

Б. Л. Ван-дер-Варден

**МЕТОД
ТЕОРИИ ГРУПП
В КВАНТОВОЙ
МЕХАНИКЕ**

Редакция журнала "Регулярная и хаотическая динамика"

1999

УДК 530.145

Библиотека «*Физика. Математические методы*»

Том V

Б. Л. Ван-дер-Варден. Метод теории групп в квантовой механике. — Ижевск: Издательский дом «Удмуртский университет», 1999, 232 стр. — ISBN 5-7029-0313-7

В книге крупнейшего алгебраиста современности изложены математические основы квантовой механики. Книга написана в 1932 г. в период интенсивного развития квантовой механики и давно стала классической. Она также содержит дополнения, написанные известным физиком Я. И. Френкелем.

Книга полезна студентам-физикам и математикам, аспирантам и научным сотрудникам.

ISBN 5-7029-0313-7



Оригинал-макет подготовлен в редакции журнала
«Регулярная и хаотическая динамика»
<http://www.uni.udm.ru/red>

- © Редакция журнала «Регулярная и хаотическая динамика», 1999
- © Издательский дом «Удмуртский университет», 1999

Содержание

Предисловие редакции	6
Предисловие к русскому изданию 1937 года	8
Предисловие автора	9
ГЛАВА I. Основы квантовой механики	10
§ 1. Дифференциальное уравнение Шредингера	10
§ 2. Линейные операторы. Ортогональные системы	12
§ 3. Волновое уравнение для атома и молекулы	19
1. Вероятности переходов	22
§ 4. Электрон в поле с центральной симметрией	23
§ 5. Теория возмущений	28
§ 6. Момент импульса и бесконечно малые вращения	32
ГЛАВА II. Группы и их представления	37
§ 7. Линейные преобразования	37
§ 8. Группы	43
§ 9. Эквивалентность и приводимость представлений	49
§ 10. Представления абелевых групп. Примеры	54
§ 11. Теоремы однозначности	59
§ 12. Преобразования произведений по Кронекеру	61
§ 13. Матрицы, коммутирующие с данным представлением	65
§ 14. Представления конечной группы	69
1. Примеры	73
2. Обобщение	74
§ 15. Характеры	76
ГЛАВА III. Группа вращений и группа Лоренца	79
§ 16. Линейная группа c_2 , унитарная группа u_2 и их отношение к группе вращений b_3	79
§ 17. Бесконечно малые преобразования и представления группы вращений	84

§ 18. Примеры и применения	92
1. Приведение произведения представлений группы вращений $\mathfrak{D}_j \times \mathfrak{D}_{j'}$	92
2. Применение соотношения (18.1)	95
3. Характер отражения	98
§ 19. Правила отбора и интенсивности	99
§ 20. Представления группы Лоренца	104
1. Группа \mathfrak{c}_2 и основное преобразование Лоренца	104
2. Отражение s и полная группа Лоренца	107
3. Спинорный анализ	109
4. Бесконечно малые преобразования	111
ГЛАВА IV. «Вращающийся электрон»	116
§ 21. Спин	116
§ 22. Волновая функция «вращающегося электрона»	118
§ 23. Инвариантность уравнения Дирака относительно преобразования Лоренца	125
§ 24. Электрон в центральном поле по Дираку	130
§ 25. Задача многих электронов. Мультиплетная структура. Эффект Зеемана	134
1. Аномальный эффект Зеемана	139
ГЛАВА V. Перестановочная группа и запрет Паули	143
§ 26. Резонанс одинаковых частиц	143
§ 27. Запрет Паули и периодическая система элементов	149
§ 28. Собственные функции атомов с учетом запрета Паули	154
§ 29. Приближенное вычисление энергии	162
§ 30. Чисто спиновые функции и их преобразования при вращениях и перестановках	169
ГЛАВА VI. Молекулярные спектры	175
§ 31. Квантовые числа молекулы	175
§ 32. Ротационные уровни	180
§ 33. Учет спина	186
§ 34. Молекула с двумя одинаковыми ядрами	190
§ 35. Образование молекулы из двух атомов	191
§ 36. Замечания об определении энергии	196

Дополнения	201
1. Теория атома водорода по Фоку (к § 4)	201
2. Теория Заутера (к § 14, 23)	204
3. Спинорный анализ (к § 20)	214
4. Уровни с отрицательной энергией (к § 23)	219
5. Уравнение Брейта (к § 23)	222
6. Многоатомные молекулы (к разд. VI)	225

Предисловие редакции

Это переиздание книги крупнейшего алгебраиста двадцатого века Бартеля Лендерта Ван-дер-Вардена (Bartel Leendert van der Waerden (1903–1996)) выходит уже после смерти ее автора. Голландский математик прожил длинную и интересную жизнь. Его учителями были Эмми Нетер и Гендрик де Фриз.



