемент матрицы A , где i — номер строки, а j — номер столбца, в которых находится элемент A_{ij} . Иногда вместо A говорят „матрица A_{ij} “, подразумевая под этим матрицу, (ij) -й элемент которой есть A_{ij} . В общем случае матрицы вовсе не обязательно возникают только в связи с линейными преобразованиями, как они были введены здесь, но чаще всего матрицы прямо или косвенно связаны с ними.

Умножение

Рассмотрим другое линейное преобразование

$$\begin{aligned} X &= B_{11}\xi + B_{12}\eta + B_{13}\zeta, \\ Y &= B_{21}\xi + B_{22}\eta + B_{23}\zeta, \\ Z &= B_{31}\xi + B_{32}\eta + B_{33}\zeta. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Предположим, что мы имеем функцию от x, y, z и хотим выразить ее сначала через X, Y, Z , а затем через ξ, η, ζ . Мы должны сделать сначала подстановку (A.1), а затем (A.2). Если нас интересует только окончательный результат, можно сократить вычисления, исключив X, Y, Z из (A.1) и (A.2) и пользуясь непосредственно результирующим преобразованием

$$\begin{aligned} x &= (A_{11}B_{11} + A_{12}B_{21} + A_{13}B_{31})\xi + (A_{11}B_{12} + A_{12}B_{22} + A_{13}B_{32})\eta + \\ &\quad + (A_{11}B_{13} + A_{12}B_{23} + A_{13}B_{33})\zeta, \\ y &= (A_{21}B_{11} + A_{22}B_{21} + A_{23}B_{31})\xi + (A_{21}B_{12} + A_{22}B_{22} + A_{23}B_{32})\eta + \\ &\quad + (A_{21}B_{13} + A_{22}B_{23} + A_{23}B_{33})\zeta, \\ z &= (A_{31}B_{11} + A_{32}B_{21} + A_{33}B_{31})\xi + (A_{31}B_{12} + A_{32}B_{22} + A_{33}B_{32})\eta + \\ &\quad + (A_{31}B_{13} + A_{32}B_{23} + A_{33}B_{33})\zeta, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

которое представляет собой комбинацию преобразований (A.1) и (A.2). Обозначая коэффициенты преобразования (A.3) через

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^3 A_{ik}B_{kj}, \quad (\text{A.4})$$

попытаемся получить связь матрицы C_{ij} с матрицами A и B . Это достигается путем определения C как произведения

$$C = AB \quad (\text{A.5})$$

матриц A и B в том порядке, как они записываются, причем элементы матрицы C состоят из элементов матриц A и B по правилу (A.4). В общем случае, если A есть матрица порядка $m \times p$ и B — матрица порядка $p \times n$, то произведение $C = AB$ определяется как матрица C_{ij} порядка $m \times n$, где

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^p A_{ik}B_{kj}. \quad (\text{A.6})$$

Последовательность множителей существенна, и произведение $D = BA$ является матрицей, отличной от C :

$$D_{ij} = \sum_k B_{ik}A_{kj}. \quad (\text{A.7})$$

Если $m \neq n$, то суммирование в (А. 7) провести невозможно; из (А. 6) и (А. 7) мы видим, что $D_{ij} \neq C_{ij}$. Кроме того, (А. 6) и (А. 7) похожи на законы умножения определителей, и если A и B — квадратные матрицы одинакового порядка, то

$$|AB| = |BA| = |A| |B|, \quad (\text{А. 8})$$

где $|AB|$ — определитель матрицы AB .

При таком определении матричного умножения преобразование (А. 1) может быть также записано полностью в матричной форме. Пусть q является матрицей

$$q = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}. \quad (\text{А. 9})$$

Такая матрица, состоящая из одного столбца, называется просто столбцом (или векторным столбцом) и часто ради экономии места записывается в виде $\{x \ y \ z\}$. Подобно этому матрица $1 \times n$ представляется строкой. В этих обозначениях (А. 1) принимает вид

$$q = Aq, \quad (\text{А. 10})$$

где $Q = \{X \ Y \ Z\}$. Аналогично (А. 2) может быть записано в виде

$$Q = Bv, \quad (\text{А. 11})$$

где $v = \{\xi \ \eta \ \zeta\}$. Тогда (А. 3) принимает вид

$$q = ABv, \quad (\text{А. 12})$$

и этот результат также следует непосредственно, если в (А. 10) подставить (А. 11).

Суммирование по повторяющимся индексам

Часто удобна компактная форма записи произведения матриц (А. 5). В других случаях бывает полезно выразить произведение через элементы матриц в виде (А. 6). При этом всегда проводится суммирование по некоторым индексам. Обычно знак суммирования опускают, считая, что если в любом произведении какой-либо индекс типа k в (А. 6) встречается дважды, то по нему автоматически производится суммирование. При этом (А. 4) и (А. 6) записывается в виде

$$C_{ij} = A_{ik} B_{kj}. \quad (\text{А. 13})$$

Чтобы записать в этой форме (А. 1) или (А. 10), нужно слегка изменить обозначения, положив

$$q_1 = x, \quad q_2 = y, \quad q_3 = z, \quad Q_1 = X \text{ и т. д.} \quad (\text{А. 14})$$

Тогда (А. 1) и (А. 10), (А. 2) и (А. 11) примут вид

$$q_i = A_{ij}Q_j, \quad Q_j = B_{jk}y_k,$$

откуда, подставляя выражение для Q_j , получаем сразу

$$q_i = A_{ij}B_{jk}y_k = C_{ik}y_k,$$

согласно (А. 13) и в соответствии с (А. 3) и (А. 12). Кстати, (А. 13) может быть с равным успехом записано в виде $C_{ij} = A_{il}B_{lj}$ или $C_{ki} = A_{kl}B_{li}$ или в любой другой эквивалентной форме, в которой сохранено то же самое взаимоотношение между индексами. В частности, повторяющийся индекс может быть любым, так как результат не зависит от индекса суммирования после того, как оно проведено. При подстановках следует обращать внимание на то, чтобы для индексов, по которым не подразумевается суммирование, использовались разные буквы. Особенно часто пользуются символом

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{при } i = j, \\ 0 & \text{при } i \neq j. \end{cases} \quad (\text{А. 15})$$

Например, $\delta_{ij}A_{jk} = A_{ik}$. Его действие состоит в замене индекса j на i , и наоборот.

Производные матрицы и матрицы, обладающие особыми свойствами

Из матрицы A порядка $m \times n$ можно образовать матрицу \tilde{A} порядка $n \times m$, которая называется *транспонированной* по отношению к A , так что (ij) -й элемент \tilde{A} определяется как

$$\tilde{A}_{ij} = A_{ji}. \quad (\text{А. 16})$$

Если A — квадратная матрица порядка $n \times n$ с детерминантом $|A| \neq 0$, то ей можно поставить в соответствие *взаимную, или обратную, матрицу* A^{-1} также порядка $n \times n$, обладающую свойством

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E, \quad (\text{А. 17})$$

где E — *единичная матрица* (которая всегда является квадратной) порядка n с элементами

$$E_{ij} = \delta_{ij}. \quad (\text{А. 18})$$

т. е. E имеет вид

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix}$$

Элементы A^{-1} можно выразить через A_{ij} , но нам это не потребуется. Из (А. 17) и (А. 8) следует

$$|A^{-1}| = \frac{1}{|A|}, \quad (\text{А. 19})$$

откуда видно, почему нельзя образовать A^{-1} , если $|A| = 0$.

Унитарная матрица U представляет собой квадратную матрицу, обладающую свойством

$$U^{-1} = \tilde{U}^*, \quad (\text{А. 20})$$

где „*“ обозначает операцию комплексного сопряжения каждого элемента. Таким образом, из (А. 17) следует

$$\boxed{\tilde{U}^*U = U\tilde{U}^* = E}, \quad (\text{А. 21})$$

а из (А. 8)

$$|U||U|^* = 1. \quad (\text{А. 22})$$

Нулевая матрица 0 — это матрица любого порядка, у которой все элементы равны нулю.

Задачи

А. 1. Выписать несколько матриц, элементы которых есть простые числа, и найти их произведения. Проверить результаты с помощью (А. 8) и проверить также, что в общем случае $AB \neq BA$.

А. 2. Выписать (ij) -й элемент каждой из матриц $D_1 = A(BC)$ и $D_2 = (AB)C$, пользуясь суммированием по повторяющимся индексам, и показать тем самым, что D_1 и D_2 одинаковы. Представить в таком же виде соотношения (А. 17), (А. 20) и (А. 21).

А. 3. Используя суммирование по повторяющимся индексам, показать, что $(\tilde{A}\tilde{B}) = \tilde{B}\tilde{A}$ и что $(\tilde{\tilde{A}}) = A$.

А. 4. Показать, что если A — матрица порядка $m \times n$ и E_m , E_n — единичные матрицы соответственно порядка $m \times m$ и $n \times n$, то

$$AE_n = E_m A = A.$$

А. 5. Перемножая матрицы, показать, что $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$ и что $(A^{-1})^{-1} = A$.

А. 6. С помощью (А. 21) показать, что матрица R преобразования (2.2) унитарна. Каковы $|R|$ и R^{-1} ? Если $q = RQ$, где используются обозначения (А. 10), показать, умножая на R^{-1} , что $Q = R^{-1}q$, и проверить это, решая систему уравнений (2.2) для X, Y, Z относительно x, y, z .

А. 7. Если $B = \tilde{U}^*AU$, где U — унитарная матрица, показать, что $|B| = |A|$ и $B_{ii} = A_{ii}$ (суммируется!).

А. 8. Показать, что произведение любого числа унитарных матриц также унитарно.

А. 9. Если $q = AQ$ в обозначениях (А. 10), то показать, пользуясь результатом задачи А. 3, что

$$\tilde{Q}^* \tilde{A}^* AQ = \tilde{q}^* q \quad (\text{А. 23})$$

и что каждая сторона этого равенства есть одномерная квадратная матрица, т. е. просто число. Показать далее, что если A — унитарная матрица, то (А. 23) после умножения приводится к виду

$$x^2 + y^2 + z^2 = X^2 + Y^2 + Z^2. \quad (\text{А. 24})$$

Показать, что если соотношение (А. 24) выполняется, то \tilde{A}^*A должно быть единичной матрицей E , т. е. матрица A должна быть унитарной. Это наиболее важное свойство унитарных матриц в упрощенной форме (см. приложение В). Гамильтониан почти любой мыслимой физической системы может быть записан так, чтобы в него входило r или r_{ij} (см. § 3), откуда немедленно следует, что преобразования симметрии такого гамильтониана унитарны.

А. 10. Функции φ_l , где $l = 1, \dots, n$, нормированы и ортогональны. Пусть n функций $\psi_j = A_{lj}\varphi_l$ (суммируется) также нормированы и ортогональны друг другу. Показать, что матрица A унитарна.

ГОМОМОРФИЗМ И ИЗОМОРФИЗМ

Определение. Две группы $(\mathfrak{G}_1$ и $(\mathfrak{G}_2$ гомоморфны¹⁾, если каждому элементу $(\mathfrak{G}_1$ может быть поставлен в соответствие некоторый элемент $(\mathfrak{G}_2$, так что если $P_1Q_1 = R_1$, то $P_2Q_2 = R_2$, где P_2, Q_2, R_2 — элементы группы $(\mathfrak{G}_2$, которые соответствуют элементам P_1, Q_1, R_1 группы $(\mathfrak{G}_1$.

Определение. Две группы $(\mathfrak{G}_1$ и $(\mathfrak{G}_2$ изоморфны, если существует однозначное соответствие между элементами A_1, B_1, C_1, \dots группы $(\mathfrak{G}_1$ и A_2, B_2, C_2, \dots группы $(\mathfrak{G}_2$, такое, что если $P_1Q_1 = R_1$, то $P_2Q_2 = R_2$, и наоборот. Говорят, что между элементами $(\mathfrak{G}_1$ и $(\mathfrak{G}_2$ имеет место однозначное соответствие, если элементы $(\mathfrak{G}_1$ и $(\mathfrak{G}_2$ могут быть объединены в пары A_1 и A_2, B_1 и B_2 и т. д. таким образом, чтобы каждый элемент каждой группы находился в паре с одним и только с одним элементом другой группы. В случае конечных групп для этого требуется, чтобы они имели по одинаковому числу элементов. Из определения следует, что изоморфизм автоматически является гомоморфизмом и в действительности представляет собой особый симметричный вид гомоморфизма, который можно приблизительно охарактеризовать, сказав, что две изоморфные группы имеют совершенно одинаковую структуру в смысле соотношений между элементами в каждой группе.

Вращения (4.1), линейные преобразования (4.13), матрицы коэффициентов этих преобразований [в этом случае закон комбинации есть матричное умножение в порядке $FS = C$; см. соотношение (4.19)] и перестановки (4.22) — все эти преобразования изоморфны друг другу. Это следует из рассмотрения, проведенного в § 4, где установлено однозначное соответствие между любыми двумя из этих групп.

В качестве первого примера гомоморфизма рассмотрим точечную группу 3 2 вращений E, A, B, K, L, M (4.1) (группа $(\mathfrak{G}_1$) и группу $\mathfrak{g} = (e, a, b, k, l, m)$, где $e = a = b = 1$ и $k = l = m = -1$ (группа $(\mathfrak{G}_2$). То обстоятельство, что не все шесть элементов группы \mathfrak{g} различны между собой, не приводит к нарушению какого-либо из групповых

¹⁾ То, что мы называем изоморфизмом и гомоморфизмом, некоторые авторы называют соответственно простым изоморфизмом и изоморфизмом (или множественным изоморфизмом).

свойств, указанных в § 4¹). Если мы возьмем теперь соотношение типа $KA=L$ (4.5), то имеет место также и $ka=l$, в чем легко убедиться с помощью таблицы умножения \mathfrak{G}_1 (см. табл. 1), откуда следует, что эти группы гомоморфны. В то же время, так как $l=m$, мы также имеем $ka=m$, хотя и $KA \neq M$. Таким образом, условие обратного соответствия, которое требуется по определению изоморфизма, в данном случае не выполняется.

Второй пример гомоморфизма тесно связан с первым. Рассмотрим в качестве \mathfrak{G}_1 снова группу вращений 3 2, а в качестве \mathfrak{G}_2 — группу $\mathfrak{g}' = (1, -1)$. Если мы свяжем элемент 1 группы $\mathfrak{g}' = \mathfrak{G}_2$ с каждым из элементов E, A, B группы \mathfrak{G}_1 , а элемент -1 с элементами K, L, M , то так же, как и раньше, соотношение $S_1 F_1 = C_1$ всегда повлечет за собой $S_2 F_2 = C_2$ и группы будут гомоморфны. Однако условие обратного соответствия, необходимое для изоморфизма, снова не удовлетворяется, и группы не изоморфны.

В качестве третьего примера рассмотрим случай, когда группы 3 2 и \mathfrak{g}' меняются ролями, т. е. $\mathfrak{G}_1 = \mathfrak{g}'$ и $\mathfrak{G}_2 = 3 2$. Можно E сопоставить с $+1$ и K — с -1 ; тогда $S_1 F_1 = C_1$ всегда влечет за собой $S_2 F_2 = C_2$, и наоборот, так что группы по крайней мере гомоморфны. Однако они все же не являются изоморфными, потому что, хотя условие обратного соответствия и выполнено, не все элементы \mathfrak{G}_2 могут быть связаны в пары с элементами \mathfrak{G}_1 .

Задачи

Б. 1. Привести несколько других примеров изоморфизма и гомоморфизма.

Б. 2. Матрицы A, B, \dots образуют группу \mathfrak{G} . Показать, что детерминанты $|A|, |B|, \dots$ образуют группу гомоморфную, но не обязательно изоморфную с \mathfrak{G} .

Б. 3. Постарайтесь собственными словами сформулировать *дополнительное* условие, которое нужно наложить на гомоморфизм, чтобы он стал изоморфизмом, и проверьте его на приведенных выше примерах.

Б. 4. Сравнить определения гомоморфизма и изоморфизма в нескольких курсах по теории групп, приведенных в библиографии, проверив их на приведенных выше примерах.

¹) Некоторые авторы исходят из более строгого определения группы, чем то, которое дано в § 4. Это определение содержит дополнительное условие, требующее, чтобы все элементы группы были различны [88]. Тогда матрицы представлений не всегда образуют группу, что было бы неудобно для целей настоящей книги.

ТЕОРЕМЫ О ВЕКТОРНЫХ ПРОСТРАНСТВАХ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯХ ГРУПП

В § 5 мы ссылаемся на некоторые теоремы, которые здесь доказываются. Следует заметить, что приведенные ниже (довольно громоздкие) доказательства даны лишь для того, чтобы показать, что аргументы основного изложения могут быть шаг за шагом оправданы. Следовательно, они упрощены, насколько это возможно, путем сведения к минимуму числа промежуточных понятий и результатов. Более связанное и изящное изложение теории представлений читатель может найти в основных курсах, упомянутых в библиографии [133, 140, 143, 144].

Теорема 1. *Размерность векторного пространства единственна.* Пусть φ_j ($j=1, 2, \dots, n$) — n линейно независимых векторов, образующих базис пространства $\mathfrak{R}(\varphi_1, \dots, \varphi_n)$. Кроме того, пусть φ'_i ($i=1, 2, \dots, m$) — другая совокупность линейно независимых векторов, образующих базис того же пространства \mathfrak{R} . Требуется доказать, что $m=n$.

Предположим, что $m < n$. Так как векторы φ'_i образуют базис пространства \mathfrak{R} , можно выразить векторы φ_j через φ'_i , получив n соотношений

$$\varphi_j = P_{ij} \varphi'_i, \quad (\text{B.1})$$

где P_{ij} — некоторые коэффициенты. Пусть P — квадратная матрица порядка $m \times m$, составленная из m первых строк коэффициентов P_{ij} ($i=1, \dots, m; j=1, \dots, m$). Так как φ_j линейно независимы, невозможно найти m коэффициентов α_j , таких, что

$$\alpha_j P_{ij} = 0, \quad (\text{B.2})$$

ибо в противном случае мы бы имели $\alpha_j \varphi_j = \alpha_j P_{ij} \varphi'_i = 0$. Поскольку (B.2) имеет только одно решение $\alpha_j = 0$ для всех j , имеем $\det |P| \neq 0$ и, следовательно, решая первые m уравнений (B.1), получаем

$$\varphi'_i = (P^{-1})_{ji} \varphi_j.$$

Этот результат можно подставить в $(m+1)$ -е уравнение системы (B.1), что даст линейную связь между векторами φ'_i , вопреки пред-

положению, что они линейно независимы. Следовательно, $m \leq n$ и по тем же причинам $n \leq m$. Таким образом, $m = n$, что и доказывает теорему.