В аспирантские годы он начал писать книгу по алгебре, в которой развивались идеи Э. Нетер, Гильберта, Дедекинда, Артина. Книга вышла в двух томах в 1930 г. и принесла ему мировую известность. Она до сих пор считается классическим учебником по алгебре и содержит результаты самого Ван-дер-Вардена по алгебраической теории полей, абстрактной алгебре, теории групп и теории Галуа. В последующем книга выдержала ряд переизданий (в том числе и на русском языке).

Спектр научных интересов Ван-дер-Вардена был очень широк. Он получил глубокие результаты в алгебраической геометрии, топологии, теории чисел, комбинаторике, теории вероятностей и математической статистике. В течение всей своей жизни он интересовался историей науки. Результаты своих исследований он опубликовал в монографиях «Пробуждающаяся наука» (1954), «Геометрия и алгебра в античной цивилизации» (1983), «История алгебры» (1985).

Предлагаемая книга по квантовой механике, вышедшая в период бурного подъема этой науки, сохранила отпечаток той эпохи. До сих пор она выделяется глубиной математического изложения, полнотой анализа конкретных систем и содержит более сложные вопросы релятивистской теории. Эпоха обусловила также и то, что книга стала «устаревать» почти сразу после выхода. В русском переводе 1937 года, вышедшего под редакцией профессора Я. И. Френкеля, содержится ряд дополнений, в которых отражены основные результаты, полученные в течение пяти лет после выхода английского издания книги. Конечно, в течение более чем шестидесяти лет в квантовой механике получено огромное количество новых результатов, которые уже невозможно представить в виде отдельных дополнений и комментариев — они существенно превысили бы объем самой книги Ван-дер-Вардена. Это, видимо, и не имеет особого смысла, так как книга утратила бы свою изначальную свежесть

и привлекательность. Тем более что математические аспекты квантовой механики в последнее время привели к созданию совершенно новой области — квантовой математики. Следует упомянуть также о теории инвариантов Зейберга–Виттена, квантового хаоса, современных методах квантовой теории поля и теории струн и, особенно, о квантовых вычислениях.

Развитие последней области во многом связано с прогрессом компьютерных технологий и возможности реального использования в ближайшем будущем квантовых эффектов в микропроцессорных системах. Основная задача, состоящая в создании «квантового компьютера», требует совместных усилий инженеров, физиков, а также разработки принципиально новых алгоритмов, отличных от стандартных схем, реализуемых в машине Тьюринга.

Оживление и подъем интереса к квантовой механике и вызвал необходимость переиздания этой книги. Мы думаем, что представленная читателю возможность изучать математические аспекты квантовой механики «из первых рук» принесет больше пользы, чем чтение обширных и развернутых современных фолиантов, где сложно уловить основные пружины этой науки. Книга Б. Л. Ван-дер-Вардена до сих пор является классическим учебником по методам теории групп в квантовой механике.

Предисловие к русскому изданию 1937 года

Книга Ван-дер-Вардена при небольшом размере содержит значительный материал и представляет большой интерес для физиков-теоретиков с математическим уклоном и для математиков, желающих ознакомиться с математической структурой квантовой механики. Эта сжатость книги отнюдь не облегчает ее чтения, требующего от читателя достаточно высокой степени математического развития. Зато проработка ее может дать больше, чем чтение ряда других более объемистых книг по тому же вопросу (например, Вигнера и др.).

Книга Ван-дер-Вардена вышла еще в 1932 г. и потому не отразила ряда важных новейших успехов квантовой механики. Этот недостаток восполнен дополнением в переводе.

Ленинград, июль 1937 г.