Лемма 1. Если \mathfrak{N} — векторное пространство и \mathfrak{r} — подпространство \mathfrak{N} , то можно построить единственное векторное пространство \mathfrak{s} , такое, что \mathfrak{s} ортогонально \mathfrak{r} и $\mathfrak{N} = \mathfrak{r} + \mathfrak{s}$. Пусть ортогональные, линейно независимые функции $\varphi_1, \dots, \varphi_r$ образуют базис пространства \mathfrak{r} . Остальные базисные векторы в пространстве \mathfrak{N} можно определить, выбирая произвольным образом функции из пространства \mathfrak{N} , подвергая их процессу, описанному в § 5, делая их ортогональными $\varphi_1, \dots, \varphi_r$ и друг другу. Пусть эта процедура даст остальные базисные векторы $\varphi_{r+1}, \dots, \varphi_n$, где n — размерность пространства \mathfrak{N} . Тогда векторное пространство $\mathfrak{s} = (\varphi_{r+1}, \dots, \varphi_n)$ ортогонально \mathfrak{r} (т. е. любая функция из \mathfrak{s} ортогональна любой функции из \mathfrak{r}). Далее, любая функция φ пространства \mathfrak{N} может быть за-

писана как $\varphi = \sum_1^n c_i \varphi_i$, т. е. в виде $\varphi = \varphi^{(\mathfrak{r})} + \varphi^{(\mathfrak{s})}$, где $\varphi^{(\mathfrak{r})} =$

$= \sum_1^r c_i \varphi_i$ — некоторая функция, принадлежащая к \mathfrak{r} , и $\varphi^{(\mathfrak{s})} = \sum_{r+1}^n c_i \varphi_i$ —

некоторая функция, принадлежащая к \mathfrak{s} . Следовательно, $\mathfrak{N} = \mathfrak{r} + \mathfrak{s}$. Более того, разбиение φ на $\varphi^{(\mathfrak{r})}$ и $\varphi^{(\mathfrak{s})}$ единственно, так как $\varphi^{(\mathfrak{s})}$ ортогонально $\varphi^{(\mathfrak{r})}$, поэтому \mathfrak{s} единственно. Таким образом, лемма доказана.

Лемма 2. Все преобразования симметрии (за исключением преобразований Лоренца) не меняют скалярного произведения функций. Сначала докажем лемму для вращения R . Пусть f — функция от x, y, z . Будем рассматривать R как переход к новой системе координат X, Y, Z в смысле § 2 и 3. Тогда f может быть выражена через X, Y, Z : $f(x, y, z) = F(X, Y, Z)$. Элемент объема $d\tau$ может, как и раньше, быть записан либо в виде $dx dy dz$, либо как $dXdYdZ$ [92] и, таким образом, если проинтегрировать по всему пространству, то

$$\int f(x, y, z) dx dy dz = \int F(X, Y, Z) dX dY dZ. \quad (\text{B.3})$$

Физическая основа этого равенства в том, что мы не изменяем величину подынтегрального выражения в какой-то точке P , а просто относим эту точку к двум различным системам координат (x, y, z) и (X, Y, Z) . Если мы положим $f = \varphi^* \psi$, где φ и ψ — две функции, и запишем (B.3) в обозначениях соотношения (5.3), то получим

$$\int \varphi^* \psi dx dy dz = \int (R\varphi)^* (R\psi) dx dy dz.$$

Таким образом, скалярное произведение φ и ψ является инвариантом преобразования R .

Это же доказательство применимо также и для любого преобразования, при котором элементы объема равны: $dq_1 dq_2, \dots, dq_{3n} = dQ_1 dQ_2, \dots, dQ_{3n}$ в обозначениях (4.15), и, очевидно, справедливо для других типов преобразований симметрии, которые могут встретиться, а именно, перестановок, инверсии и отражений, но не для преобразований Лоренца (см. задачу В.1). Это доказывает лемму. Кстати, для читателя теперь не составит труда дать общее доказательство леммы, используя приведенные выше аргументы и указание, содержащееся в задаче В.3. Преобразования, которые не изменяют скалярного произведения, называются унитарными преобразованиями (см. задачу В.2), и мы будем безоговорочно предполагать, что все преобразования, с которыми нам придется иметь дело в этом приложении, унитарны.

Следствие леммы 2. Если функции φ и ψ ортогональны, то $T\varphi$ и $T\psi$ также ортогональны, если T — унитарное преобразование.

Лемма 3. Если векторное пространство $\mathfrak{R} = \mathfrak{r} + \mathfrak{s}$ и каждое из пространств \mathfrak{R} и \mathfrak{r} инвариантно относительно группы \mathfrak{G} (унитарных) преобразований, то \mathfrak{s} также инвариантно относительно \mathfrak{G} . Пусть $\varphi^{(\mathfrak{r})}$ и $\varphi^{(\mathfrak{s})}$ — две произвольные функции, относящиеся к \mathfrak{r} и \mathfrak{s} , и пусть $\varphi_1^{(\mathfrak{r})} = T^{-1}\varphi^{(\mathfrak{r})}$, где T — преобразование группы \mathfrak{G} . Так как T^{-1} также входит в \mathfrak{G} , то $\varphi_1^{(\mathfrak{r})}$ принадлежит к \mathfrak{r} . Следовательно, $\varphi^{(\mathfrak{s})}$ ортогонально к $\varphi_1^{(\mathfrak{r})}$ и в силу следствия леммы 2 $T\varphi^{(\mathfrak{s})}$ ортогонально $T\varphi_1^{(\mathfrak{r})} = \varphi^{(\mathfrak{r})}$. Так как \mathfrak{R} инвариантно относительно \mathfrak{G} , то $T\varphi^{(\mathfrak{s})}$ принадлежит к \mathfrak{R} . Следовательно, мы имеем, что $T\varphi^{(\mathfrak{s})}$ принадлежит к \mathfrak{R} , но ортогонально к любой функции $\varphi^{(\mathfrak{r})}$ пространства \mathfrak{r} . Следовательно, $T\varphi^{(\mathfrak{s})}$ принадлежит к \mathfrak{s} , и \mathfrak{s} инвариантно относительно \mathfrak{G} , что и доказывает лемму.

Теорема 2. Если векторное пространство \mathfrak{R} инвариантно относительно группы \mathfrak{G} преобразований, то \mathfrak{R} либо неприводимо и не содержит никаких инвариантных подпространств, либо приводится к сумме ортогональных инвариантных подпространств. Сначала мы уточним, что нам следует доказать. В § 5 мы ввели в рассмотрение неприводимое и приводимое векторные пространства и исследовали вытекающие из этого следствия. Было показано, что приводимое пространство может быть представлено в виде суммы инвариантных подпространств. Однако при этом мы не могли доказать, что представление всегда приводится таким образом, что инвариантные подпространства оказываются ортогональными друг другу. Даже в том случае, когда \mathfrak{R} задается с помощью ортогональных базисных векторов φ_i , это не гарантирует того, что после эквивалентного преобразования (5.15) базисные векторы φ'_i приведенного пространства будут ортогональными. Настоящая теорема показывает, что инвариантные подпространства могут быть выбраны

ортогональными друг другу. В § 5 мы не могли также доказать, что никогда не имеет места следующая ситуация. Рассмотрим пространство \mathfrak{M} , преобразующееся по представлению D . Предположим, что D неприводимо, но что путем выбора новых базисных векторов φ'_i в пространстве \mathfrak{M} и эквивалентного преобразования (5.15) матрицы D можно привести к наполовину приведенному виду, т. е. к виду

$$\begin{bmatrix} D_{ij}^{(1)}(T) & Q_{ij}(T) \\ 0 & D_{ij}^{(2)}(T) \end{bmatrix},$$

где $Q_{ij}(T)$ не равно нулю, а $D_{ij}^{(1)}(T)$ — матрица порядка $n_1 \times n_1$. Тогда первые n_1 базисных векторов $\varphi'_1, \dots, \varphi'_{n_1}$ преобразуются по представлению $D_{ij}^{(1)}(T)$ и образуют инвариантное подпространство. Однако остальные φ'_i не преобразуются по $D_{ij}^{(2)}(T)$, так как $Q_{ij}(T)$ не равно нулю. Таким образом, мы должны были бы иметь неприводимое векторное пространство, содержащее инвариантное подпространство. Эта ситуация не соответствует ни одной из двух возможностей, которые допускаются теоремой, и поэтому никогда в действительности не может иметь места.

Согласно § 5, приводимое векторное пространство всегда содержит инвариантное подпространство. Следовательно, пространство, которое не содержит инвариантных подпространств, является неприводимым. Допустим теперь, с другой стороны, что \mathfrak{M} содержит инвариантное подпространство \mathfrak{r} . Тогда, согласно лемме 3, оно содержит другое инвариантное подпространство \mathfrak{s} , ортогональное к \mathfrak{r} и такое, что $\mathfrak{M} = \mathfrak{r} + \mathfrak{s}$. Пусть $\varphi'_1, \dots, \varphi'_r$ и $\varphi'_{r+1}, \dots, \varphi'_n$ — две системы векторов, образующие базисы пространств \mathfrak{r} и \mathfrak{s} . Тогда преобразование в пространстве \mathfrak{M} , приводящее к новому базису $\varphi'_1, \dots, \varphi'_n$, является эквивалентным преобразованием типа (5.15), которое преобразует все матрицы D к приведенному виду. Этот процесс можно продолжать до тех пор, пока не останется ни одного подпространства, которое можно было бы привести. Следовательно, мы показали, что если векторное пространство \mathfrak{M} не содержит инвариантных подпространств, то оно неприводимо; если же оно содержит инвариантное подпространство, то оно приводимо к ряду ортогональных инвариантных подпространств. Так как \mathfrak{M} должно либо содержать, либо не содержать инвариантное подпространство, это исчерпывает все возможности, что и доказывает теорему.

Лемма Шура является логическим следствием изложенных выше результатов, и было бы уместно теперь ее доказать. Однако благодаря важности этой леммы ее доказательство дано в отдельном приложении (см. приложение Г).

Лемма 4. Если приводимое представление D группы \mathfrak{G} разлагается на неприводимые составляющие D_i одним способом

$$D = D^{(1)} + D^{(2)} + \dots + D^{(r)}$$

и, кроме того, другим способом

$$D = D^{(\alpha)} + D^{(\beta)} + \dots + D^{(p)},$$

то $D^{(\alpha)}$ эквивалентно одному из представлений $D^{(1)}, \dots, D^{(r)}$. Пусть \mathfrak{R} — векторное пространство, преобразующееся по представлению D . Пусть $\varphi_i^{(1)}, \varphi_j^{(2)}, \dots, \varphi_k^{(r)}$, где $i = 1, \dots, n_1, j = 1, \dots, \dots, n_2, \dots, k = 1, \dots, n_r$ — базисные векторы в \mathfrak{R} , преобразующиеся по представлениям $D^{(1)}, D^{(2)}, \dots, D^{(r)}$, и аналогично $\varphi_i^{(\alpha)}, \varphi_j^{(\beta)}, \dots, \varphi_k^{(p)}$ — базисные векторы в \mathfrak{R} , преобразующиеся по $D^{(\alpha)}, D^{(\beta)}, \dots, D^{(p)}$. Каждая из этих двух систем векторов линейно независима в соответствии с тем, что эквивалентное преобразование вида (5.15) имеет $\det |P| \neq 0$, так что ни один из этих векторов не равен нулю. Вектор $\varphi_j^{(\alpha)}$ может быть выражен через базисные векторы $\varphi_i^{(1)}, \dots, \varphi_k^{(r)}$:

$$\varphi_j^{(\alpha)} = P_{ij}^{(1)} \varphi_i^{(1)} + P_{ij}^{(2)} \varphi_i^{(2)} + \dots + P_{ij}^{(r)} \varphi_i^{(r)}.$$

Если T — любое преобразование группы \mathfrak{G} , то $T\varphi_j^{(\alpha)}$ может теперь быть записано двумя способами:

$$T\varphi_j^{(\alpha)} = P_{ij}^{(1)} D_{ki}^{(1)}(T) \varphi_k^{(1)} + \dots$$

и

$$T\varphi_j^{(\alpha)} = D_{ij}^{(\alpha)}(T) \varphi_i^{(\alpha)} = D_{ij}^{(\alpha)}(T) P_{ki}^{(1)} \varphi_k^{(1)} + \dots$$

Следовательно, каждая из матриц $P^{(s)}$ удовлетворяет условиям леммы Шура (см. приложение Г) и в силу этого обращается в нуль, если $D^{(\alpha)}$ не эквивалентно $D^{(s)}$. Поскольку $\varphi_i^{(\alpha)}$ не равны нулю, $D^{(\alpha)}$ эквивалентно по крайней мере одному из представлений $D^{(1)}, \dots, D^{(r)}$, что и требовалось доказать.

Лемма 5. Функции, преобразующиеся по различным неприводимым представлениям группы, ортогональны. Пусть $\varphi_i^{(1)}$ ($i = 1, \dots, \dots, n$) — система нормированных ортогональных функций и $\varphi_j^{(\alpha)}$ — другая такая система, причем они преобразуются соответственно по неэквивалентным неприводимым представлениям $D^{(1)}$ и $D^{(\alpha)}$. Если взять произвольные функции и ортогонализовать их, как указано в § 5, по отношению к функциям $\varphi_i^{(1)}$ и друг к другу, то мы получим совокупность функций $\varphi_{n+1}, \varphi_{n+2}, \dots$, которые совместно

с функциями $\varphi_i^{(1)}$ образуют полную систему. Тогда

$$\varphi_j^{(\alpha)} = \sum_1^n P_{ij} \varphi_i^{(1)} + \sum_{n+1}^{\infty} P_{ir} \varphi_r.$$

Как и в лемме 4, $P_{ij} = 0$ вследствие того, что $D^{(1)}$ и $D^{(2)}$ неэквивалентны. Но P_{ij} есть интеграл по всему пространству $\int \varphi_i^{(1)*} \varphi_j^{(\alpha)} d\sigma$, так что $\varphi_i^{(1)}$ и $\varphi_j^{(\alpha)}$ ортогональны для всех i и j .

Теорема 3. *Приведение приводимого представления единственно с точностью до эквивалентных представлений.* В обозначениях леммы 4 требуется доказать, что представления $D^{(1)}$, $D^{(2)}$, ..., $D^{(r)}$ и $D^{(\alpha)}$, $D^{(\beta)}$, ..., $D^{(\rho)}$ попарно эквивалентны. Согласно лемме 4, каждое из представлений $D^{(\alpha)}$, ..., $D^{(\rho)}$ эквивалентно одному из представлений $D^{(1)}$, ..., $D^{(r)}$, и это доказывает однозначность, если среди $D^{(1)}$, ..., $D^{(r)}$ нет эквивалентных друг другу представлений. Рассмотрим теперь случай, когда это условие не выполняется. Пусть $D^{(\alpha)}$ эквивалентно $D^{(1)}$ и $D^{(2)}$, но неэквивалентно остальным представлениям $D^{(3)}$, ..., $D^{(r)}$, и допустим, что мы сделали тривиальное изменение базисных векторов, так что эти представления стали идентичными. Тогда в обозначениях леммы 4 и согласно лемме Шура (см. приложение Г) $P^{(1)} = aE$, $P^{(2)} = bE$, $P^{(3)} = P^{(4)} = \dots = P^{(r)} = 0$, т. е. $\varphi_i^{(\alpha)} = a\varphi_i^{(1)} + b\varphi_i^{(2)}$. Теперь образуем функции $\psi_i^{(\alpha)} = a\varphi_i^{(1)} - b\varphi_i^{(2)}$. Тогда векторное пространство

$$(\dots \psi_i^{(2)} \dots) + (\dots \varphi_i^{(3)} \dots) + \dots + (\dots \varphi_i^{(r)} \dots) \quad (\text{B.4})$$

ортогонально пространству $(\dots \varphi_i^{(\alpha)} \dots)$, согласно лемме 5 и по способу построения. Аналогично из $\varphi_i^{(\beta)}$, ..., $\varphi_i^{(\rho)}$ можно образовать функции $\psi_i^{(\beta)}$, ..., $\psi_i^{(\rho)}$, преобразующиеся по тем же самым представлениям $D^{(2)}$, ..., $D^{(r)}$, но ортогональные $\varphi_i^{(\alpha)}$. Следовательно, векторное пространство

$$(\dots \psi_i^{(\beta)} \dots) + (\dots \psi_i^{(\gamma)} \dots) + \dots + (\dots \psi_i^{(\rho)} \dots)$$

также ортогонально $(\dots \varphi_i^{(\alpha)} \dots)$, и поэтому оно совпадает с пространством (B.4) в силу единственности, вытекающей из леммы 1. Следовательно,

$$D^{(2)} + D^{(3)} + \dots + D^{(r)} = D^{(\beta)} + D^{(\gamma)} + \dots + D^{(\rho)}.$$

Этот процесс может быть продолжен до тех пор, пока все составляющие представления не будут соединены попарно. Это доказатель-

ство может быть также легко обобщено на случай произвольного числа эквивалентных неприводимых составляющих представления, что и доказывает теорему.

Задачи

В.1. Показать, что преобразование инверсии (3.11) и перестановки двух координат (3.10) являются унитарными. Если оба преобразования S и T унитарны, показать, что комбинированные преобразования TS и ST также унитарны. Показать отсюда, что все преобразования симметрии, упомянутые в § 3 и 4, являются унитарными.

В.2. Унитарное преобразование T , действующее на систему нормированных ортогональных функций φ_i , индуцирует преобразование $T\varphi_j = D_{ij}(T)\varphi_i$. Показать, что $D(T)$ — унитарная матрица (см. приложение А).

В.3. Дать общее доказательство леммы 2, пользуясь результатом задачи А 9 (см. приложение А) и формой элемента объема в произвольных координатах [92].

В.4. В обозначениях задачи В.2 показать, что $\sum_i \varphi_i^* \varphi_i$ инвариантно относительно T .

ЛЕММА ШУРА

Дано: $\Gamma_{ij}^{(1)}(T)$ и $\Gamma_{ij}^{(2)}(T)$ — матрицы двух неприводимых представлений $\Gamma^{(1)}$ и $\Gamma^{(2)}$ (размерностей n_1 и n_2) некоторой группы; существует матрица P (порядка $n_2 \times n_1$), такая, что

$$P\Gamma^{(1)}(T) = \Gamma^{(2)}(T)P \quad (\Gamma.1)$$

для всех элементов группы T .

Лемма утверждает:

- 1) если $\Gamma^{(1)}$ и $\Gamma^{(2)}$ не эквивалентны, то $P = 0$;
- 2) если $\Gamma^{(1)}$ и $\Gamma^{(2)}$ эквивалентны, то $P = 0$ или $\det |P| \neq 0$;
- 3) если $\Gamma_{ij}^{(1)}(T) = \Gamma_{ij}^{(2)}(T)$, т. е. все матрицы представлений $\Gamma^{(1)}$ и $\Gamma^{(2)}$ не только эквивалентны, но и равны, то либо $P = 0$, либо $P = \lambda E$, где λ — константа, а E — единичная матрица.

Доказательство. *Этап 1.* Выберем какую-либо систему n_2 линейно независимых векторов u_i , преобразующихся по представлению $\Gamma^{(2)}$, т. е.

$$Tu_j = \Gamma_{ij}^{(2)}(T)u_i \quad (\Gamma.2)$$

и определим систему n_1 векторов

$$v_j = P_{ij}u_i. \quad (\Gamma.3)$$

Предположим также, что $n_1 \leq n_2$. Это не ограничивает общности рассмотрения, так как если $n_1 > n_2$, то на протяжении всего доказательства можно заменить P , $\Gamma^{(1)}(T)$, $\Gamma^{(2)}(T)$ соответственно на транспонированные матрицы \tilde{P} , $\tilde{\Gamma}^{(2)}(T)$, $\tilde{\Gamma}^{(1)}(T)$.