Проф. Я. И. Френкель

Предисловие автора

Квантово-механическое описание атомов и молекул с помощью уравнения Шредингера наталкивается на большие трудности, причиной которых является сложность проблемы. То, что можно, несмотря на это, сказать о собственных функциях и собственных значениях и что подтверждается спектроскопическими закономерностями, обусловлено свойствами симметрии волнового уравнения, а именно его инвариантностью относительно вращения, зеркального отображения и перестановок электронов (или ядер). Математическим способом исследования этих закономерностей является теория групп, в частности, теория представлений конечных и непрерывных групп.

Целью этой книги является возможно более простым способом изложить эти математические понятия и их физическое применение. Я старался пользоваться только простейшими вспомогательными средствами и в математических выкладках исходить из физической целесообразности. В частности, я учел новые работы Дирака, Слетера и других, которые позволили избежать довольно сложной теории представлений и вычисления характеров симметричной группы перестановок. Тот, кто захочет углубиться в теорию представлений симметричных групп и их связь с линейными группами, сможет воспользоваться книгой Вейля (H. Weyl) «Gruppentheorie und Quantenmechanik», 2 изд., Лейпциг, 1931 г. и оригинальными работами Г. Фробениуса (G. Frobenius), Шура (I. Schur) и Вейля (H. Weyl).

Основной частью книги, требующей большого внимания читателя, является теория представлений групп вращения в разделе III и основанная на ней теория спина в разделе IV.

Чтобы объяснить появление этой книги после вышедшей в прошлом году идентичной книги E. Wigner, «Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atome», Berlin, 1931, можно указать на последнюю главу о молекулах и на параграфы о группе Лоренца и релятивистском волновом уравнении (не говоря уже о различной обработке деталей).

В этой книге предполагается, что основы волновой механики и спектроскопии уже известны читателю, теория же групп и теория «вращающегося электрона» изложены в основном наново.

Лейпциг, январь 1932 г.

Б. Л. Ван-дер-Варден

ГЛАВА I

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 1. Дифференциальное уравнение Шредингера

Волновая механика сводит все вопросы о поведении электрона, атома или системы электронов и атомных ядер к изучению дифференциального уравнения Шредингера, которое в нерелятивистской форме имеет вид

$$H\Psi + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0. \quad (1.1)$$

Волновая функция Ψ представляет собой комплексную функцию от времени и троек прямоугольных координат q_0, q_1, \dots, q_f (или, подробнее, $x_0, y_0, z_0; \dots; x_f, y_f, z_f$) $f + 1$ материальных точек системы (электронов и ядер), а H — оператор энергии, получающийся из классического выражения для энергии (функции Гамильтона)

$$T + U = \sum_{\lambda=0}^f \frac{1}{2\mu_\lambda} (p_{x_\lambda}^2 + p_{y_\lambda}^2 + p_{z_\lambda}^2) + U(q) \quad (1.2)$$

при замене компонент импульса p_x, p_y, p_z через $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$

$$H = \sum_{\lambda} -\frac{\hbar^2}{2\mu_\lambda} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_\lambda^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\lambda^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\lambda^2} \right) + U(q) = \sum_{\lambda} -\frac{\hbar^2}{2\mu_\lambda} \Delta_\lambda + U(q),$$

где μ_λ — обозначает массу электрона или ядра,

$2\pi\hbar$ — квант действия Планка,

$U(q)$ — потенциальную энергию, как функцию координат q .

Мы считаем, что волновая функция Ψ определяет состояние системы в определенный момент времени и что вероятность того, что система в момент t находится в какой-либо области B q -пространства (конфигурационного пространства), пропорциональна интегралу:

$$\int_B \bar{\Psi} \Psi dq,$$

где $\bar{\Psi}$ — функция, комплексно сопряженная с Ψ .

Если λ константа, то Ψ и $\lambda\Psi$ описывают одно и то же состояние.

Важнейшими решениями дифференциального уравнения (1.1) являются стоячие волны или «собственные колебания»:

$$\Psi = \psi(q)e^{i\omega t},$$

где ψ — независимая от времени функция, которая, очевидно, должна удовлетворять дифференциальному уравнению

$$H\psi = E\psi \quad (E = \hbar\omega). \quad (1.3)$$

Уравнение (1.3) имеет форму линейной задачи собственных значений, в которую входят два неизвестных: собственная функция ψ и собственное значение E . Собственные значения E оператора энергии представляют собой возможные уровни энергий системы. Согласно спектроскопическим обозначениям, их можно назвать «термами», так как из них можно вычислить по формуле

$$E_1 - E_2 = \hbar\nu$$

частоту¹ ν света, излучаемого при переходе $E_1 \rightarrow E_2$, или поглощаемого при переходе² $E_2 \rightarrow E_1$.