Этап 2. Имеем

$$Tv_j = TP_{ij}u_i, \text{ согласно } (\Gamma.3),$$

$$Tv_j = \Gamma_{ki}^{(2)}(T)P_{ij}u_k, \text{ согласно } (\Gamma.2),$$

$$Tv_j = P_{ki}\Gamma_{ij}^{(1)}(T)u_k, \text{ согласно } (\Gamma.1),$$

$$Tv_j = \Gamma_{ij}^{(1)}(T)v_i, \text{ согласно } (\Gamma.3),$$

т. е. векторы v_i преобразуются по неприводимому представлению $\Gamma^{(1)}$.

Этап 3. Предположим, что $P \neq 0$. Согласно (Г. 3), векторное пространство $(\dots v_i \dots)$, где $i=1, \dots, n_1$, имеет размерность $n'_1 \leq n_1$, в то время как n_1 меньше или равно размерности n_2 пространства $(\dots u_i \dots)$, где $i=1, \dots, n_2$. Согласно этапу 2 доказательства, в пространстве $(\dots u_i \dots)$ имеем инвариантное подпространство $(\dots v_i \dots)$, преобразующееся по представлению $\Gamma^{(1)}$. Если допустить, что n'_1 может быть меньше n_2 , то это означало бы, что пространство $(\dots u_i \dots)$ и, следовательно, представление $\Gamma^{(2)}$ приводимы, что противоречит исходным предпосылкам. Следовательно, $n'_1 = n_2$.

Этап 4. Таким образом, пространства $(\dots u_i \dots)$ и $(\dots v_i \dots)$ совпадают (см. приложение В, теорема 1). Поскольку, кроме того, $n'_1 \leq n_1 \leq n_2$, то, согласно этапу 3, $n_1 = n_2$ и представления $\Gamma^{(1)}$ и $\Gamma^{(2)}$ эквивалентны. При этом предполагается, что $P \neq 0$. Следовательно, если $\Gamma^{(1)}$ и $\Gamma^{(2)}$ неэквивалентны, мы должны иметь $P = 0$, что доказывает пункт 1 леммы.

Этап 5. Предположим теперь, что $\Gamma^{(1)}$ и $\Gamma^{(2)}$ эквивалентны. Таким образом, $n_1 = n_2$ и, согласно этапу 3, если $P \neq 0$, векторы v_i линейно независимы. Это означает, что невозможно отыскать совокупность чисел α_j (отличных от нуля), таких, что $\alpha_j v_j = 0$.

Этап 6. Следовательно, нельзя также отыскать такие числа α_j (не все из которых равны нулю), что

$$\alpha_j P_{ij} = 0 \text{ для всех } i, \quad (\text{Г. 5})$$

так как из (Г. 5) следовало бы $\alpha_j v_j = \alpha_j P_{ij} u_i = 0$, что противоречит результату этапа 5. Поскольку уравнения (Г. 5) не имеют решений, отличных от $\alpha_j = 0$ для всех j , имеем $|P| \neq 0$ [92], что служит доказательством пункта 2.

Этап 7. Теперь рассмотрим случай $\Gamma_{ij}^{(1)}(T) = \Gamma_{ij}^{(2)}(T)$ и предположим, что $P \neq 0$. Тогда, согласно этапу 6, $|P| \neq 0$.

Этап 8. Следовательно, можно определить $\lambda \neq 0$, такое, что $|P - \lambda E| = 0$, поскольку свободный член этого уравнения относительно λ есть как раз $|P| \neq 0$.

Этап 9. Рассмотрим $Q = P - \lambda E$ и векторы $w_j = Q_{ij} u_i = v_j - \lambda u_j$. Согласно (Г. 2) и (Г. 4), имеем $T w_j = \Gamma_{ij}^{(1)}(T) w_i$.

Этап 10. Соображения, использованные на этапах 5 и 6, применимы теперь и к матрице Q и векторам w_j , откуда следует либо $|Q| \neq 0$, что противоречит нашему определению Q , согласно этапу 8, либо $Q = 0$, т. е. $P = \lambda E$, что и доказывает пункт 3 леммы.

Следствие. Пункт 3 леммы Шура можно также сформулировать следующим образом:

матрица, которая коммутирует с каждой из матриц неприводимого представления некоторой группы, кратна единичной.

Задачи

Г. 1. Проследить сходства и различия между приведенным выше доказательством леммы Шура и доказательствами Ван-дер-Вардена [140], Вигнера [144] и Шпайзера [133].

Г. 2. Две системы функций φ_i и φ'_i , где $i = 1, \dots, n$, образуют базисы одного и того же пространства. Кроме того, они преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению $\Gamma_{ij}(T)$ при групповых преобразованиях T . Доказать, что $\varphi_i = \lambda \varphi'_i$ для всех i , где λ — константа.

НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ АБЕЛЕВЫХ ГРУПП

Теорема. Все неприводимые представления абелевых групп являются одномерными. Рассмотрим любое представление $D_{ij}(A)$, $D_{ij}(B)$, ... абелевой группы $\mathfrak{G}(A, B, \dots)$. В нашем случае все матрицы унитарны, поэтому любая одна из этих матриц может быть приведена к диагональному виду эквивалентным преобразованием типа (5.15) (см. приложение В, лемма 2 и задача В. 2, а также [140, 92]).

Этап 1. Пусть $P^{-1}D(A)P = D'(A)$ является диагональной матрицей вида

$$\begin{bmatrix} \lambda_1 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & \lambda_1 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & \lambda_1 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & \lambda_2 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & \lambda_2 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & \lambda_3 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & \lambda_3 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & \lambda_3 & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & \lambda_3 & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & \lambda_3 & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & \lambda_3 & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & \lambda_3 & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & \lambda_3 & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & \lambda_3 & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & \lambda_3 & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & \lambda_3 & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & \lambda_3 \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \end{bmatrix} \quad (\text{Д. 1})$$

и положим $P^{-1}D(B)P = D'(B)$. Так как \mathfrak{G} есть абелева группа, то $D'(A)D'(B) = D'(B)D'(A)$. (Д. 2)

Левая часть (Д. 2) совпадает с матрицей $D'(B)$, в которой каждая строка умножена на соответствующее λ_m из $D'(A)$, а правая часть представляет собой матрицу $D'(B)$, каждый столбец которой умножен на соответствующее λ_m из $D'(A)$. Поэтому $D'_{ij}(B) = 0$, если λ_m

в i -й и j -й строках $D'(A)$ не равны, т. е. если $D'_{ii}(A) \neq D'_{jj}(A)$ (по i и j нет суммирования). Таким образом, $D'(B)$ имеет вид (Д. 3), где заштрихованные квадраты соответствуют одинаковым диагональным элементам в $D'(A)$.

$$\left[\begin{array}{ccc}
 \text{штрихованный квадрат} & 0 & 0 \dots \dots \dots 0 \\
 \text{штрихованный квадрат} & \text{штрихованный квадрат} & 0 \dots \dots \dots 0 \\
 0 & \text{штрихованный квадрат} & \\
 \vdots & \vdots & \\
 0 & 0 &
 \end{array} \right] \quad (\text{Д. 3})$$

Этап 2. $D'(B)$ можно теперь привести к диагональному виду преобразованием $P'^{-1}D'(B)P'$ с матрицей P' , также имеющей вид (Д. 3). Это не изменит $D'(A)$, поскольку преобразуются только строки, имеющие одинаковые λ_m . Таким образом, $D(A)$ и $D(B)$ могут быть одновременно приведены к диагональному виду.

Аналогично все другие матрицы можно привести к диагональному виду. Так, рассмотрим $D(T)$ и предположим, что предыдущие преобразования перевели ее в $D''(T)$. Тогда, согласно этапу 1, $D''_{ij}(T) = 0$, если i -я и j -я строки содержат различные диагональные элементы в любой из матриц, уже приведенных к диагональному виду (Д. 1). Если это не так, то тогда, согласно этапу 2, $D''_{ij}(T)$ можно сделать равными нулю преобразованием типа (5.15), не изменяя уже диагонализированные матрицы. Следовательно, все матрицы можно диагонализировать одновременно.

Таким образом, любое представление абелевой группы можно разложить на сумму одномерных представлений, и последние, следовательно, являются единственно возможными неприводимыми представлениями.

ИМПУЛЬСЫ И БЕСКОНЕЧНО МАЛЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

Пусть q_1, q_2, \dots, q_N — полный набор координат, описывающих систему, и пусть T — преобразование к новым координатам Q_n , где

$$q_1 = Q_1 + \delta Q_1, \quad q_n = Q_n, \quad n = 2, 3, \dots, N$$

и где, согласно § 5, заменяем Q_n на q_n после преобразования. Тогда по аналогии с (8.1), (8.2) можно определить бесконечно малое преобразование I_1 посредством

$$T = 1 + iI_1 \delta q_1 + O(\delta q_1^2). \quad (\text{E. 1})$$

Мы докажем в этом приложении, что оператор I_1 связан с оператором импульса p_1 , который сопряжен координате q_1 в обычном смысле ([122], § 23), т. е. что [см. уравнение (8.29)]

$$p_1 = \hbar I_1. \quad (\text{E. 2})$$

Пусть S — любой оператор, ψ — некоторая функция и пусть индекс t обозначает преобразованные величины после применения T . Тогда

$$T(S\psi) = S_t \psi_t = S_t T\psi.$$

Сравнивая члены в левой и правой частях этого уравнения, мы должны иметь [см. примечание к уравнению (5.4)]

$$S_t = T S T^{-1}. \quad (\text{E. 3})$$

В квантовой механике переменная q_1 является оператором, так же как и координата, от которой зависит волновая функция. Следовательно, подставляя q_1 вместо S и используя (E. 1), получаем, согласно (E. 3),

$$q_1 + \delta q_1 = (1 + iI_1 \delta q_1) q_1 (1 - iI_1 \delta q_1) + O(\delta q_1^2),$$

т. е.

$$q_1 I_1 - I_1 q_1 = i. \quad (\text{E. 4a})$$

Аналогично,

$$\begin{aligned} q_n I_1 - I_1 q_n &= 0, \quad n \neq 1; \\ p_n I_1 - I_1 p_n &= 0 \quad \text{для всех } n. \end{aligned} \quad (\text{E. 46})$$

Из уравнений (E. 4) следует, что $\hbar I_1$ подчиняется точно таким же коммутационным соотношениям, как p_1 ([122], § 23). Поэтому разность

$$p_1 - \hbar I_1 = f(p_n, q_n) \quad (\text{E. 5})$$

коммутирует со всеми p_n и всеми q_n . Так как величина f коммутирует с p_n , она не может зависеть от q_n , которые являются единственными фундаментальными переменными, не коммутирующими с p_n . Аналогично, f не зависит от p_n и, следовательно, является постоянной. Подействуем теперь величиной (E. 5) на волновую функцию $\psi = \text{const}$. Она описывает свободную частицу в состоянии покоя, так как не зависит от координат и поэтому не может описывать какое-либо движение или изменение координат. Следовательно, $p_n \psi = 0$, а также $I_1 \psi = 0$. Отсюда $f \psi = 0$, и так как f является постоянной, то она должна равняться нулю. Отсюда следует (E. 2).

Из (E.3) следует также другой важный результат. Пространственная инверсия Π (3.11) коммутирует с каждым вращением $R(\alpha, \xi)$, так что, согласно (8.3), она коммутирует с каждым оператором бесконечно малого поворота I_ξ . Таким образом,

$$I_{\xi'} = \Pi I_\xi \Pi^{-1} = \Pi \Pi^{-1} I_\xi = I_\xi, \quad (\text{E.6})$$

и оператор I_ξ инвариантен относительно Π . Следовательно, согласно (E.2), все векторы момента количества движения инвариантны относительно Π . Что касается орбитального момента количества движения L , то этот факт является очевидным уже из (8.27), однако этот результат, кроме того, применим к J (8.30) и к оператору спинового момента, введенному в § 11.

ПРОСТОЙ ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

Гамильтониан

Рассмотрим гамильтониан

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (p^2 + m^2 \omega^2 q^2), \quad (\text{Ж.1})$$

где m — масса частицы, q — координата ее положения и p — сопряженный импульс. Если рассматривать этот гамильтониан с классической точки зрения, то можно легко показать, что частица совершает простое гармоническое движение с угловой частотой ω . В квантовомеханическом случае операторы p и q должны удовлетворять соотношению коммутации

$$qp - pq = i\hbar.$$

Вместо p и q более удобно ввести оператор

$$a = (2m\hbar\omega)^{-1/2} (p + im\omega q), \quad (\text{Ж.2a})$$

и эрмитово сопряженный ему оператор a^* , определяемый соотношением

$$\int (a^*\psi)^* \varphi \, d\sigma = \int \psi^* a\varphi \, d\sigma. \quad (\text{Ж.3})$$

Так как p и q являются самосопряженными величинами, имеем

$$a^* = (2m\hbar\omega)^{-1/2} (p - im\omega q). \quad (\text{Ж.2б})$$

Кроме того, удобно определить оператор

$$N = aa^*. \quad (\text{Ж.4})$$

Тогда имеем

$$\begin{aligned} N &= aa^* = (2m\hbar\omega)^{-1} (p + im\omega q)(p - im\omega q) = \\ &= (2m\hbar\omega)^{-1} [p^2 + m^2\omega^2 q^2 + im\omega (qp - pq)] = \\ &= (2m\hbar\omega)^{-1} [p^2 + m^2\omega^2 q^2 - m\hbar\omega]. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\mathcal{H} = \left(N + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = \left(aa^* + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega. \quad (\text{Ж.5})$$

Аналогично можно проверить, что

$$a^*a - aa^* = 1, \quad (\text{Ж. 6a})$$

$$a^*a^n - a^n a^* = na^{n-1}. \quad (\text{Ж. 6б})$$

Собственные функции и собственные значения

Рассмотрим функцию ψ_0 , обладающую свойством

$$a^*\psi_0 = 0. \quad (\text{Ж. 7})$$

Согласно (Ж. 4), имеем $N\psi_0 = 0$, так что ψ_0 есть собственная функция N с собственным значением $n = 0$. Рассмотрим теперь функцию

$$\psi_n = (n!)^{-1/2} a^n \psi_0, \quad (\text{Ж. 8})$$

где n — целое положительное число. Согласно (Ж. 6) и (Ж. 7), имеем

$$N\psi_n = (n!)^{-1/2} aa^*a^n \psi_0 = (n!)^{-1/2} a [na^{n-1} + a^n a^*] \psi_0 = n\psi_n;$$

поэтому ψ_n есть собственная функция N с собственным значением n . Из (Ж. 5) далее следует, что ψ_n является также собственной функцией \mathcal{H} с собственным значением

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega,$$

где n — положительное целое число. Легко проверить, что функции ψ_n ортогональны и нормированы (см. задачи Ж. 1 и Ж. 2).

Физически это означает, что уровень энергии E_n содержит n квантов энергии $\hbar\omega$, и при истолковании соотношения (Ж. 8) говорят, что каждый множитель a „рождает“ дополнительный квант из основного состояния ψ_0 . Это и есть то свойство [см. (Ж. 11)], благодаря которому a и a^* называют *операторами рождения и уничтожения*. N есть оператор числа квантов.

Полнота системы собственных функций

Покажем теперь, следуя Дираку [36], что других собственных функций у N и \mathcal{H} не существует. Пусть ψ_k — нормированная собственная функция N с некоторым собственным значением k , которое на этот раз не ограничено. Тогда

$$\int \psi_k^* N \psi_k dv = k,$$

и, согласно (Ж. 3) и (Ж. 4),

$$\int \psi_k^* N \psi_k dv = \int (a^* \psi_k)^* (a^* \psi_k) dv \geq 0.$$

Сравнивая эти соотношения, заключаем, что

$$k \geq 0, \quad (\text{Ж. 9})$$

и если $a^* \psi_k = 0$, то

$$k = 0. \quad (\text{Ж. 10})$$

Кроме того, согласно (Ж. 4), имеем

$$N(a^* \psi_{k'}) = a a^* a^* \psi_{k'} = a^* N \psi_{k'} - a^* \psi_{k'} = (k' - 1) a^* \psi_{k'}. \quad (\text{Ж. 11})$$

Следовательно, $a^* \psi_{k'}$ имеет собственное значение $k' - 1$; поэтому повторным умножением на a^* можно построить собственные функции $\psi_k = (a^*)^n \psi_{k'}$, с собственными значениями $k = k', k' - 1, k' - 2, k' - 3, \dots$. Если k' не является целым числом, то k никогда не примет значение нуль, и, согласно (Ж. 10), мы никогда не получим $a^* \psi_k = 0$. Таким образом, ряд собственных функций ψ_k простирается неограниченно, и рано или поздно мы достигнем отрицательных собственных значений k , что противоречит (Ж. 9). Поэтому мы заключаем, что k' может иметь только положительные целые значения; в этом случае последовательность собственных функций оканчивается наименьшей собственной функцией ψ_0 , удовлетворяющей (Ж. 10).

По аналогии с (Ж. 11) имеем

$$N a \psi_{k'} = (k' + 1) a \psi_{k'},$$

так что $a \psi_{k'}$ есть собственная функция с собственным значением $k' + 1$. Таким образом, исходя из ψ_0 , можно повторным умножением на a построить только одну собственную функцию с каждым данным собственным значением n . Мы имеем, следовательно, систему собственных функций ψ_n (Ж. 8) и при их нахождении нам не приходится действовать наугад методом подбора. Теперь остается показать, что каждое собственное значение не вырождено; в таком случае отсюда следует, что ψ_n образуют совокупность всех собственных функций. Мы покажем это, заметив, что N инвариантно относительно преобразований

$$\begin{aligned} R(\theta): \quad a &\rightarrow e^{i\theta} a, \quad a^* \rightarrow e^{-i\theta} a^*; \\ \Pi: \quad a &\rightarrow -a, \quad a^* \rightarrow -a^*, \end{aligned} \quad (\text{Ж. 12})$$

где θ — произвольный (действительный) угол. Эти преобразования коммутируют, и, по-видимому, здесь не существует каких-либо других преобразований симметрии. Поэтому полная группа симметрии N является абелевой. Все ее неприводимые представления одно-

мерны (см. приложение Д), откуда мы заключаем, что собственные значения N не вырождены, поскольку нет других свойств симметрии, которые могли бы создать какое-либо вырождение.