Физический смысл имеют только такие собственные функции, которые в пространстве q остаются конечными на бесконечности. Если принять, что потенциальная энергия U на бесконечности равна нулю, то существует два типа собственных функций. Первый с $E > 0$, который в области $U = 0$ можно представить наложением плоских волн; эти волны простираются в бесконечность и их собственные значения образуют непрерывный спектр, охватывающий всю положительную ось E .

Второй тип — собственные функции с $E < 0$, заметно отличающиеся от нуля только в «потенциальной яме», точнее в области $U < E$, тогда как в области от $U > E$ и до бесконечности они убывают очень быстро (экспоненциально); их собственные значения образуют спектр с дискретными уровнями, которые можно расположить по возрастающим собственным значениям E_1, E_2, \dots . Лучше всего уяснить себе это на простейшем примере с одной степенью свободы или с шаровой симметрией, где вычисления могут быть доведены до конца.

¹Под частотой здесь понимается число колебаний в 2 π секунд.

²«Термы» обычно измеряются в волновых числах, т. е. в обратных длинах волн. Терм, соответствующий энергии E , равен $\frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{E}{2\pi\hbar c}$. Часто также измеряют атомную энергию в вольтах, причем полагают $E = eV$, где e обозначает заряд электрона, а V — ускоряющий потенциал в вольтах.

Для математического исследования задачи собственных значений и в особенности при обосновании теории возмущений целесообразно несколько изменить постановку задачи, поместив рассматриваемый атом или молекулу в отражающий шар (полость) очень большого радиуса R . Тогда собственные функции ψ должны исчезать на поверхности шара. При таком ограничении весь спектр становится дискретным.

В области $E > 0$ собственные значения лежат очень близко друг к другу¹ и в пределе при $R \rightarrow \infty$ дают непрерывный спектр, тогда как в области $E < 0$ они значительно более удалены друг от друга и при $R \rightarrow \infty$ переходят в собственные значения дискретного спектра.

Вышеописанное ограничение конфигурационного пространства имеет то преимущество, что собственные функции являются квадратично интегрируемыми и в большинстве случаев образуют замкнутую ортогональную систему (см. § 2). Мы будем в дальнейшем всегда пользоваться этим ограничением, когда это удобно для вычисления.

§ 2. Линейные операторы. Ортогональные системы

В этом параграфе под «функциями» мы будем понимать непрерывные комплексные функции координат q системы материальных точек.

Мы будем называть *скалярным произведением* (φ, ψ) двух функций φ и ψ интеграл

$$(\varphi, \psi) = \int \bar{\varphi} \psi dV,$$

взятый по всему пространству q . Очевидно, что (φ, ψ) комплексно сопряжено с (ψ, φ) и что для постоянного α

$$\begin{aligned}(\varphi, \alpha\psi) &= \alpha(\varphi, \psi), \\(\alpha\varphi, \psi) &= \bar{\alpha}(\varphi, \psi),\end{aligned}$$

далее

$$\begin{aligned}(\varphi, \psi_1 + \psi_2) &= (\varphi, \psi_1) + (\varphi, \psi_2), \\(\varphi_1 + \varphi_2, \psi) &= (\varphi_1, \psi) + (\varphi_2, \psi).\end{aligned}$$

Частным случаем скалярного произведения является *квадратичный интеграл* или *норма*

$$N\psi = (\psi, \psi) = \int \bar{\psi} \psi dV = \int |\psi|^2 dV.$$

¹См.: Курант-Гильберт. Методы математической физики, т. I, глава VI, 1933.

Согласно неравенству Шварца имеем

$$|(\varphi, \psi)|^2 \leq N\varphi N\psi.$$

Функция ψ называется *нормированной*, если ее норма равна 1. Две функции называются *ортогональными*, если их скалярное произведение $(\varphi, \psi) = 0$.