Матричные элементы

Любой оператор F можно выразить через p и q и, следовательно, представить в виде степенного ряда по a и a^* . С помощью коммутационных соотношений (Ж. 6) любой член в этом разложении можно записать в виде $f_{rs}(a^*)^r a^s$. Матричные элементы от таких выражений легко можно подсчитать с помощью (Ж. 8):

$$\begin{aligned} \langle m | (a^*)^r a^s | n \rangle &= (m! n!)^{-1/2} \int (a^m \psi_0)^* (a^*)^r a^s a^n \psi_0 dv = \\ &= (m! n!)^{-1/2} \int \psi_0^* (a^*)^{m+r} a^{s+n} \psi_0 dv. \quad (\text{Ж. 13}) \end{aligned}$$

Эта величина преобразуется относительно (Ж. 12) по представлению $\exp i(s+n-m-r)\theta$,

так что (Ж. 13) не равно нулю только в том случае, если $m-n = s-r$ [согласно уравнению (13.8в) фундаментальной теоремы § 13]. Согласно (Ж. 6б), для $m-n = s-r$ (Ж. 13) принимает вид

$$\langle m | (a^*)^r a^s | n \rangle = (m! n!)^{-1/2} (s+n)! \int \psi_0^* \psi_0 dv = \frac{(s+n)!}{(m! n!)^{1/2}}. \quad (\text{Ж. 14})$$

Задачи

Ж. 1. Используя (Ж. 13), показать, что ψ_m и ψ_n ($m \neq n$) ортогональны. Кроме того, используя (Ж. 3), проверить, что волновые функции (Ж. 8) нормированы, если мы предполагаем, что ψ_0 является нормированной функцией.

Ж. 2. Рассчитать матричные элементы q .

Ж. 3. Рассчитать $\int \psi_n^* q^2 \psi_n dv$ и сравнить эту величину со средним значением q^2 для классического осциллятора с той же энергией.

Ж. 4. Показать, что $\int \psi_m^* q^r \psi_n dv = 0$, за исключением случаев $m-n = r, r-2, r-4, \dots, -r$.

НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПОЛНОЙ ГРУППЫ ЛОРЕНЦА

В этом приложении мы построим систематическим образом все конечные неприводимые представления полной группы Лоренца \mathfrak{L} , используя обозначения § 31.

Этап 1. Рассмотрим векторное пространство, инвариантное относительно \mathfrak{L} . Разложим его на неприводимые представления собственной группы Лоренца \mathfrak{l} , и пусть $u_{mm'}$ есть система стандартных базисных векторов в этом пространстве, преобразующихся по представлению $D^{(jj')}$. Если j и j' оба являются целыми или полуцелыми числами, то $D^{(jj')}$ является однозначным представлением, а в противном случае — двузначным (см. задачи 31.6 и 31.9).

Этап 2. Далее, $\Pi\tau$ коммутирует с каждым собственным и несобственным преобразованием Лоренца, так что, согласно лемме Шура, $\Pi\tau$ представляется матрицей aE , кратной единичной матрице E . Кроме того, $(\Pi\tau)^2$ есть тождественное преобразование; поэтому в однозначных представлениях $a = 1$ или $a = -1$. В случае двузначных представлений имеем $a = \pm 1$ в качестве одной из возможностей и $a = \pm i$ в качестве другой.

Этап 3. Мы имеем

$$\tau L(v, z)\tau = L(-v, z), \quad \text{т. е.} \quad \tau \exp(i\theta T_{zT}) = \exp(-i\theta I_{zT})\tau,$$

откуда, разлагая экспоненту, получаем

$$I_{zT}\tau = -\tau I_{zT}.$$

Кроме того, τ коммутирует с обычным вращением и, следовательно, с I_{xy} . Поэтому из уравнений (31.10), (31.12) вытекает

$$\begin{aligned} A_z(\tau u_{mm'}) &= \left(-\frac{1}{2} I_{xy}\tau - \frac{1}{2} I_{zT}\tau\right) u_{mm'} = \\ &= \left(-\frac{1}{2} \tau I_{xy} + \frac{1}{2} \tau I_{zT}\right) u_{mm'} = -\tau B_z u_{mm'} = -m'(\tau u_{mm'}), \end{aligned}$$

$$B_z(\tau u_{mm'}) = -m(\tau u_{mm'}).$$

Таким образом, $\tau u_{mm'}$ ведет себя как базисный вектор $u_{-m', -m}$. Применяя также операторы A_+ , A_- , B_+ , B_- , легко показать, что векторы $\delta\tau u_{mm'}$ в действительности преобразуются подобно (31.12) по представлению $D^{(j'j)}$ группы \mathfrak{l} , где $\delta = (-1)^{j+j'-m-m'}$.

Этап 4. Мы имеем также $\Pi L(v, z) \Pi = L(-v, z)$, и Π коммутирует с каждым оператором обычного вращения. Следовательно, этап 3 применим также к $\Pi u_{mm'}$. Далее, $\Pi u_{mm'} = \tau(\Pi\tau) u_{mm'} = a\tau u_{mm'}$, где a определяется этапом 2. Поэтому $\Pi u_{mm'}$ пропорционально $\tau u_{mm'}$. Векторы $u_{mm'}$ и $\tau u_{mm'}$ образуют, следовательно, базис векторного пространства, инвариантного относительно группы \mathfrak{L} . Кроме того, матрицы, представляющие Π , всегда однозначно определяются через матрицы, представляющие $\Pi\tau$ и τ .

Этап 5. Если $j = j'$, то $u_{mm'}$ и $\tau u_{mm'}$ преобразуются по представлению $D^{(jj)}$ группы \mathfrak{I} и между ними можно установить связь. В самом деле, если мы положим

$$U_{mm'} = u_{mm'} + \delta\tau u_{-m', -m}, \quad V_{mm'} = u_{mm'} - \delta\tau u_{-m', -m},$$

то, поскольку $D^{(jj)}$ является однозначным представлением и $\tau^2 u_{mm'} = u_{mm'}$, имеем

$$\tau U_{mm'} = \delta U_{-m', -m}, \quad \tau V_{mm'} = -\delta V_{-m', -m}.$$

Таким образом, $U_{mm'}$ образуют базис векторного пространства размерности $(2j+1)^2$, которое инвариантно относительно группы \mathfrak{L} ; то же самое справедливо и для $V_{mm'}$. С учетом двух возможностей, отмеченных на этапе 2, это дает четыре различных представления \mathfrak{L} . Обозначим их через $D^{(jj; r)}$, $r = 0, 1, 2, 3$. Эти представления связаны между собой так же, как $D^{(1/2, 1/2; r)}$ в (31.17).

Этап 6. Если $j \neq j'$, то векторы $u_{mm'}$ и $\tau u_{mm'}$ преобразуются по различным неприводимым представлениям группы \mathfrak{I} и поэтому являются ортогональными. Следовательно, чтобы получить векторное пространство, инвариантное относительно группы \mathfrak{L} , мы должны взять совокупность $2(2j+1)(2j'+1)$ векторов $u_{mm'}$ и $\tau u_{mm'}$. Так как τ^2 является тождественным преобразованием, τ представляется по отношению к этим базисным векторам матрицей вида

$$D(\tau) = \begin{bmatrix} 0 & E \\ E & 0 \end{bmatrix}$$

для однозначных представлений и матрицей вида

$$D(\tau) = \pm \begin{bmatrix} 0 & E \\ E & 0 \end{bmatrix} \quad (3.1a)$$

или

$$D(\tau) = \pm \begin{bmatrix} 0 & E \\ -E & 0 \end{bmatrix} \quad (3.1b)$$

для двузначных представлений. Принимая во внимание две возможности, указанные на этапе 2, получаем два различных представле-

ния $D^{(j j' + j' j; r)}$, $r = 0, 1$, когда представление однозначно, и четыре представления $D^{(j j' + j' j; r)}$, $r = 4, 5, 6, 7$, когда представление двузначно. В случае (3.16) удобно использовать $\tau u_{mm'}$ вместо $\tau u_{mm'}$ в качестве базисных векторов. В этом случае $D(\tau)$ принимает вид

$$\pm \tau \begin{bmatrix} 0 & E \\ E & 0 \end{bmatrix}.$$

Следовательно, представления $D^{(j j' + j' j; r)}$ связаны между собой так же как $D^{(1/2 0 + 0 1/2; r)}$ соотношением

$$D^{(j j' + j' j; r)}(T) = \chi_r(\alpha) D^{(j j' + j' j; 4)}(T),$$

где $\alpha = E, \Pi, \tau, \Pi\tau$, если T принадлежит соответственно ветвям I, III, τI , $\Pi\tau I$, а $\chi_r(\alpha)$ определяется табл. 37. Однозначные представления связаны между собой так же, как $D^{(1/2 1/2; r)}$, $r = 0, 1$ [уравнение (31.17)]; представления с $r = 2, 3$ эквивалентны соответственно представлениям с $r = 0, 1$, когда $j \neq j'$. Во всех случаях представление с $r = 0$ или 4 определяется так, чтобы оно совпадало с представлением, полученным из (31.15), где $u_{+0}, u_{-0}, u_{0+}, u_{0-}$ преобразуются по представлению $D^{(1/2 0 + 0 1/2; 4)}$. Однозначные представления можно также получить путем разложения на неприводимые составляющие произведения

$$D^{(1/2 1/2; 0)} \times D^{(1/2 1/2; 0)} \times D^{(1/2 1/2; 0)} \times \dots$$

Этап 7. Покажем теперь, что все полученные выше представления неэквивалентны. Это очевидно для представлений, относящихся к различным парам значений j, j' , поскольку они неэквивалентны относительно преобразований собственной группы Лоренца. Предположим теперь, что для $j = j'$

$$D^{(j j; r)}(T) = P D^{(j j; s)}(T) P^{-1}, \quad (3.2)$$

т. е. что два представления r и s (в кратком обозначении) эквивалентны. По построению представления r и s идентичны по отношению к преобразованиям L собственной группы Лоренца. Поэтому, согласно (3.2), P коммутирует с неприводимым представлением $D^{(j j; r)}(L) = D^{(j j; s)}(L)$ собственной группы Лоренца. Следовательно, благодаря лемме Шура $P = cE$, где c — константа. Тогда, согласно (3.2), представления r и s являются полностью идентичными. Предположим аналогично, что для $j \neq j'$

$$D^{(j j' + j' j; r)}(T) = P D^{(j j' + j' j; r)}(T) P^{-1}. \quad (3.3)$$

Эти представления снова совпадают при преобразованиях собственной группы Лоренца. Однако они приводятся к виду

$$D^{(j'j'+j'j';r)}(L) = \begin{bmatrix} L_1 & 0 \\ 0 & L_2 \end{bmatrix},$$

если мы ограничимся собственными преобразованиями Лоренца. Следовательно, если мы запишем

$$P = \begin{bmatrix} P_1 & P_4 \\ P_3 & P_2 \end{bmatrix},$$

то лемма Шура дает $P_1 = c_1 E$, $P_2 = c_2 E$, $P_3 = P_4 = 0$. Используя это P и полагая $T = \tau$ и $T = \Pi\tau$ в (3.3), легко проверить, что постоянные c_1 и c_2 нельзя выбрать так, чтобы (3.3) выполнялось при $r \neq s$. Таким образом, все описанные представления являются неэквивалентными.

Этап 8. Если задано конечное векторное пространство \mathfrak{N} , неприводимое относительно группы \mathfrak{L} , то мы можем с помощью использованного метода построить в этом пространстве одно из описанных выше представлений. С помощью операторов A_z, B_z мы выберем сначала из \mathfrak{N} вектор $u_{jj'}$ с максимальными собственными значениями $m = j$, $m' = j'$. Используя операторы A_-, B_- (31.12), мы строим из этого вектора все $u_{mm'}$. Затем, согласно этапам 4 и 5, получим однозначным образом определенную систему базисных векторов. В этапах 2, 5 и 6 мы указали все возможные альтернативы, так что базисные векторы должны преобразовываться по одному из неприводимых представлений $D^{(j'j';r)}$, $r = 0, 1, 2, 3$, или $D^{(j'j'+j'j';r)}$, $r = 0, 1$ (однозначное представление) или $r = 4, 5, 6, 7$ (двузначное представление). Следовательно, это неприводимое пространство \mathfrak{N} преобразуется по представлению, которое эквивалентно одному из этих представлений. Отсюда вытекает, что мы получили все конечные неприводимые представления полной группы Лоренца.

ТАБЛИЦЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВИГНЕРА $(jj' mm' | JM)$

Каждый столбец в таблицах дает коэффициенты в разложении (20.1)

$$W_M^{(J)} = \sum_{m, m'} (jj' mm' | JM) U_m^{(J)} V_{m'}^{(J')},$$

а каждая строка — коэффициенты (20.5)

$$U_m^{(J)} V_{m'}^{(J')} = \sum_{J, M} (jj' mm' | JM) W_M^{(J)}.$$

Таблицы заимствованы из работы Коэна [29], который составил также не помещенную здесь таблицу для произведения $D^{(3/2)} \times D^{(3/2)}$. Алгебраические таблицы составлены следующими авторами: $D^{(l)} \times D^{(1/2)}$, $D^{(l)} \times D^{(1)}$, $D^{(l)} \times D^{(2)}$ — Кондоном и Шортли [31]; $D^{(l)} \times D^{(3/2)}$ — Коэном [29]; $D^{(l)} \times D^{(5/2)}$ — Мелвином и Свами [93]; $D^{(l)} \times D^{(3)}$ — Фальковым и др. [45].

Подробные численные таблицы в виде десятичных дробей опубликованы Роузом [119] и Саймоном [129].

		$D_{1/2} \times D_{1/2}$		
		W_1^1	W_0^1 W_0^0	W_{-1}^1
$U_{1/2}^{1/2}$	$V_{1/2}^{1/2}$	1		
$U_{1/2}^{1/2}$	$V_{-1/2}^{1/2}$		$\sqrt{\frac{1}{2}}$ $\sqrt{\frac{1}{2}}$	
$U_{-1/2}^{1/2}$	$V_{1/2}^{1/2}$		$\sqrt{\frac{1}{2}}$ $-\sqrt{\frac{1}{2}}$	
$U_{-1/2}^{1/2}$	$V_{-1/2}^{1/2}$			1

	$D_{1/2} \times D_{1/2}$												
	W_4^4	W_3^4	W_2^3	W_1^4	W_3^3	W_2^4	W_1^3	W_0^4	W_{-1}^3	W_{-2}^4	W_{-3}^3	W_{-4}^4	
$U_{1/2}^{1/2} V_{1/2}^{1/2}$	1												
$U_{1/2}^{1/2} V_{-1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{1}{8}}$	$\sqrt{\frac{7}{8}}$											
$U_{3/2}^{1/2} V_{1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{7}{8}}$	$-\sqrt{\frac{1}{8}}$											
$U_{3/2}^{1/2} V_{-1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{1}{4}}$	$\sqrt{\frac{3}{4}}$											
$U_{3/2}^{1/2} V_{1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{3}{4}}$	$-\sqrt{\frac{1}{4}}$											
$U_{5/2}^{1/2} V_{-1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{3}{8}}$	$\sqrt{\frac{5}{8}}$											
$U_{5/2}^{1/2} V_{1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{5}{8}}$	$-\sqrt{\frac{3}{8}}$											
$U_{1/2}^{1/2} V_{-1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$											
$U_{1/2}^{1/2} V_{1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$											
$U_{-1/2}^{1/2} V_{-1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{5}{8}}$	$\sqrt{\frac{3}{8}}$											
$U_{-1/2}^{1/2} V_{1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{3}{8}}$	$-\sqrt{\frac{5}{8}}$											
$U_{-3/2}^{1/2} V_{-1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{3}{4}}$	$\sqrt{\frac{1}{4}}$											
$U_{-3/2}^{1/2} V_{1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{1}{4}}$	$-\sqrt{\frac{3}{4}}$											
$U_{-5/2}^{1/2} V_{-1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{3}{8}}$	$\sqrt{\frac{1}{8}}$											
$U_{-5/2}^{1/2} V_{1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{1}{8}}$	$-\sqrt{\frac{3}{8}}$											
$U_{-7/2}^{1/2} V_{-1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{7}{8}}$	$\sqrt{\frac{1}{8}}$											
$U_{-7/2}^{1/2} V_{1/2}^{1/2}$	$\sqrt{\frac{1}{8}}$	$-\sqrt{\frac{7}{8}}$											

$D_1 \times D_{3/2}$

	$W_{6,2}^{3/2}$	$W_{3,2}^{3/2}$	$W_{1/2}^{3/2}$	$W_{1/2}^{1/2}$	$W_{1/2}^{1/2}$	$W_{-1/2}^{3/2}$	$W_{-1/2}^{1/2}$	$W_{-1/2}^{1/2}$	$W_{-3/2}^{3/2}$	$W_{-3/2}^{1/2}$
$U_{3/2}^3 V_1^1$	1									
$U_{3/2}^3 V_0^1$		$\sqrt{\frac{2}{5}}$	$\sqrt{\frac{3}{5}}$							
$U_{1/2}^3 V_1^1$		$\sqrt{\frac{3}{5}}$	$-\sqrt{\frac{2}{5}}$							
$U_{3/2}^3 V_{-1}^1$			$\sqrt{\frac{1}{10}}$	$\sqrt{\frac{2}{5}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$					
$U_{1/2}^3 V_0^1$			$\sqrt{\frac{3}{5}}$	$\sqrt{\frac{1}{15}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$					
$U_{-1/2}^3 V_1^1$			$\sqrt{\frac{3}{10}}$	$-\sqrt{\frac{8}{15}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$					
$U_{1/2}^3 V_{-1}^1$						$\sqrt{\frac{3}{10}}$	$\sqrt{\frac{8}{15}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$		
$U_{-1/2}^3 V_0^1$						$\sqrt{\frac{3}{5}}$	$-\sqrt{\frac{1}{15}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$		
$U_{-1/2}^3 V_1^1$						$\sqrt{\frac{1}{10}}$	$\sqrt{\frac{2}{5}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$		
$U_{-1/2}^3 V_{-1}^1$									$\sqrt{\frac{3}{5}}$	$\sqrt{\frac{2}{5}}$
$U_{-3/2}^3 V_0^1$									$\sqrt{\frac{2}{5}}$	$-\sqrt{\frac{3}{5}}$
$U_{-3/2}^3 V_{-1}^1$										

$D_1 \times D_2$

		W_3^3	W_2^3	W_2^2	W_1^3	W_1^2	W_1^1
U_2^2	V_1^1	1					
U_2^2	V_0^1		$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$			
U_1^2	V_1^1		$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$			
U_2^2	V_{-1}^1				$\sqrt{\frac{1}{15}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{3}{5}}$
U_1^2	V_0^1				$\sqrt{\frac{8}{15}}$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{3}{10}}$
U_0^2	V_1^1				$\sqrt{\frac{6}{15}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{10}}$
U_1^2	V_{-1}^1						
U_0^2	V_0^1						
U_{-1}^2	V_1^1						
U_0^2	V_{-1}^1						
U_{-1}^2	V_0^1						
U_{-2}^2	V_1^1						
U_{-1}^2	V_{-1}^1						
U_{-2}^2	V_0^1						
U_{-2}^2	V_{-1}^1						

W_0^3	W_0^2	W_0^1	W_{-1}^3	W_{-1}^2	W_{-1}^1	W_{-2}^3	W_{-2}^2	W_{-3}^3
$\sqrt{\frac{1}{5}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{10}}$						
$\sqrt{\frac{3}{5}}$	0	$-\sqrt{\frac{2}{5}}$						
$\sqrt{\frac{1}{5}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{10}}$						
			$\sqrt{\frac{6}{15}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{10}}$			
			$\sqrt{\frac{8}{15}}$	$-\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{3}{10}}$			
			$\sqrt{\frac{1}{15}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{3}{5}}$			
						$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	
						$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	