Введенный в предыдущем параграфе оператор энергии H обладает следующими свойствами:

Он *линеен*, т. е.

$$\begin{aligned} H(\varphi + \psi) &= H(\varphi) + H(\psi), \\ H(\alpha\varphi) &= \alpha H(\varphi), \end{aligned}$$

и *симметричен* или *самосопряжен*, т. е. для всех функций φ, ψ , исчезающих на границе области (или достаточно быстро на бесконечности), имеет место равенство

$$(\varphi, H\psi) = (H\varphi, \psi), \quad (2.1)$$

легко доказываемое интегрированием по частям.

В квантовой механике не только энергии, но и всем другим измеряемым величинам сопоставляют линейные операторы; например, для компонент импульса $p_x = m\dot{x}$ и т. д. применяются операторы $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ и т. д.; для компонент момента импульса $yp_z - zp_y$ операторы

$$\hbar L_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

и т. д. Вышеуказанные операторы тоже являются самосопряженными. Когда волновая функция ψ является собственной функцией оператора Ω , т. е. когда ψ удовлетворяет граничным условиям и

$$\Omega\psi = \lambda\psi,$$

то говорят, что *физическая величина Ω в состоянии ψ имеет точное значение λ* . Для каждого состояния ψ (следовательно, и для такого состояния, которое не является собственной функцией Ω) можно определить $\widehat{\Omega}$ — среднее значение физической величины Ω как

$$\widehat{\Omega} = (\psi, \Omega\psi) = \int \bar{\psi} \Omega \psi dV,$$

причем ψ считается нормированной. Вследствие самосопряженности оператора Ω все средние значения и, в частности, все собственные значения вещественны.

Две собственные функции самосопряженного оператора Ω , относящиеся к различным собственным значениям, всегда взаимно ортогональны.

Доказательство.

Из $\Omega\psi_1 = \lambda_1\psi_1$, $\Omega\psi_2 = \lambda_2\psi_2$ и $(\Omega\psi_1, \psi_2) = (\psi_1, \Omega\psi_2)$ следует

$$\begin{aligned}(\lambda_1\psi_1, \psi_2) &= (\psi_1, \lambda_2\psi_2) \\(\lambda_1 - \lambda_2)(\psi_1, \psi_2) &= 0, \\(\psi_1, \psi_2) &= 0.\end{aligned}$$

■

Особенно важны операторы, коммутирующие с оператором энергии. Для них имеет место следующий *закон сохранения*, содержащий, как частные случаи, законы сохранения энергии, импульса и момента импульса.

Если оператор Ω коммутирует с оператором энергии H , то как собственные, так и средние значения Ω остаются постоянными во времени, когда состояние Ψ изменяется по (1.1).

Доказательство.

а) Постоянство собственных значений. В момент $t = 0$ имеем $\Omega\Psi = \lambda\Psi$. Составляя производную по времени от функции $F = (\Omega - \lambda)\Psi$, имеем

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\hbar}{i} (\Omega - \lambda) \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -(\Omega - \lambda) H \Psi = -H (\Omega - \lambda) \Psi = -H F.$$

Это дифференциальное уравнение и начальное значение $F = 0$ при $t = 0$ целиком определяет функцию F . Следовательно, $F = 0$ для всех t , т. е. функция Ψ остается все время собственной функцией Ω для собственного значения λ .

б) Постоянство средних значений

$$\begin{aligned}\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} \widehat{\Omega} &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} (\Psi, \Omega \Psi) = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}, \Omega \Psi \right) + \frac{\hbar}{i} \left(\Psi, \Omega \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) = \\&= \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \Omega \Psi \right) + \left(\Psi, \Omega \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) = \\&= (H \Psi, \Omega \Psi) - (\Psi, \Omega H \Psi) = \\&= (\Psi, H \Omega \Psi) - (\Psi, H \Omega \Psi) = 0.\end{aligned}$$

Другим важным свойством коммутирующих с H операторов Ω является то, что они всегда преобразуют функцию ψ определенного энергетического уровня E опять в ту же самую функцию; как легко видеть, из $H\psi = E\psi$ следует $H\Omega\psi = E\Omega\psi$.

Для квантово-механической задачи собственных значений энергии

$$H\psi = E\psi \quad (2.2)$$

имеют место следующие законы (с ограничением для конечной части объема), строгое доказательство которых, насколько мне известно, дано еще не во всех случаях.

I. Собственные значения образуют непрерывно возрастающую бесконечную последовательность

$$E_1, E_2, E_3, \dots$$

II. Каждому собственному значению соответствует только конечное число линейно независимых собственных функций, из линейных комбинаций которых с комплексными коэффициентами образуются все другие функции. Если их число $k > 1$, то говорят о k -кратном вырождении. Эти k собственных функций всегда можно выбрать так, чтобы они были взаимно-ортогональны. Если это сделать для всех значений энергии и расположить полученные функции по возрастающим собственным значениям, то мы получим систему из бесконечно большого числа взаимно-ортогональных функций $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$.

III. При непрерывном изменении входящих в оператор H параметров (например, массы или силы внешнего поля и т. п.) собственные значения непрерывно и дифференцируемо зависят от этих параметров.

IV. Собственные функции $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ образуют замкнутую систему функций. Это значит, что каждая непрерывная функция ψ может быть с любой точностью аппроксимирована «в среднем» соответственно выбранной суммой $\sum_1^n c_\nu \varphi_\nu$, т. е., что для любого ε можно выбрать c_ν и n так, чтобы «средняя квадратичная ошибка»

$$N\left(\psi - \sum_1^n c_\nu \varphi_\nu\right) \quad (2.3)$$

была меньше, чем ε .

Мы считаем замкнутую ортогональную систему $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$ нормированной:

$$N(\varphi_\nu) = (\varphi_\nu, \varphi_\nu) = 1.$$

Для того чтобы при аппроксимировании функции ψ суммой $\sum_1^n c_\nu \varphi_\nu$ при заданном n «средняя квадратичная ошибка» (2.3) была наименьшей, надо в качестве «коэффициентов разложения» выбрать

$$c_\nu = (\varphi_\nu, \psi). \quad (2.4)$$

Тогда

$$N\left(\psi - \sum_1^n c_\nu \varphi_\nu\right) = N(\psi) - \sum_1^n \bar{c}_\nu c_\nu.$$

Отсюда сразу получается «неравенство Бесселя»:

$$\sum_1^n \bar{c}_\nu c_\nu \leq N(\psi)$$

и как критерий замкнутости системы функций «условие замкнутости»

$$N(\psi) = \sum_1^\infty \bar{c}_\nu c_\nu, \quad (2.5)$$

которое должно иметь место для всех непрерывных функций

Коэффициенты разложения c_ν (2.4) полностью определяют функцию ψ ; действительно, если ψ_1 и ψ_2 имеют одинаковые коэффициенты разложения, то коэффициенты разложения их разности равны нулю, откуда по (2.5) следует

$$N(\psi_1 - \psi_2) = 0, \text{ т. е. } \psi_1 = \psi_2.$$

В частности, непрерывная функция ψ тождественно равна нулю, если все коэффициенты ее разложения равны нулю, т. е. если она ортогональна ко всем φ_ν .

Ряд $\sum_1^\infty c_\nu \varphi_\nu$ называется *разложением ψ по замкнутой ортогональной системе φ_ν* . Он не обязательно должен сходиться, но это имеет

место в большинстве случаев, если только функция ψ дифференцируема достаточно число раз. Так как функция ψ однозначно определяется рядом, то можно символически писать (даже и в случае расходимости)

$$\psi \sim \sum_1^{\infty} c_\nu \varphi_\nu. \quad (2.6)$$

Для образования скалярных произведений и норм можно с любой точностью заменить функцию ψ на $\sum c_\nu \varphi_\nu$, так как для любой функции φ согласно неравенству Шварца имеем:

$$\begin{aligned} |(\varphi, \psi) - (\varphi, \sum_1^n c_\nu \varphi_\nu)| &= |(\varphi, \psi - \sum_1^n c_\nu \varphi_\nu)| \leq \\ &\leq \sqrt{N(\varphi) \cdot N(\psi - \sum_1^n c_\nu \varphi_\nu)} \leq \sqrt{\varepsilon \cdot N(\varphi)}, \end{aligned}$$

отсюда следует

$$(\varphi, \psi) = \sum_1^{\infty} c_\nu (\varphi, \varphi_\nu) = \sum \overline{(\varphi_\nu, \varphi)} c_\nu = \sum \bar{b}_\nu c_\nu, \quad (2.7)$$

где b_ν — коэффициенты разложения функции φ .