$D_1 \times D_3$

		W_4^4	W_3^1 W_3^3	W_2^4 W_2^3 W_2^2	W_1^4 W_1^3 W_1^2
U_3^3	V_1^1	1			
U_3^3	V_0^1		$\sqrt{\frac{1}{4}}$ $\sqrt{\frac{3}{4}}$		
U_2^3	V_1^1		$\sqrt{\frac{3}{4}}$ $-\sqrt{\frac{1}{4}}$		
U_3^3	V_{-1}^1			$\sqrt{\frac{1}{28}}$ $\sqrt{\frac{1}{4}}$ $\sqrt{\frac{5}{7}}$	
U_2^3	V_0^1			$\sqrt{\frac{3}{7}}$ $\sqrt{\frac{1}{3}}$ $-\sqrt{\frac{5}{21}}$	
U_1^3	V_1^1			$\sqrt{\frac{15}{28}}$ $-\sqrt{\frac{5}{12}}$ $\sqrt{\frac{1}{21}}$	
U_2^3	V_{-1}^1				$\sqrt{\frac{3}{28}}$ $\sqrt{\frac{5}{12}}$ $\sqrt{\frac{10}{21}}$
U_1^3	V_0^1				$\sqrt{\frac{15}{28}}$ $\sqrt{\frac{1}{12}}$ $-\sqrt{\frac{8}{21}}$
U_0^3	V_1^1				$\sqrt{\frac{10}{28}}$ $-\sqrt{\frac{6}{12}}$ $\sqrt{\frac{3}{21}}$
U_1^3	V_{-1}^1				
U_0^3	V_0^1				
U_{-1}^3	V_1^1				
U_0^3	V_{-1}^1				
U_{-1}^3	V_0^1				
U_{-2}^3	V_1^1				
U_{-1}^3	V_{-1}^1				
U_{-2}^3	V_0^1				
U_{-3}^3	V_1^1				
U_{-2}^3	V_{-1}^1				
U_{-3}^3	V_0^1				
U_{-3}^3	V_{-1}^1				

W_0^1	W_0^3	W_0^2	W_{-1}^4	W_{-1}^3	W_{-1}^2	W_{-2}^1	W_{-2}^3	W_{-2}^2	W_{-3}^4	W_{-3}^3	W_{-4}^4
$\sqrt{\frac{3}{14}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{2}{7}}$									
$\sqrt{\frac{8}{14}}$	0	$-\sqrt{\frac{3}{7}}$									
$\sqrt{\frac{3}{14}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{2}{7}}$									
			$\sqrt{\frac{10}{28}}$	$\sqrt{\frac{6}{12}}$	$\sqrt{\frac{3}{21}}$						
			$\sqrt{\frac{15}{28}}$	$\sqrt{\frac{1}{12}}$	$-\sqrt{\frac{8}{21}}$						
			$\sqrt{\frac{3}{28}}$	$-\sqrt{\frac{5}{12}}$	$\sqrt{\frac{10}{21}}$						
						$\sqrt{\frac{15}{28}}$	$\sqrt{\frac{5}{12}}$	$\sqrt{\frac{1}{21}}$			
						$\sqrt{\frac{3}{7}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{5}{21}}$			
						$\sqrt{\frac{1}{28}}$	$-\sqrt{\frac{1}{4}}$	$\sqrt{\frac{5}{7}}$			
									$\sqrt{\frac{3}{4}}$	$\sqrt{\frac{1}{4}}$	
									$\sqrt{\frac{1}{1}}$	$-\sqrt{\frac{3}{4}}$	

$D_{3/2} \times D_{3/2}$

		W_3^3	W_2^3	W_2^2	W_1^3	W_1^2	W_1^1
$U_{3/2}^3$	$V_{3/2}^3$	1					
$U_{3/2}^2$	$V_{1/2}^3$		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$			
$U_{1/2}^3$	$V_{3/2}^2$		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$			
$U_{3/2}^1$	$V_{-1/2}^3$				$\sqrt{\frac{1}{5}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{10}}$
$U_{1/2}^2$	$V_{1/2}^2$				$\sqrt{\frac{3}{5}}$	0	$-\sqrt{\frac{2}{5}}$
$U_{-1/2}^3$	$V_{3/2}^1$				$\sqrt{\frac{1}{5}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{10}}$
$U_{3/2}^0$	$V_{-3/2}^3$						
$U_{1/2}^1$	$V_{-1/2}^2$						
$U_{-1/2}^2$	$V_{1/2}^1$						
$U_{-3/2}^3$	$V_{3/2}^0$						
$U_{1/2}^0$	$V_{-3/2}^1$						
$U_{-1/2}^1$	$V_{-1/2}^0$						
$U_{-3/2}^2$	$V_{1/2}^0$						
$U_{-1/2}^0$	$V_{-3/2}^2$						
$U_{-3/2}^1$	$V_{-1/2}^1$						
$U_{-3/2}^0$	$V_{-3/2}^0$						

$W_{-1/2}^{7/2}$	$W_{-1/2}^{5/2}$	$W_{-1/2}^{3/2}$	$W_{-1/2}^{1/2}$	$W_{-3/2}^{7/2}$	$W_{-3/2}^{5/2}$	$W_{-3/2}^{3/2}$	$W_{-5/2}^{7/2}$	$W_{-5/2}^{5/2}$	$W_{-7/2}^{7/2}$
$\sqrt{\frac{4}{35}}$	$\sqrt{\frac{27}{70}}$	$\sqrt{\frac{2}{5}}$	$\sqrt{\frac{1}{10}}$						
$\sqrt{\frac{18}{35}}$	$\sqrt{\frac{3}{35}}$	$-\sqrt{\frac{1}{5}}$	$-\sqrt{\frac{1}{5}}$						
$\sqrt{\frac{12}{35}}$	$-\sqrt{\frac{5}{14}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{10}}$						
$\sqrt{\frac{1}{35}}$	$-\sqrt{\frac{6}{35}}$	$\sqrt{\frac{2}{5}}$	$-\sqrt{\frac{2}{5}}$						
				$\sqrt{\frac{2}{7}}$	$\sqrt{\frac{18}{35}}$	$\sqrt{\frac{1}{5}}$			
				$\sqrt{\frac{4}{7}}$	$-\sqrt{\frac{1}{35}}$	$-\sqrt{\frac{2}{5}}$			
				$\sqrt{\frac{1}{7}}$	$-\sqrt{\frac{16}{35}}$	$\sqrt{\frac{2}{5}}$			
							$\sqrt{\frac{4}{7}}$	$\sqrt{\frac{3}{7}}$	
							$\sqrt{\frac{3}{7}}$	$-\sqrt{\frac{4}{7}}$	

$D_2 \times D_2$

	W_4^1	W_3^4	W_3^3	W_2^4	W_2^3	W_2^2	W_1^4	W_1^3	W_1^2	W_1^1	W_0^4	W_0^3	W_0^2	W_0^1	W_0^0
$U_2^2 V_2^2$	1														
$U_2^2 V_1^2$		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$												
$U_2^1 V_2^2$		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$												
$U_2^2 V_0^2$				$\sqrt{\frac{3}{14}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{2}{7}}$									
$U_2^1 V_1^2$				$\sqrt{\frac{3}{14}}$	0	$-\sqrt{\frac{3}{7}}$									
$U_2^0 V_2^2$				$\sqrt{\frac{3}{14}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{2}{7}}$									
$U_2^2 V_{-1}^2$							$\sqrt{\frac{1}{14}}$	$\sqrt{\frac{3}{10}}$	$\sqrt{\frac{6}{14}}$	$\sqrt{\frac{2}{10}}$					
$U_2^1 V_0^2$							$\sqrt{\frac{6}{14}}$	$\sqrt{\frac{2}{10}}$	$-\sqrt{\frac{1}{14}}$	$-\sqrt{\frac{3}{10}}$					
$U_2^0 V_1^2$							$\sqrt{\frac{6}{14}}$	$-\sqrt{\frac{2}{10}}$	$\sqrt{\frac{1}{14}}$	$\sqrt{\frac{1}{10}}$					
$U_2^{-1} V_2^2$							$\sqrt{\frac{1}{14}}$	$-\sqrt{\frac{3}{10}}$	$\sqrt{\frac{6}{14}}$	$-\sqrt{\frac{2}{10}}$					
$U_2^2 V_{-2}^2$											$\sqrt{\frac{1}{70}}$	$\sqrt{\frac{1}{10}}$	$\sqrt{\frac{4}{14}}$	$\sqrt{\frac{4}{10}}$	$\sqrt{\frac{1}{5}}$
$U_2^1 V_{-1}^2$											$\sqrt{\frac{16}{70}}$	$\sqrt{\frac{4}{10}}$	$-\sqrt{\frac{1}{14}}$	$-\sqrt{\frac{1}{10}}$	$\sqrt{\frac{1}{5}}$
$U_2^0 V_0^2$											$\sqrt{\frac{36}{70}}$	0	$-\sqrt{\frac{4}{14}}$	0	$\sqrt{\frac{1}{5}}$
$U_2^{-1} V_1^2$											$\sqrt{\frac{16}{70}}$	$-\sqrt{\frac{4}{10}}$	$\sqrt{\frac{1}{14}}$	$\sqrt{\frac{1}{10}}$	$\sqrt{\frac{1}{5}}$
$U_2^{-2} V_2^2$											$\sqrt{\frac{1}{70}}$	$-\sqrt{\frac{1}{10}}$	$\sqrt{\frac{4}{14}}$	$-\sqrt{\frac{4}{10}}$	$\sqrt{\frac{1}{5}}$

Приложение К

ОБОЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ТРИДЦАТИ ДВУХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

Международные обозначения	Полные обозначения симметрии	Обозначения Шенфлиса
1	1	C_1
$\bar{1}$	$\bar{1}$	$S_2 (C_i)$
2	2	C_2
m	m	$C_{1h} (C_s)$
$2/m$	$\frac{2}{m}$	C_{2h}
$2 m m$	$2 m m$	C_{2v}
$2 2 2$	$2 2 2$	$D_2 (V)$
$m m m$	$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$D_{2h} (V_h)$
4	4	C_4
$\bar{4}$	$\bar{4}$	S_4
$4/m$	$\frac{4}{m}$	C_{4h}
$4 m m$	$4 m m$	C_{4v}
$\bar{4} 2 m$	$\bar{4} 2 m$	$D_{2d} (V_d)$
$4 2 2$	$4 2 2$	D_4
$4/m m m$	$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	D_{4h}
3	3	C_3
$\bar{3}$	$\bar{3}$	$S_6 (C_{3i})$
$3 m$	$3 m$	C_{3v}
$\bar{3} m$	$\bar{3} \frac{2}{m}$	D_{3d}
32	32	D_3
6	6	C_6
$\bar{6}$	$\bar{6}$	C_{3h}
$6/m$	$\frac{6}{m}$	C_{6h}
$6 m m$	$6 m m$	C_{6v}

Продолжение

Международные обозначения	Полные обозначения симметрии	Обозначения Шёнфлиса
$\bar{6} m 2$	$\bar{6} m 2$	D_{3h}
6 2 2	6 2 2	D_6
$6/m m m$	$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	D_{6h}
2 3	2 3	T
$m \bar{3}$	$\frac{2}{m} \bar{3}$	T_h
$\bar{4} 3 m$	$\bar{4} 3 m$	T_d
4 3 2	4 3 2	O
$m \bar{3} m$	$\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	O_h

ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

Для точечных групп используются международные обозначения, которые объяснены в § 16. Соответствующие обозначения Шёнфлиса приведены в приложении К.

Классы элементов групп обозначаются посредством указания одного типичного элемента для каждого класса. Для элементов используются более детализированные международные обозначения. Так, символ n используется для обозначения вращения на угол $360/n$ градусов, а n^r — вращения на $360r/n$ градусов. Направление оси вращения указывается нижним индексом, например x , y , z и d , причем последний означает ось, направленную под углом 45° по отношению к Ox и Oy . Символ m_z означает отражение в плоскости, перпендикулярной к оси z , а \bar{n} — несобственное вращение на $360^\circ/n$, т. е. собственное вращение на этот угол с последующей инверсией относительно начала координат. Таким образом, сама операция инверсии Π (3.11) обозначается как $\bar{1}$.

Для *неприводимых представлений* принята следующая система обозначений. A и B всегда означают одномерные представления, причем B используется, когда вращению на $360^\circ/n$ соответствует характер -1 . Буква E используется для двумерных, а T — для трехмерных представлений. Пара комплексно сопряженных одномерных представлений всегда объединяется скобками и рассматривается как двумерное представление E , поскольку в большинстве случаев такие представления ведут себя как одно двумерное представление вследствие симметрии, связанной с обращением времени (см. § 19 и 23). Если имеются два представления, у которых характеры m_z отличаются знаками, то они обозначаются одним и двумя штрихами соответственно. Индексы g и u (первые буквы немецких слов gerade и ungerade) соответствуют положительным и отрицательным характеристам инверсии Π (или $\bar{1}$ в принятых обозначениях). В тех случаях, когда возникает неоднозначность в выборе этих индексов, мы отдаем предпочтение индексам g и u перед штрихами и послед-

ним перед индексами 1, 2 и т. д. Мы следуем этой схеме обозначений на протяжении всего приложения хотя это и приводит иногда к незначительным расхождениям с обозначениями других авторов.

Некоторые точечные группы являются *прямым произведением* $\mathfrak{g} \times \bar{I}$ (см. § 15), где \mathfrak{g} — собственная точечная группа, а \bar{I} — инверсионная группа (E, Π). Таблицы их характеров можно легко получить следующим способом. Из каждого представления D группы \mathfrak{g} образуются два представления D_g и D_u группы $\mathfrak{g} \times \bar{I}$. У этих представлений характеры, соответствующие собственным вращениям R , совпадают с характерами D , а характеры, соответствующие несобственным вращениям ΠR , равны

$$\chi(\Pi R) = \begin{cases} \chi(R) & \text{для } D_g, \\ -\chi(R) & \text{для } D_u. \end{cases}$$

Классы находятся следующим образом. Предположим, что R_1, R_2, \dots образуют класс группы \mathfrak{g} . Тогда собственные вращения R_1, R_2, \dots также образуют класс и у группы $\mathfrak{g} \times \bar{I}$, а соответствующие несобственные вращения $\Pi R_1, \Pi R_2, \dots$ образуют другой класс. Таким образом, $\mathfrak{g} \times \bar{I}$ имеет вдвое больше классов, чем \mathfrak{g} ; это согласуется с тем, что $\mathfrak{g} \times \bar{I}$ имеет также вдвое больше представлений [см. соотношение (14.16)]. Описанный выше способ построения таблицы характеров группы $\mathfrak{g} \times \bar{I}$ вытекает как частный случай из теории, изложенной в § 15, или может быть оправдан апостериори, если заметить, что все характеры таблицы удовлетворяют требованиям ортогональности и другим соотношениям, которые приведены в § 14.

Таким образом, если дополнить приведенные ниже таблицы собственных групп \mathfrak{g} таблицами соответствующих групп $\mathfrak{g} \times \bar{I}$, то мы получим таблицы тридцати двух кристаллических групп. Характеры изоморфных групп (например, групп 2 и C_2, C_3) даны в виде одной таблицы. Для каждого представления приводится его базис. Он может быть образован либо компонентами вектора (x, y, z) , либо в общем случае из линейных комбинаций функций $\varphi_m^{(j)}$. Последние являются каноническим базисом неприводимого представления группы вращений $D^{(j)}$ и преобразуются с помощью матриц Вигнера [144] $D_{m'm}^{(j)}(\alpha\beta\gamma)$, т. е. по закону

$$R(\alpha, \beta, \gamma) \varphi_m^{(j)} = \sum_{m'=-j}^j D_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) \varphi_{m'}^{(j)},$$

где α, β, γ — углы Эйлера, описывающие поворот. При инверсии функции $\varphi_m^{(j)}$ остаются инвариантными, а при обращении времени преобразуются по закону

$$T\varphi_m^{(j)} = (-1)^{j-m}\varphi_{-m}^{(j)}.$$

Посредством S_x, S_y, S_z обозначены базисные функции, преобразующиеся как компоненты момента количества движения, т. е. псевдовекторный базис. Символ S означает инвариант относительно как собственных, так и несобственных вращений. Для всех неприводимых представлений изоморфных групп вводятся единые обозначения $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$. Обозначение типа $\varphi_{1/2}^{(j)} \times \Gamma_2$ или $\Gamma_6 \times \Gamma_2$ (например, для кубической группы $4\ 3\ 2$) указывает, что данная базисная функция преобразуется по произведению представлений $\Gamma_6 \times \Gamma_2$.

В таблице дана также характеристика каждого неприводимого представления по отношению к операции обращения времени. Принадлежность к случаям (а), (б) и (в) в (19.22) указывается символами 1а, 1б и 1в, когда $T^2 = 1$, и 2а, 2б и 2в, когда $T^2 = -1$.

После каждой таблицы характеров помещена „таблица умножения“ неприводимых представлений соответствующей группы. Прямое произведение неприводимых представлений, одно из которых расположено в левом столбце, а другое — в верхней строке таблицы, находится на пересечении соответствующих строки и столбца. Матрицы, осуществляющие разложение на неприводимые представления прямых произведений точечных групп, приведены в работе Костера и Статца. Для групп типа $\mathfrak{g} \times \bar{1}$, например C_{2h} или T_h , содержащих несобственные вращения, эти разложения не приводятся, ибо они сразу получаются из разложений для группы \mathfrak{g} . Базисы неприводимых представлений этих групп должны характеризоваться либо положительной, либо отрицательной четностью по отношению к инверсии. В первом случае представление снабжается знаком „+“, а во втором — знаком „-“. Тогда, если для собственной группы \mathfrak{g} мы имели

$$\Gamma_\alpha \times \Gamma_\beta = \Gamma_\delta,$$

то для группы $\mathfrak{g} \times \bar{1}$ будем иметь

$$\Gamma_\alpha^+ \times \Gamma_\beta^+ = \Gamma_\delta^+,$$

$$\Gamma_\alpha^\pm \times \Gamma_\beta^\mp = \Gamma_\delta^-.$$

Триклинные, моноклинные и орторомбические
точечные группы

Группа 1

Неприводимые представления	Обращение времени	E	Базисы
Γ_1	1a	1	—
Γ_2	2a	1	—

Γ_1	Γ_2
Γ_2	Γ_1

Группа $\bar{1}$

Неприводимые представления	$\bar{1}$	Обращение времени	E	$\bar{1}$	Базис
Γ_1^+	A_g	1a	1	1	$S_x; S_y; S_z$
Γ_1^-	A_u	1a	1	-1	$x; y; z$
Γ_2^+		2a	1	1	$\varphi_{-1/2}^{(1/2)}; \varphi_{1/2}^{(1/2)}$
Γ_2^-		2a	1	-1	$x\varphi_{\pm 1/2}^{(1/2)}$

Γ_1^+	Γ_1^-	Γ_2^+	Γ_2^-
Γ_1^-	Γ_1^+	Γ_2^-	Γ_2^+
Γ_2^+	Γ_2^-	Γ_1^+	Γ_1^-
Γ_2^-	Γ_2^+	Γ_1^-	Γ_1^+

Группы 2 и m

Неприводимые представления	2		Обращение времени	E		Базисы	
	m			E	2_z m_z	2	m
Γ_1	A	A'	1a	1	1	$z; S_z$	$S_z; x; y$
Γ_2	B	A''	1a	1	-1	$S_x; S_y;$ $x; y$	$z; S_y;$ S_x
Γ_3			2g	1	i	$\varphi_{1/2}^{(1/2)}$	$\varphi_{1/2}^{(1/2)}$
Γ_4			2g	1	$-i$	$\varphi_{-1/2}^{(1/2)}$	$\varphi_{-1/2}^{(1/2)}$

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
Γ_2	Γ_1	Γ_4	Γ_3
Γ_3	Γ_4	Γ_2	Γ_1
Γ_4	Γ_3	Γ_1	Γ_2

Группы 222 и $2mm$

Неприводимые представления	222		Обращение времени	E	2_z	2_y	2_x	Базисы	
	$2mm$			E	2_z	m_y	m_x	222	$2mm$
Γ_1	A	A_1	$1a$	1	1	1	1	S	z
Γ_2	B_2	B_1	$1a$	1	-1	1	-1	$S_y; y$	$x; S_y$
Γ_3	B_1	A_2	$1a$	1	1	-1	-1	$S_z; z$	$S_z; xy$
Γ_4	B_3	B_2	$1a$	1	-1	-1	1	$S_x; x$	$S_x; y$
Γ_5			$2B$	2	0	0	0	$\varphi_{1/2}^{(1/2)}, \varphi_{-1/2}^{(1/2)}$	$\varphi_{1/2}^{(1/2)}, \varphi_{-1/2}^{(1/2)}$

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Γ_2	Γ_1	Γ_4	Γ_3	Γ_5
Γ_3	Γ_4	Γ_1	Γ_2	Γ_1
Γ_4	Γ_3	Γ_2	Γ_1	Γ_5
Γ_5	Γ_5	Γ_1	Γ_5	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$

Группа mmm

$$mmm = 222 \times \bar{1}$$

Группа $2/m$

Неприводимые представления	$2/m$	Обращение времени	E	2_z	$\bar{1}$	m_z	Базисы
Γ_1^+	A_g	1a	1	1	1	1	S_z
Γ_2^+	B_g	1a	1	-1	1	-1	S_x, S_y
Γ_1^-	A_u	1a	1	1	-1	-1	z
Γ_2^-	B_u	1a	1	-1	-1	1	x, y
Γ_3^+		26	1	i	1	i	$\varphi_{1/2}^{(1/2)}$
Γ_4^+		26	1	$-i$	1	$-i$	$\varphi_{-1/2}^{(1/2)}$
Γ_3^-		26	1	i	-1	$-i$	$x\varphi_{1/2}^{(1/2)}$
Γ_4^-		26	1	$-i$	-1	i	$x\varphi_{-1/2}^{(1/2)}$

Γ_1^+	Γ_2^+	Γ_1^-	Γ_2^-	Γ_3^+	Γ_4^+	Γ_3^-	Γ_4^-
Γ_2^+	Γ_1^+	Γ_2^-	Γ_1^-	Γ_4^+	Γ_3^+	Γ_4^-	Γ_3^-
Γ_1^-	Γ_2^-	Γ_1^+	Γ_2^+	Γ_3^-	Γ_4^-	Γ_3^+	Γ_4^+
Γ_2^-	Γ_1^-	Γ_2^+	Γ_1^+	Γ_4^-	Γ_3^-	Γ_4^+	Γ_3^+
Γ_3^+	Γ_4^+	Γ_3^-	Γ_4^-	Γ_2^+	Γ_1^+	Γ_2^-	Γ_1^-
Γ_4^+	Γ_3^+	Γ_4^-	Γ_3^-	Γ_1^+	Γ_2^+	Γ_1^-	Γ_2^-
Γ_3^-	Γ_4^-	Γ_3^+	Γ_4^+	Γ_2^-	Γ_1^-	Γ_2^+	Γ_1^+
Γ_4^-	Γ_3^-	Γ_4^+	Γ_3^+	Γ_1^-	Γ_2^-	Γ_1^+	Γ_2^+

Тетрагональные точечные группы

Группы 4 и $\bar{4}$

Неприводимые представления	4	Обращение времени	Базисы			
			4_z	2_z	4_z^3	$\bar{4}$
E	4_z	2_z	4_z^3	$\bar{4}_z$	4	$\bar{4}$
E	$\bar{4}_z$	2	$\bar{4}_z$			
Γ_1	A	1a	1	1	1	S_z
Γ_2	B	1a	-1	1	-1	z
$\left\{ \begin{matrix} \Gamma_3 \\ \Gamma_4 \end{matrix} \right\}$	E	16	i	-1	-i	xy
		16	-i	-1	i	$-i(x+iy); -(S_x+iS_y); i(x+iy)$ $i(x-iy); (S_x-iS_y); -i(x-iy)$
$\left\{ \begin{matrix} \Gamma_5 \\ \Gamma_6 \end{matrix} \right\}$		26	ω	i	ω^3	$\varphi_{+1/2}^{(1/2)}$
$\left\{ \begin{matrix} \Gamma_7 \\ \Gamma_8 \end{matrix} \right\}$		26	$-\omega^3$	-i	$-\omega$	$\varphi_{-1/2}^{(1/2)}$
		26	$-\omega$	i	$-\omega^3$	$\varphi_{+3/2}^{(3/2)}$
		26	ω^3	-i	ω	$\varphi_{-3/2}^{(3/2)}$

$$\omega = \exp\left(i \frac{\pi}{4}\right)$$

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Γ_2	Γ_1	Γ_4	Γ_3	Γ_6	Γ_5	Γ_8	Γ_7
Γ_3	Γ_4	Γ_2	Γ_1	Γ_8	Γ_5	Γ_6	Γ_7
Γ_4	Γ_3	Γ_1	Γ_2	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_5
Γ_5	Γ_6	Γ_8	Γ_6	Γ_3	Γ_1	Γ_3	Γ_2
Γ_6	Γ_5	Γ_5	Γ_7	Γ_1	Γ_4	Γ_2	Γ_4
Γ_7	Γ_8	Γ_6	Γ_8	Γ_3	Γ_2	Γ_3	Γ_1
Γ_8	Γ_7	Γ_7	Γ_5	Γ_2	Γ_4	Γ_1	Γ_4

Группа $4/m$

$$4/m = 4 \times \bar{1}$$

Группы 422, 4m и $\bar{4}2m$

Неприводимые представления	422		4m	$\bar{4}2m$	Обращение врс мени	E	(2)4z	2z	(2)2x	(2)2y	(2)2z	(2)2d	(2)mg	Базисы		
	A ₁	A ₂												4m	$\bar{4}2m$	422
Γ_1	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	1a	1	1	1	1	1	1	1	1	S	S _i ; z	S
Γ_2	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	1a	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	z; S _z	S _z	S _z
Γ_3	B ₁	B ₁	B ₁	B ₁	1a	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	(x ² - y ²)	(x ² - y ²)	(x ² - y ²)
Γ_4	B ₂	B ₂	B ₂	B ₂	1a	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	xy	xy	xy, z
Γ_5	E	E	E	E	1a	2	0	-2	0	0	0	0	0	(S _x , S _y)	(S _x , S _y)	(S _x , S _y)
Γ_6					2в	2	$\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	0	($\varphi_{1/2}^{(1/2)}, \varphi_{-1/2}^{(1/2)}$)	($\varphi_{1/2}^{(1/2)}, \varphi_{-1/2}^{(1/2)}$)	($\varphi_{1/2}^{(1/2)}, \varphi_{-1/2}^{(1/2)}$)
Γ_7					2в	2	$-\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	0	$\Gamma_6 \times \Gamma_3$	$\Gamma_6 \times \Gamma_3$	$\Gamma_6 \times \Gamma_3$

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7
Γ_1	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7
Γ_2	Γ_2	Γ_1	Γ_4	Γ_5	Γ_5	Γ_6	Γ_7
Γ_3	Γ_3	Γ_4	Γ_1	Γ_2	Γ_5	Γ_7	Γ_6
Γ_4	Γ_4	Γ_5	Γ_2	Γ_1	Γ_4	Γ_7	Γ_6
Γ_5	Γ_5	Γ_5	Γ_5	Γ_4	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	$\Gamma_6 + \Gamma_7$	$\Gamma_6 + \Gamma_7$
Γ_6	Γ_6	Γ_6	Γ_7	Γ_7	$\Gamma_6 + \Gamma_7$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_5$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
Γ_7	Γ_7	Γ_7	Γ_6	Γ_6	$\Gamma_6 + \Gamma_7$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$

Тригональные и гексагональные точечные группы

Группа 3

Неприводимые представления	3	Обраще- ние времени	E			Базисы
			3	3'	3''	
Γ_1	A	1a	1	1	1	$S; z; S_z$
$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_2 \\ \Gamma_3 \end{array} \right.$	E	1b	1	ω^2	$-\omega$	$-i(x+iy); -(S_x+iS_y)$ $i(x-iy); (S_x-iS_y)$
		1c	1	$-\omega$	ω^2	
$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_4 \\ \Gamma_5 \end{array} \right.$		2b	1	ω	ω^2	$\varphi_{1/2}^{(1/2)}$
		2c	1	$-\omega^2$	$-\omega$	$\varphi_{-1/2}^{(1/2)}$
Γ_6		2a	1	-1	1	$\varphi_{3/2}^{(3/2)}, \varphi_{-3/2}^{(3/2)}$

$$\omega = \exp\left(i \frac{\pi}{3}\right)$$

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6
Γ_2	Γ_3	Γ_1	Γ_6	Γ_4	Γ_5
Γ_3	Γ_1	Γ_2	Γ_5	Γ_6	Γ_4
Γ_4	Γ_6	Γ_5	Γ_2	Γ_1	Γ_3
Γ_5	Γ_4	Γ_6	Γ_1	Γ_3	Γ_2
Γ_6	Γ_5	Γ_4	Γ_3	Γ_2	Γ_1

Группа $\bar{3}$

$$\bar{3} = 3 \times \bar{1}$$

Группы 32 и 3m

Неприводимые представления	32	3m	Обращение времени	E E	(2)3 (2)3	(3)2y (3)mx	Газисы	
							32	3m
Γ_1	A_1	A_1	1a	1	1	1	S	S
Γ_2	A_2	A_2	1a	1	1	-1	$S_z; z$	$S_z; z$
Γ_3	E	E	1a	2	-1	0	$(S_x - iS_y), -(S_x + iS_y)$	$(S_x - iS_y), -(S_x + iS_y)$
Γ_4			2B	2	1	0	$(\varphi_{+1/2}^{(1/2)}, \varphi_{-1/2}^{(1/2)})$	$(\varphi_{+1/2}^{(1/2)}, \varphi_{-1/2}^{(1/2)})$
Γ_5 } Γ_6			2B	1	-1	i	$i\varphi_{3/2}^{(3/2)} + \varphi_{-3/2}^{(3/2)}$	$i\varphi_{3/2}^{(3/2)} + \varphi_{-3/2}^{(3/2)}$
			2B	1	-1	-i	$\varphi_{3/2}^{(3/2)} + i\varphi_{-3/2}^{(3/2)}$	$\varphi_{3/2}^{(3/2)} + i\varphi_{-3/2}^{(3/2)}$

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6
Γ_2	Γ_1	Γ_3	Γ_4	Γ_6	Γ_5
Γ_3	Γ_3	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$	$\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$	Γ_4	Γ_4
Γ_4	Γ_4	$\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$	Γ_3	Γ_3
Γ_5	Γ_6	Γ_4	Γ_3	Γ_2	Γ_1
Γ_6	Γ_5	Γ_4	Γ_3	Γ_1	Γ_2

Группа $\bar{3}m$

$$\bar{3}m = 32 \times \bar{1}$$

Группы 6 и $\bar{6}$

Неприводимые представления	6	$\bar{6}$	Обращение времени	E						Базисы	
				6_2	3_2	2_2	3_2^2	3_2^2	6_2^5	6	$\bar{6}$
Γ_1	A	A'	1a	1	1	1	1	1	1	S	S
Γ_2	B	B'	1a	-1	-1	-1	1	-1	-1	z	z
$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_3 \\ \Gamma_4 \end{array} \right\}$	E ₁	E' ₁	16	ω^4	$-\omega^2$	1	ω^4	$-\omega^2$	$-\omega^2$	$\Gamma_6 \times \Gamma_2$	$\Gamma_6 \times \Gamma_2$
			16	$-\omega^2$	ω^4	1	$-\omega^2$	ω^4	ω^4	$\Gamma_5 \times \Gamma_2$	$\Gamma_5 \times \Gamma_2$
$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_5 \\ \Gamma_6 \end{array} \right\}$	E ₂	E' ₂	16	ω^2	ω^4	-1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	$-\omega^4$	$-\Gamma_x - i\Gamma_y$	$-\Gamma_x - i\Gamma_y$
			16	$-\omega^4$	$-\omega^2$	-1	ω^4	ω^4	ω^2	$+\Gamma_x - i\Gamma_y$	$+\Gamma_x - i\Gamma_y$
$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_7 \\ \Gamma_8 \end{array} \right\}$	26	26	26	ω	ω^2	ω^3	ω^4	ω^5	ω^5	$\varphi_{1/2}^{(1/2)}$	$\varphi_{1/2}^{(1/2)}$
			26	$-\omega^5$	$-\omega^4$	$-\omega^3$	$-\omega^2$	$-\omega$	$-\omega$	$\varphi_{-1/2}^{(1/2)}$	$\varphi_{-1/2}^{(1/2)}$
$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_9 \\ \Gamma_{10} \end{array} \right\}$	26	26	26	i	-1	-i	1	i	i	$\varphi_{3/2}^{(3/2)}$	$\varphi_{3/2}^{(3/2)}$
			26	-i	-1	i	1	-i	-i	$\varphi_{-3/2}^{(3/2)}$	$\varphi_{-3/2}^{(3/2)}$
$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_{11} \\ \Gamma_{12} \end{array} \right\}$	26	26	26	$-\omega$	ω^2	$-\omega^3$	ω^4	$-\omega^5$	$-\omega^5$	$\varphi_{5/2}^{(5/2)}$	$\varphi_{5/2}^{(5/2)}$
			26	ω^5	$-\omega^4$	ω^3	$-\omega^2$	ω	ω	$\varphi_{5/2}^{(5/2)}$	$\varphi_{5/2}^{(5/2)}$

$$\omega = \exp\left(i\frac{\pi}{6}\right).$$

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_9	Γ_{10}	Γ_{11}	Γ_{12}
Γ_2	Γ_1	Γ_6	Γ_5	Γ_4	Γ_3	Γ_8	Γ_7	Γ_{10}	Γ_9	Γ_{12}	Γ_{11}
Γ_3	Γ_6	Γ_4	Γ_1	Γ_2	Γ_5	Γ_{12}	Γ_9	Γ_{11}	Γ_7	Γ_8	Γ_{10}
Γ_4	Γ_5	Γ_1	Γ_3	Γ_6	Γ_2	Γ_{10}	Γ_{11}	Γ_8	Γ_{12}	Γ_9	Γ_7
Γ_5	Γ_4	Γ_2	Γ_6	Γ_3	Γ_2	Γ_9	Γ_7	Γ_{12}	Γ_8	Γ_{10}	Γ_{11}
Γ_6	Γ_3	Γ_5	Γ_2	Γ_2	Γ_4	Γ_8	Γ_{10}	Γ_7	Γ_{11}	Γ_{12}	Γ_9
Γ_7	Γ_8	Γ_{12}	Γ_{10}	Γ_9	Γ_8	Γ_5	Γ_2	Γ_8	Γ_6	Γ_4	Γ_2
Γ_8	Γ_7	Γ_9	Γ_{11}	Γ_7	Γ_{10}	Γ_2	Γ_6	Γ_5	Γ_4	Γ_2	Γ_3
Γ_9	Γ_{10}	Γ_{11}	Γ_8	Γ_{12}	Γ_7	Γ_3	Γ_5	Γ_2	Γ_1	Γ_6	Γ_4
Γ_{10}	Γ_9	Γ_7	Γ_{12}	Γ_8	Γ_{11}	Γ_6	Γ_4	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_5
Γ_{11}	Γ_{12}	Γ_8	Γ_9	Γ_{10}	Γ_{12}	Γ_4	Γ_2	Γ_6	Γ_3	Γ_5	Γ_1
Γ_{12}	Γ_{11}	Γ_{10}	Γ_7	Γ_{11}	Γ_9	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_1	Γ_6

Группа $6/m$
 $6/m = 6 \times \bar{1}$

Группы 622 , $6m2$ и $\bar{6}m2$

Неприводимые представления	622		6m2		Образование времени	622			Базисы				
	A_1	A_2	A_1	A_2		622	$6m2$	$6m2$	$6m2$	$6m2$	$6m2$	$\bar{6}m2$	
Γ_1	A_1	A_1	A_1	A_1	1a	E	2_z	$(2)3_z$	$(2)6_z$	$(3)2_y$	$(3)2_x$	S	S
Γ_2	A_2	A_2	A_2	A_2	1a	E	2_z	$(2)3_z$	$(2)6_z$	$(3)m_y$	$(3)m_x$	S_z	S_z
Γ_3	B_1	B_2	A_1''	A_1''	1a	E	m_z	$(2)3_z$	$(2)6_z$	$(3)2_y$	$(3)m_x$	—	—
Γ_4	B_2	B_1	A_2''	A_2''	1a	E	m_z	$(2)3_z$	$(2)6_z$	$(3)2_y$	$(3)m_x$	—	—
Γ_5	E_1	E_1	E''	E''	1a	2	2	-2	-1	1	0	$(S_x - iS_y)$, $-(S_x + iS_y)$	$(S_x - iS_y)$, $-(S_x + iS_y)$
Γ_6	E_2	E_2	E'	E'	1a	2	2	-1	-1	0	0	$\Gamma_5 \times \Gamma_3$	$\Gamma_5 \times \Gamma_3$
Γ_7					2B	2	0	1	$\sqrt{3}$	0	0	$\varphi_{1/2}^{(1/2)}$, $\varphi_{-1/2}^{(1/2)}$	$\varphi_{1/2}^{(1/2)}$, $\varphi_{-1/2}^{(1/2)}$
Γ_8					2B	2	0	1	$-\sqrt{3}$	0	0	$\Gamma_7 \times \Gamma_3$	$\Gamma_7 \times \Gamma_3$
Γ_9					2B	2	0	0	0	0	0	$\varphi_{3/2}^{(3/2)}$, $\varphi_{-3/2}^{(3/2)}$	$\varphi_{3/2}^{(3/2)}$, $\varphi_{-3/2}^{(3/2)}$

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_2	Γ_1	Γ_4	Γ_3	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_3	Γ_4	Γ_1	Γ_2	Γ_6	Γ_5	Γ_8	Γ_7	Γ_9
Γ_4	Γ_3	Γ_2	Γ_1	Γ_6	Γ_5	Γ_8	Γ_7	Γ_9
Γ_5	Γ_5	Γ_6	Γ_6	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_6$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_7 + \Gamma_9$	$\Gamma_8 + \Gamma_9$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$
Γ_6	Γ_6	Γ_5	Γ_5	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_6$	$\Gamma_8 + \Gamma_9$	$\Gamma_7 + \Gamma_9$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$
Γ_7	Γ_7	Γ_8	Γ_8	$\Gamma_7 + \Gamma_9$	$\Gamma_8 + \Gamma_9$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_5$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_6$	$\Gamma_5 + \Gamma_6$
Γ_8	Γ_8	Γ_7	Γ_7	$\Gamma_8 + \Gamma_9$	$\Gamma_7 + \Gamma_9$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_6$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_5$	$\Gamma_5 + \Gamma_6$
Γ_9	Γ_9	Γ_9	Γ_9	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_5 + \Gamma_6$	$\Gamma_5 + \Gamma_6$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$

Кубические точечные группы

Группа тетраэдра 23

Неприводимые представления	23	Обращения времени	E	(3) 2 _z	(4) 3	(4) 3 ²	Базисы
Γ ₁	A	1a	1	1	1	1	S; xyz
Γ ₂	E	16	1	1	ω	ω ²	$\frac{1}{\sqrt{2}}(u - v)$
Γ ₃		16	1	1	ω ²	ω	$\frac{1}{\sqrt{2}}(u + v)$
Γ ₄	T	1a	3	-1	0	0	S _x , S _y , S _z
Γ ₅		2в	2	0	1	1	$\varphi_{1/2}^{(1/2)}$, $\varphi_{-1/2}^{(1/2)}$
Γ ₆		26	2	0	ω	ω ²	$\psi_{1/2}^6$, $\psi_{-1/2}^6$
Γ ₇		26	2	0	ω ²	ω	$\psi_{1/2}^7$, $\psi_{-1/2}^7$

$$\omega = \exp\left(i \frac{2\pi}{3}\right),$$

$$u = 3z^2 - r^2, \quad v = \sqrt{3}(x^2 - y^2),$$

$$\psi_{1/2}^6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{-1/2}^{(1/2)} - i\varphi_{+3/2}^{(3/2)}), \quad \psi_{-1/2}^6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1/2}^{(1/2)} - i\varphi_{-3/2}^{(3/2)}),$$

$$\psi_{-1/2}^7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1/2}^{(1/2)} + i\varphi_{-3/2}^{(3/2)}), \quad \psi_{1/2}^7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{-1/2}^{(1/2)} + i\varphi_{+3/2}^{(3/2)}).$$

Γ ₁	Γ ₂	Γ ₃	Γ ₄	Γ ₅	Γ ₆	Γ ₇
Γ ₂	Γ ₃	Γ ₁	Γ ₄	Γ ₆	Γ ₇	Γ ₅
Γ ₃	Γ ₁	Γ ₂	Γ ₄	Γ ₇	Γ ₅	Γ ₆
Γ ₄	Γ ₄	Γ ₄	2Γ ₄ + Γ ₁ + Γ ₂ + Γ ₃	Γ ₅ + Γ ₆ + Γ ₇	Γ ₅ + Γ ₆ + Γ ₇	Γ ₅ + Γ ₆ + Γ ₇
Γ ₅	Γ ₆	Γ ₇	Γ ₅ + Γ ₆ + Γ ₇	Γ ₁ + Γ ₄	Γ ₂ + Γ ₄	Γ ₃ + Γ ₄
Γ ₆	Γ ₇	Γ ₅	Γ ₅ + Γ ₆ + Γ ₇	Γ ₂ + Γ ₄	Γ ₃ + Γ ₄	Γ ₁ + Γ ₄
Γ ₇	Γ ₅	Γ ₆	Γ ₅ + Γ ₆ + Γ ₇	Γ ₃ + Γ ₄	Γ ₁ + Γ ₄	Γ ₂ + Γ ₄

Группа $m\bar{3}$
 $m\bar{3} = 23 \times \bar{1}$

Группы 432 и $\bar{4}3m$

Неприводимые представления	4 3 2	$\bar{4} 3 m$	Обращение вращений	E				Базисы	
				(8) 3	(3) 2 _z	(6) 2 _d	(6) 4 _z	4 3 2	$\bar{4} 3 m$
Γ_1	A_1	A_1	1a	1	1	1	1	S	S
Γ_2	A_2	A_2	1a	1	1	-1	-1	xyz	—
Γ_3	E	E	1a	2	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2)$, $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$	$(2z^2 - x^2 - y^2)$, $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$
Γ_4	T_1	T_1	1a	3	0	-1	-1	S_x, S_y, S_z	S_x, S_y, S_z
Γ_5	T_2	T_2	1a	3	0	-1	-1	yz, xz, xy	yz, xz, xy
Γ_6			2B	2	1	0	0	$\varphi_{1/2}^{(1/2)}, \varphi_{-1/2}^{(1/2)}$	$\varphi_{1/2}^{(1/2)}, \varphi_{-1/2}^{(1/2)}$
Γ_7			2B	2	1	0	0	$\Gamma_6 \times \Gamma_2$	$\Gamma_6 \times \Gamma_2$
Γ_8			2B	4	-1	0	0	$\varphi_{3/2}^{(3/2)}, \varphi_{1/2}^{(3/2)}, \varphi_{-1/2}^{(3/2)}, \varphi_{-3/2}^{(3/2)}$	$\varphi_{3/2}^{(3/2)}, \varphi_{1/2}^{(3/2)}, \varphi_{-1/2}^{(3/2)}, \varphi_{-3/2}^{(3/2)}$

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Γ_2	Γ_1	Γ_3	Γ_5	Γ_4	Γ_7	Γ_6	Γ_8
Γ_3	Γ_3	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	Γ_8	Γ_8	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$
Γ_4	Γ_5	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_6 + \Gamma_8$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$
Γ_5	Γ_4	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$
Γ_6	Γ_7	Γ_8	$\Gamma_6 + \Gamma_8$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_1 + \Gamma_4$	$\Gamma_2 + \Gamma_5$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
Γ_7	Γ_6	Γ_8	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_8$	$\Gamma_2 + \Gamma_5$	$\Gamma_1 + \Gamma_4$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
Γ_8	Γ_8	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5$

Группа $m\bar{3}m$
 $m\bar{3}m = 432 \times \bar{1}$.

Приложение М

**ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ ГРУППЫ АКСИАЛЬНЫХ ВРАЩЕНИЙ
И ПРОИЗВОДНЫХ ОТ НЕЕ ГРУПП**

Обозначения, насколько это возможно, соответствуют принятым в приложении Л. Согласно Шёнфлису, группы ∞m и $\infty/m m$ обозначаются символами $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$.

∞	E	$R(\varphi, z)$	
A	1	1	$z; z^2; x^2 + y^2; I_z$
E_1	1	$\exp(i\varphi)$	$\left\{ \begin{array}{l} x, y; xz, yz; \\ I_x, I_y \end{array} \right.$
	1	$\exp(-i\varphi)$	
E_2	1	$\exp(i2\varphi)$	$\left\{ \begin{array}{l} x^2 - y^2, xy \end{array} \right.$
	1	$\exp(-i2\varphi)$	
.....	
E_m	1	$\exp(im\varphi)$	
	1	$\exp(-im\varphi)$	

m	E	$R(\varphi, z)$	m_x	
$A_1 = \Sigma^+$	1	1	1	$z; z^2; x^2 + y^2$
$A_2 = \Sigma^-$	1	1	-1	I_z
$E_1 = \Pi$	2	$2 \cos \varphi$	0	$x, y; xz, yz; I_x, I_y$
$E_2 = \Delta$	2	$2 \cos 2\varphi$	0	$x^2 - y^2, xy$
.....	
E_m	2	$2 \cos m\varphi$	0	

∞/m	E	$R(\varphi, z)$	2_x	$\bar{1}$	$\bar{1}R(\varphi, z)$	m_x	
$A_{1g} = \Sigma_g^+$	1	1	1	1	1	1	$z^2; x^2 + y^2$
$A_{1u} = \Sigma_u^-$	1	1	1	-1	-1	-1	
$A_{2g} = \Sigma_g^-$	1	1	-1	1	1	-1	I_z
$A_{2u} = \Sigma_u^+$	1	1	-1	-1	-1	1	z
$E_{1g} = \Pi_g$	2	$2 \cos \varphi$	0	2	$2 \cos \varphi$	0	$xz, yz, I_x; I_y$
$E_{1u} = \Pi_u$	2	$2 \cos \varphi$	0	-2	$-2 \cos \varphi$	0	x, y
$E_{2g} = \Delta_g$	2	$2 \cos 2\varphi$	0	2	$2 \cos 2\varphi$	0	$x^2 - y^2, xy$
$E_{2u} = \Delta_u$	2	$2 \cos 2\varphi$	0	-2	$-2 \cos 2\varphi$	0	
.....
E_{mg}	2	$2 \cos m\varphi$	0	2	$2 \cos m\varphi$	0	
E_{mu}	2	$2 \cos m\varphi$	0	-2	$-2 \cos m\varphi$	0	

$$\frac{\infty}{m} = \infty \times \bar{1},$$

Группа $\infty 2$ изоморфна группе ∞m .

КНИГИ И ОБЗОРЫ ПО ТЕОРИИ ГРУПП

Применение теории групп в квантовой механике

Б. Л. Ван-дер-Варден. *Метод теории групп в квантовой механике* [140]. После обзора соответствующих сведений из квантовой механики (см. гл. I) в гл. II на 32 страницах развивается вся необходимая теория векторных пространств и представлений групп. Все изложение является предельно кратким, ясным и изящным и в то же время не более общим и абстрактным, чем это требуется для рассматриваемых целей. Стиль очень сжатый, что может затруднить при первом чтении понимание отдельных мест. Рассматриваются свойства характеров групп, которые, однако, не используются. В следующих главах дается вывод неприводимых представлений группы вращений и группы Лоренца, которые затем применяются к теории атомных спектров. Последняя глава посвящена приложениям к двухатомной молекуле.

Е. Вигнер. *Теория групп и ее приложение в квантовой механической теории атомных спектров* [144]. Хотя книга очень близка по теме к предыдущей, она несколько отличается по изложению. Теория представлений рассматривается с точки зрения характеров групп даже в случае непрерывных групп. При рассмотрении группы вращений это приводит к значительно большему числу алгебраических преобразований. Принцип Паули принимается во внимание только после подробного рассмотрения представлений группы перестановок (см. § 28). В целом книга является ценным источником информации о детальных преобразованиях групп вращений и перестановок, однако, как следствие, это часто приводит к тому, что за деревьями не видно леса; поэтому автор считает, что эта книга не очень подходит в качестве первого общего введения в предмет теории групп в квантовой механике. Недавно опубликован в исправленной и расширенной редакции английский перевод (E. P. Wigner, *Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, New York and London, 1959). Добавлены три новые главы: о коэффициентах Рака; о симметрии относительно отражения времени; о физической интерпретации и классических пределах коэффициентов Вигнера и Рака.

Г. Вейль. *Теория групп и квантовая механика* [143]. Эта книга читается со значительно большим трудом, чем две предыдущие. Однако, овладев книгой, многие почувствуют, что они достигли более глубокого и более удовлетворительного понимания предмета

в целом, так как вся структура квантовой теории в этой книге рассматривается с теоретико-групповой точки зрения. Что касается специальных приложений, то группа вращения, группа Лоренца и группа перестановок подробно рассматриваются и применяются к атомным спектрам и к релятивистской теории электронов и фотонов Дирака.

Г. Эйринг, Д. Уолтер и Д. Кимбалл. *Квантовая химия* [44]. С современной точки зрения важность этой книги заключается в том, что она является первым и наиболее известным стандартным учебным пособием, в котором авторы осмелились предположить, что элементарная теория групп является или должна быть частью научного багажа современных студентов, так же как способность написать уравнение Шредингера. Элементы теории групп даются в одной из глав в середине книги в очень сжатом виде с точки зрения получения некоторых полезных алгебраических соотношений для характеров групп. Эти соотношения в дальнейшем используются для расчета уровней энергии и колебаний молекул. Более общему теоретико-групповому подходу к вырождению и правилам отбора не уделяется внимания.

Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. *Квантовая механика* [87]. Эта книга по квантовой механике содержит также очень ясно написанную главу, посвященную теории симметрии.

К. Эккарт. *Применение теории групп к квантовой динамике одноатомных систем* [39]. В этой обзорной статье объемом в 75 стр. развивается теория и даются простейшие и наиболее важные приложения к атомным спектрам.

Г. Маргенау и Г. Морфи. *Математическая физика и химия* [92]. В книге имеется глава по теории групп, которая содержит некоторую полезную информацию о группах и их неприводимых представлениях. Рассмотрение ее приложений к квантовой механике является столь кратким, что не может значительно помочь читателю.

С. Багавантам и Т. Венкатарайуду. *Теория групп и ее применение к физическим проблемам* [9]. Книга содержит введение в теорию групп и ее использование в физике, включая квантовую механику. Главное рассматриваемое приложение теории групп — теория колебаний молекул и твердого тела. Рассмотрение твердого тела в ряде мест является некорректным (по крайней мере так кажется автору настоящей книги).

Математическая теория представлений групп

А. Шпайзер. *Теория групп конечного порядка* [133]. С точки зрения изучающих квантовую механику важность этой книги связана в основном с рассмотрением в ней представлений групп, которое отличается от рассмотрения в книге Ван-дер-Вардена [140] и пред-

ставляет собой элементарное, но систематическое и строгое изложение основ теории. Главное внимание уделено конечным группам, характерам групп и их соотношениям ортогональности, так что рассмотрение особенно полезно тем, кто имеет в виду приложение к молекулярным проблемам. Заслуживает также внимания гл. 6 с ее прекрасными иллюстрациями двумерных пространственных групп.

Г. Биркгоф и С. Маклейн. *Обзор современной алгебры* [11]. Главы с 6 по 9 этого стандартного учебника содержат вводный обзор алгебры групп, векторных пространств, матриц и линейных преобразований. Хотя в книгу включены не все аспекты, нужные для применений в квантовой механике, это изложение особенно заслуживает внимание благодаря своему простому стилю и многочисленным примерам, которые поясняют смысл различных терминов, по мере того как они вводятся.

В. Ледерман. *Введение в теорию конечных групп* [88]. Книга дает хорошее введение в теорию групп, однако в ней не упоминается о представлениях групп.

Ф. Д. Мурнаган. *Теория представлений групп* [98]. Довольно подробно излагается теория представлений групп, в особенности групп перестановок, вращений, группы Лоренца и кристаллографических точечных групп.

Г. Борнер. *Представление групп с учетом требований современной физики* [15]. Излагается математическая теория представлений группы перестановок и непрерывных групп несингулярных линейных преобразований в n -мерном пространстве (включая унитарные преобразования, вращения, группу Лоренца, но не простейшие группы).

Литература

- Abraham A., Horowitz J., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc., **A230**, 169 (1955).
- Abraham A., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc., **A205**, 135 (1951).
- Abraham A., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc., **A206**, 173 (1951).
- Ajzenberg F., Lauritson T., Rev. Mod. Phys., **27**, 77 (1955).
- Baker G. A., Phys. Rev., **103**, 1119 (1956).
- Bell D., Rev. Mod. Phys., **26**, 311 (1954).
- Bethe H. A., Ann. d. Phys., **3**, 133 (1929).
- Bethe H. A., Morrison P., Elementary Nuclear Theory, 2nd ed., New York, 1956 (см. перевод: Г. Бете и Ф. Моррисон, Элементарная теория ядра, ИЛ, 1959).
- Bhagavantam S., Venkatarayudu T., Theory of Groups and its Application to Physical Problems, Waltar 1951 (см. перевод: С. Багавантам, Т. Венкатарайуду, Теория групп и ее применение к физическим проблемам, ИЛ, 1959).
- Biedenharn L. C., Blatt J. M., Rose E. M., Rev. Mod. Phys., **24**, 249 (1952).
- Birkhoff G., Mac Lane S., A Survey of Modern Algebra, New York, 1941.
- Blatt J. M., Weisskopf V. F., Theoretical Nuclear Physics, New York, 1952 (см. перевод: Дж. Блатт, В. Вайскопф, Теоретическая ядерная физика, ИЛ, 1954).
- Bleaney B., Stevens K. W. H., Rep. Progr. Phys., **16**, 108 (1953).
- Bodi L. J., Curtiss C. F., Journ. Chem. Phys., **25**, 1117 (1956).
- Boerner H., Darstellungen von Gruppen mit Berücksichtigung der Bedürfnisse der Modernen Physik, Berlin, 1955.
- Born M., Moderne Physik (Atomic Physics), New York, 1933.
- Born M., Oppenheimer E., Ann. d. Phys., **84**, 457 (1927).
- Bouckaert L. P., Smoluchowski R., Wigner E. P., Phys. Rev., **50**, 58 (1936).
- Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys., **18**, 304 (1955).
- Boys S. F., Cook G. B., Reeves C. M., Shavitt I., Nature, **178**, 1207 (1956).
- Brinkman H. C., Applications of Spinor Invariants in Atomic Physics, Amsterdam, 1956 (см. перевод: Г. Бринкман, Применение спинорных инвариантов в атомной физике, ИЛ, 1959).
- Buerger M. J., X-ray Crystallography, New York, 1942 (см. перевод: М. Бюргер, Рентгеновская кристаллография, ИЛ, 1948).
- Buerger M. J., Elementary Crystallography, New York, 1956.
- Cady W. G., Piezoelectricity, New York, 1947 (см. перевод: У. Кэди, Пьезоэлектричество, ИЛ, 1949).
- Callaway J., Phys. Rev., **103**, 1219 (1957).
- Case K. M., Phys. Rev., **107**, 307 (1957).
- Casimir H. B. G., Rotations of a Rigid Body in Quantum Mechanics, Groningen, 1931.

28. Casimir H. B. G., On the Interaction Between Atomic Nuclei and Electrons, Teylers Tweede Genootschap, 1936
29. Cohen E. R., Thesis, California Institute of Technology, 1949.
30. Cohen N. H. (to be published).
31. Condon E. U., Shortley G. H., The Theory of Atomic Spectra, Cambridge, 1951 (см. перевод: Е. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949).
32. Coulson C. A., Valence, Oxford, 1952.
33. Coulson C. A., Fisher I., Phil. Mag., **40**, 386 (1949).
34. Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., **A191**, 39 (1947), **A192**, 16 (1948).
35. Dirac P. A. M., Proc. Roy. Soc., **A114**, 710 (1927).
36. Dirac P. A. M., The Principles of Quantum Mechanics, 4th ed., Oxford, 1958 (см. перевод: П. А. М. Дирак, Принципы квантовой механики, М., 1960).
37. Dresselhaus G., Phys. Rev., **100**, 580 (1955).
38. Durell C. V., Robson A., Advanced Algebra, Vol. 2, London, 1937.
39. Eckart C., Rev. Mod. Phys., **2**, 304 (1930).
40. Edwards A. R., Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton, 1957.
41. Eisenbud L., Wigner E. P., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., **27**, 281 (1941).
42. Elliott R. J., Phys. Rev., **96**, 266, 280 (1954).
43. Elliott R. J., Stevens K. W. H., Proc. Roy. Soc., **A215**, 437 (1952).
44. Eyring H., Walter J., Kimball G. E., Quantum Chemistry, New York, 1944 (см. перевод: Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, 1948).
45. Falkoff D. L., Colladay G. S., Sells R. E., Canad. Journ. Phys., **30**, 253 (1952).
46. Фок В. А., Zs. f. Phys., **98**, 145 (1935).
47. Frobenius G., Schur I., Sitz. Berichte Preuss. Akad. Wiss., 186 (1906).
48. Fumi F. G., Nuovo Cimento, **9**, 739 (1952).
49. Fumi F. G., Acta Cryst., **5**, 44 (1952).
50. Fumi F. G., Acta Cryst., **5**, 691 (1952).
51. Gell-Mann M., Telegdi V. L., Phys. Rev., **91**, 169 (1953).
52. Gell-Mann M., Watson K. M., Annual Rev. Nucl. Sci., **4**, 219 (1954).
53. Goldstein H., Classical Mechanics, Cambridge, Mass, 1951 (см. перевод: Г. Гольдстейн, Классическая механика, М., 1957).
54. Gross E. F., Nuovo Cimento, Suppl., **3**, 672 (1956).
55. Hall G. G., Phil. Mag., **43**, 338 (1952).
56. Harish-Chandra, Proc. Roy. Soc., **A189**, 372 (1947).
57. Hartree D. R., The Calculation of Atomic Structure, New York, 1957 (см. перевод: Д. Хартри, Расчеты атомных структур, ИЛ, 1960).
58. Heaгmon R. F. S., Adv. Phys., **5**, 323 (1956).
59. Heine V., Phys. Rev., **107**, 620 (1957).
60. Heine V., Proc. Roy. Soc., **A240**, 361 (1957).
61. Heine V., Phys. Rev., **107**, 1002 (1957).
62. Heine V., Nature, **181**, 525 (1958).
63. Heisenberg W., Zs. f. Phys., **39**, 499 (1926).
64. Heisenberg W., The Physical Principles of Quantum Theory, Chicago, 1930 (см. перевод: В. Гайзенберг, Физические принципы квантовой теории, Л.—М., 1932).

65. Henley E. M., Ruderman M. A., Steinberger J., *Annual Rev. Nucl. Sci.*, **3**, 1 (1953).
66. Herman F., *Rev. Mod. Phys.*, **30**, 102 (1958).
67. Herring C., *Phys. Rev.*, **52**, 361 (1937).
68. Herring C., *Phys. Rev.*, **52**, 365 (1937).
69. Herring C., *Phys. Rev.*, **57**, 1169 (1940).
70. Herring C., *Journ. Franklin Inst.*, **233**, 525 (1942).
71. Herring C., *Phys. Rev.*, **95**, 954 (1954).
72. Herzberg G., *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. New York, 1945 (см. перевод: Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, 1949).
73. Houston W. V., *Rev. Mod. Phys.*, **20**, 161 (1948).
74. Hund F., *Zs f. Phys.*, **99**, 119 (1936).
75. Jackson J. D., Treiman S. B., Wyld H. W., *Phys. Rev.*, **106**, 517 (1957).
76. Jahn H. A., *Proc. Roy. Soc.*, **A164**, 117 (1938).
77. Jahn H. A., Teller E., *Proc. Roy. Soc.*, **A161**, 220 (1937).
78. Jauch J. M., Rohrlich F., *The Theory of Photons and Electrons*, Cambridge, Mass., 1955.
79. Johnston D. F., *Proc. Roy. Soc.*, **A243**, 546 (1958).
80. Jones G. A., Wilkinson D. H., *Phys. Rev.*, **90**, 722 (1953).
81. Kane E. O., *Journ. Phys. Chem. Solids*, **1**, 82, 249 (1956).
82. Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, 2nd ed., New York, 1956 (см. перевод: Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., 1957).
83. Klein M. J., *Am. Journ. Phys.*, **20**, 65 (1952).
84. Копферман Н., *Kernmomente*, Leipzig, 1940 (см. перевод: Г. Копферман, Ядерные моменты, ИЛ, 1960).
85. Koster G. F., *Solid State Physics*, **5**, 174, 1957.
86. Kramers H. A., *Proc. Amsterdam Acad.*, **33**, 959 (1930).
87. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., *Квантовая механика*, ч. I, М.—Л., 1948.
88. Lederman W., *Introduction to the Theory of Finite Groups*, 2nd ed., Edinburgh, 1953.
89. Lee T. D., Yang C. N., *Phys. Rev.*, **104**, 256 (1956); Wu C. S., Ambler E. et al., *Phys. Rev.*, **105**, 1413 (1957).
90. Littlewood D. E., *The Theory of Group Characters*, Oxford, 1940.
91. Malm R., Inglis D. R., *Phys. Rev.*, **95**, 993 (1954).
92. Margenau H., Murphy G. M., *The Mathematics of Physics and Chemistry*, New York, 1943.
93. Melvin M. A., Swamy N. V. V. J., *Phys. Rev.*, **107**, 186 (1957).
94. Menzies A. C., *Rep. Progr. Phys.*, **16**, 83 (1953).
95. Milne E. A., *Vectorial Mechanics*, London, 1948.
96. Mott N. F., Jones H., *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, 1936.
97. Mott N. F., Stevens K. W. H., *Phil. Mag.*, **2**, 1364 (1957).
98. Murnaghan F. D., *Theory of Group Representations*, Baltimore, 1938 (см. перевод: Ф. Д. Мурнаган, Теория представлений групп, ИЛ, 1950).
99. Nierenberg W. A., *Annual Rev. Nucl. Sci.*, **7** (1957).
100. Nozieres P., *Phys. Rev.*, **109**, 1510 (1958).
101. Olson R., Rodrigues S., *Phys. Rev.*, **108**, 1212 (1957).
102. Ono K., Koide S., Sekiyama H., Abe H., *Phys. Rev.*, **96**, 38 (1954).
103. Orzechowski W., *Physica*, **7**, 552 (1940).
104. Overhauser A. W., *Phys. Rev.*, **101**, 1702 (1956).

105. Pauli W., *Rev. Mod. Phys.*, **13**, 221 (1941) (см. перевод: В. Паули, Релятивистская теория элементарных частиц, ИЛ, 1947).
106. Pauli W., *Niels Bohr and the Development of Physics*, London, 1955, p. 31 (см. перевод в сборнике: Нильс Бор и развитие физики, ИЛ, 1958).
107. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, 1939 (см. перевод: Л. Паулинг, Природа химической связи, М.—Л., 1947).
108. Pauling L., Goudsmit S., *The Structure of Line Spectra*, New York, 1930.
109. Peierls R. E., *Quantum Theory of Solids*, Oxford, 1955. (см. перевод: Р. Пайерлс, Квантовая теория твердого тела, ИЛ, 1956).
110. Phillips F. C., *An Introduction to Crystallography*, London, 1946.
111. Placzek G., in *Marx Handbuch der Radiologie*, 2nd ed. vol. 6, part 2, p. 209 (см. перевод: Г. Плачек, Релеевское рассеяние и раман-эффект, Харьков — Киев, 1935).
112. Pratt G. W., *Phys. Rev.*, **88**, 1217 (1952).
113. Pratt G. W., *Phys. Rev.*, **102**, 1303 (1956).
114. Pryce M. H. L., *Proc. Phys. Soc.*, **A63**, 25 (1950).
115. Radau G., *Nuovo Cimento*, **14**, 322 (1937); *Phys. Rev.*, **62**, 438 (1942).
116. Radicati L. A., *Proc. Phys. Soc.*, **A66**, 139 (1953).
117. Ramsey N. F., *Nuclear Moments*, or in *Experimental Nuclear Physics* (Segre ed.), vol. I, New York, 1953 [см. перевод в книге: Экспериментальная ядерная физика (под ред. Э. Серге), т. I, ИЛ, 1955].
118. Roothan C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69, 1951.
119. Rose M. E., *Elementary Theory of Angular Momentum*, New York, 1957.
120. Rosenthal J., Murphy G. M., *Rev. Mod. Phys.*, **8**, 317 (1936).
121. Sachs R. G., *Nuclear Theory*, Cambridge, Mass., 1953.
122. Schiff L. I., *Quantum Mechanics*, 2nd ed., New York, 1955 (см. перевод: Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, 1957).
123. Schwartz C., *Phys. Rev.*, **97**, 380 (1955).
124. Schwinger J., *On Angular Momentum*, NYO-3071, U. S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, 1952.
125. Seitz F., *Zs. f. Krist.*, **88**, 433 (1934); **90**, 289 (1935); **91**, 336 (1935); **94**, 100 (1936).
126. Seitz F., *Annals of Math.*, **37**, 17 (1936).
127. Seitz F., *The Modern Theory of Solids*, New York, 1940 (см. перевод: Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, М.—Л., 1949).
128. Siegbahn K. (ed.), *Beta and Gamma Ray Spectroscopy*, Amsterdam, 1955 (см. перевод: Бета- и гамма-спектроскопия, М., 1959).
129. Simon A., *Numerical Table of the Clebsch-Gordan Coefficients*, ORNL-1718, U. S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, 1954 (см. перевод в сборнике: Деформация атомных ядер, ИЛ, 1959).
130. Slater J. C., *Phys. Rev.*, **34**, 1293 (1929).
131. Slater J. C., *Introduction to Chemical Physics*, New York, 1939.
132. Slater J. C., *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951).
133. Speiser A., *Die Theorie der Gruppen von Endlicher Ordnung*, 3rd ed., Berlin, 1937.
134. Sponer H., Teller E., *Rev. Mod. Phys.*, **13**, 76 (1941).
135. Stephen M. J., *Proc. Phys. Soc.*, **71**, 485 (1958).
136. Stevens K. W., *Proc. Phys. Soc.*, **A65**, 209 (1952).
137. Stratton J. A., *Electromagnetic Theory*, New York, 1941 (см. перевод: Дж. А. Стреттон, Теория электромагнетизма, М., 1948).
138. Thomas L. H., *Nature*, **117**, 514 (1926).
139. Uhlenbeck G. E., Goudsmit S., *Naturwiss.*, **13**, 953 (1925); *Nature*, **117**, 264 (1926).

140. Van der Waerden B. L., Die Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik, Berlin, 1932 (см. перевод: Ван-дер-Варден Б. Л., Метод теории групп в квантовой механике, Харьков, 1938).
141. Von der Lage F. C., Bethe H. A., Phys. Rev., 71, 612 (1947).
142. Watanabe S., Phys. Rev., 84, 1008 (1951).
143. Weyl H., Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2nd ed., 1931.
144. Wigner E., Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren, Braunschweig, 1931 (Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra, New York and London, 1959 (см. перевод: Е. Вигнер, Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров, ИЛ, 1961)).
145. Wigner E. P., Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., 31, 546 (1932).
146. Wigner E., Annals of Math., 40, 149 (1939).
147. Wigner E. P., On the Matrices which Reduce the Kronecker Products of Representations of Simply Reducible Groups, New York, 1952.
148. Wilson E. G., Decius J. C., Cross P. C., Molecular Vibrations, New York, 1955.
149. Yang C. N., Tiomno J., Phys. Rev., 79, 495 (1950).
150. Zachariasen W. H., The Theory of X-ray Diffraction in Crystals, New York, 1945.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА¹⁾

151. Любарский Г. Я., Теория групп и ее применение в физике, М., 1957 (§ 5, 14, 20).
152. Смирнов В. И., Курс высшей математики, т. 3, ч. 1 (1954) (§ 5).
153. Гельфанд И. М., Минлос Р. А., Шапиро З. Я., Представления группы вращений и группы Лоренца, М., 1958 (§ 8).
154. Жданов Г. С., Основы рентгеноструктурного анализа, М.—Л., 1940 (§ 15).
155. Шубников А. В., Флинт Е. Е., Бокий Г. Б., Основы кристаллографии, М.—Л., 1940 (§ 15).
156. Альтшулер С. А., Козырев Б. М., Электронный парамагнитный резонанс, М., 1961 (§ 18).
157. Fano U., Racah G., Irreducible tensorial sets, New York, 1959 (§ 20, 30).
158. Юцик А. П., Левинсон И. Б., Ванагас В. В., Математический аппарат теории момента количества движения, Вильнюс, 1960 (§ 20).
159. Таунс Ч., Шавлов А., Радиоспектроскопия, ИЛ, 1959 (§ 21).
160. Волькенштейн М. В., Молекулярная оптика, М.—Л., 1951 (§ 21).
161. Пайерлс Р., Квантовая теория твердого тела, ИЛ, 1957 (§ 25).
162. Бейман Б. Ф., Лекции по применению теорий групп в ядерной спектроскопии, М., 1961 (§ 29).
163. Балди А. М., Гольданский В. Н., Розенталь И. Л., Кинематика ядерных реакций, М., 1959 (§ 30).
164. Давыдов А. С., Теория атомного ядра, М., 1958 (§ 29, 30).
165. Бете Г., Гофман Ф., Мезоны и поля, том II, ИЛ, 1957 (§ 29, 30).
166. Ландау Л. Д., Смородинский Я. А., Лекции по теории атомного ядра, М., 1955 (§ 29, 30).
167. Фок В. А., Начала квантовой механики, ч. III, Л., 1932 (§ 32).
168. Боголюбов Н. Н., Ширков Д. В., Введение в теорию квантованных полей, М., 1957 (§ 32).

¹⁾ В скобках указано, к каким параграфам настоящей книги относится данная работа.

169. Ахиезер А. И., Берестецкий В. Б., Квантовая электродинамика, М., 1959, гл. II (§ 32, 34).
170. Feutmann R., Gell-Mann M., Phys. Rev., **109**, 193 (1958) [см. перевод в сборнике «Проблемы современной физики», вып. 4, 1958] (§ 33).
171. Sudarshan E. C. G., Marshak R. E., Proc. Intern. Conf. on Mesons and Recently Discovered Particles Padoua — Venesia, 1957 [см. перевод в сборнике «Проблемы современной физики», вып. 2, 3, 1959] (§ 33).
172. Ландау Л. Д., ЖЭТФ, **32**, 407, 1957 (§ 33).
173. Salam A., Nuovo Cimento, **5**, 299, 1957 (§ 33).
174. Lee T. D., Yang C. N., Phys. Rev., **105**, 1671 (1957) (§ 33).
175. Смородинский Я. А., Современное состояние β -распада, УФН, **67**, 43 (1959) (§ 33).
176. Фадеев Д. К., Таблицы основных унитарных представлений федоровских групп, М., 1961; Ковалев О. В., Неприводимые представления пространственных групп, Киев, 1961.
177. Жарков Г. Ф., ЖЭТФ, 492 (1950).
178. Широков Ю. М., ЖЭТФ, **38**, 140 (1960).
179. Dirac P. A. M., Fock V. A., Podolsky B., Phys. Zs. Sowjet Union, **2**, 468 (1932).

Оглавление

<i>Предисловие редактора</i>	5
<i>Предисловие автора</i>	7
<i>Глава I. Преобразования симметрии в квантовой механике</i> . . .	11
§ 1. Применение свойств симметрии	11
§ 2. Математическая формулировка операций симметрии	13
§ 3. Преобразования симметрии гамильтониана	17
§ 4. Группы преобразований симметрии	22
§ 5. Представления групп	35
§ 6. Применение к квантовой механике	53
<i>Глава II. Квантовая теория свободного атома</i>	60
§ 7. Некоторые простые группы и представления	60
§ 8. Неприводимые представления полной группы вращений . . .	64
§ 9. Разложение произведения представлений $D^{(j)} \times D^{(j')}$ на неприводимые представления	79
§ 10. Квантовая механика свободного атома. Вырождение по орбитальному моменту	86
§ 11. Квантовая механика свободного атома с учетом спина . . .	91
§ 12. Влияние принципа запрета Паули	104
§ 13. Вычисление матричных элементов и правила отбора	114
<i>Глава III. Представления конечных групп</i>	130
§ 14. Характеры групп	130
§ 15. Прямое произведение групп	143
§ 16. Точечные группы	147
§ 17. Соотношение между теорией групп и методом Дирака . . .	162
<i>Глава IV. Дальнейшие аспекты теории свободных атомов и ионов</i> .	168
§ 18. Парамагнитные ионы в кристаллических полях	168
§ 19. Обращение времени и теорема Крамерса	186
§ 20. Коэффициенты Вигнера и Ракá	199
§ 21. Сверхтонкая структура	212
<i>Глава V. Структура и колебания молекул</i>	230
§ 22. Орбиты валентной связи и молекулярные орбиты	230
§ 23. Колебания молекул	255
§ 24. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния	271

<i>Глава VI. Физика твердого тела</i>	293
§ 25. Теория зон Бриллюэна простых структур	293
§ 26. Дальнейшие аспекты теории зон Бриллюэна	313
§ 27. Тензорные свойства кристаллов	333
<i>Глава VII. Ядерная физика</i>	343
§ 28. Формализм изотопического спина	343
§ 29. Ядерные силы	352
§ 30. Ядерные реакции	366
<i>Глава VIII. Релятивистская квантовая механика</i>	383
§ 31. Представления группы Лоренца	383
§ 32. Уравнение Дирака	396
§ 33. Бета-распад	417
§ 34. Позитроний	430
<i>Приложение А. Матричная алгебра</i>	438
<i>Приложение Б. Гомоморфизм и изоморфизм</i>	444
<i>Приложение В. Теоремы о векторных пространствах и представлениях групп</i>	446
<i>Приложение Г. Лемма Шура</i>	453
<i>Приложение Д. Неприводимые представления абелевых групп</i>	456
<i>Приложение Е. Импульсы и бесконечно малые преобразования</i>	458
<i>Приложение Ж. Простой гармонический осциллятор</i>	460
<i>Приложение З. Неприводимые представления полной группы Лоренца</i>	464
<i>Приложение И. Таблицы коэффициентов Вигнера ($jj' m m' JM$)</i>	468
<i>Приложение К. Обозначения для тридцати двух кристаллических точечных групп</i>	488
<i>Приложение Л. Таблицы характеров кристаллических точечных групп</i>	490
<i>Приложение М. Таблицы характеров группы аксиальных вращений и производных от нее групп</i>	510
<i>Книги и обзоры по теории групп</i>	512
<i>Литература</i>	515

В. Хейне

ТЕОРИЯ ГРУПП
В
КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Редактор *Н. Л. Телеснин*
Художник *И. И. Каледин*
Художественный редактор
Е. И. Подмарькова
Технический редактор
Л. М. Харьковская
Корректор *Е. В. Кочегарова*

Сдано в производство 21/VIII 1962 г.

Подписано к печати 29/I 1963 г.

Бумага $60 \times 90^{1/4} = 16,4$ бум. л.

32,8 печ. л

Уч.-изд. л. 29,3. Изд. № 2/1016.

Цена 2 р 25 к Зак. 672.

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Типография № 2 им Евг. Соколовой
УЦБ и ПП Ленсовиархоза
Ленинград, Измайловский пр., 29.

ОПЕЧАТКИ

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Следует читать</i>
317	5 сн.	для поверхности точек	для точек поверхности
334	1 сн.	сух	сух