С каждым линейным оператором Ω можно с помощью ортогональной системы φ_ν связать *бесконечную матрицу*, с помощью которой $\Omega\varphi_\nu$ разлагается по φ_μ ,

$$\Omega\varphi_\nu \sim \sum \omega_{\mu\nu} \varphi_\mu.$$

Матричные элементы $\omega_{\mu\nu}$ имеют вид

$$\omega_{\mu\nu} = (\varphi_\mu, \Omega\varphi_\nu).$$

Если Ω самосопряженный оператор, то матрица $(\omega_{\mu\nu})$ «эрмитова»

$$\bar{\omega}_{\mu\nu} = \omega_{\nu\mu}.$$

Мы хотим теперь вычислить коэффициенты разложения $\Omega\psi$, если они заданы для

$$\psi \sim \sum c_\nu \varphi_\nu. \quad (2.8)$$

Положим

$$\Omega\psi \sim \sum d_\nu \varphi_\nu,$$

тогда по вышеприведенному правилу (2.7) при самосопряженности Ω имеем

$$d_\mu = (\varphi_\mu, \Omega\psi) = (\Omega\varphi_\mu, \psi) = \sum \bar{\omega}_{\nu\mu} c_\nu = \sum \omega_{\mu\nu} c_\nu.$$

Это значит, что коэффициенты разложения $\Omega\psi$ будут теми же, которые можно получить, применив к левой и правой части ряда (2.8) поочередно оператор Ω и разложив правую часть функциям φ .

Если оператор Ω коммутирует с оператором энергии H , собственными функциями которого являются φ_λ , то все матричные элементы $\omega_{\mu\nu}$, индексы μ, ν которых относятся к собственным функциям φ_μ, φ_ν с различными собственными значениями $E_\mu \neq E_\nu$, равны нулю. Функции φ_μ , относящиеся к одному и тому же значению энергии E , преобразуются оператором Ω линейно друг в друга и могут быть определены (как это будет подробно показано в § 7) таким образом, чтобы одновременно являться собственными функциями оператора Ω . Следовательно, коммутирующие операторы Ω и H обладают общей замкнутой системой собственных функций.

Замкнутость системы собственных функций играет большую роль в практическом решении задач собственных значений. Например, в § 5 мы увидим, что «теория возмущений» в основном базируется на замкнутости. Другим применением замкнутости является метод *разделения переменных*, во многих случаях сильно упрощающий решение задачи собственных значений.

Этот метод основывается на следующем. Предположим, что переменные q_1, \dots, q_s , входящие в функцию ψ , могут быть разделены на две группы (q_1, \dots, q_η) и $(q_{\eta+1}, \dots, q_s)$ таким образом, чтобы оператор H слагался из двух частей $H = H_1 + H_2$, из которых первая часть зависит только от q_1, \dots, q_η , а вторая от $q_{\eta+1}, \dots, q_s$. Тогда собственные функции H могут быть представлены в виде произведения $\varphi(q_1, \dots, q_\eta) \cdot \psi(q_{\eta+1}, \dots, q_s)$, где φ — собственная функция H_1 , а ψ — собственная функция H_2 . То обстоятельство, что таким образом получаются собственные функции H , явствует из равенств:

$$\begin{aligned} H\varphi\psi &= (H_1 + H_2)\varphi\psi = (H_1\varphi)\psi + \varphi(H_2\psi) = \\ &= E_1\varphi\psi + E_2\varphi\psi = (E_1 + E_2)\varphi\psi. \end{aligned}$$

Собственное значение E равно $E_1 + E_2$. Возникает вопрос, можно ли таким образом получить все собственные функции задачи. Мы отвечаем на этот вопрос положительно в том случае, если известно, что хотя бы φ (или ψ) образуют замкнутую ортогональную систему. В самом деле, если χ произвольная собственная функция оператора H , то χ можно

разложить как функцию q_1, \dots, q_n по собственным функциям $\varphi_1, \varphi_2, \dots$

$$\chi \sim \sum_1^{\infty} \varphi_\nu(q_1, \dots, q_n) c_\nu(q_{n+1}, \dots, q_n). \quad (2.9)$$

Согласно вышеприведенному правилу, можно вычислить $H_1\chi$ и $H_2\chi$ путем следующих формальных операций:

$$H\chi = H_1\chi + H_2\chi \sim \sum_1^{\infty} E_\nu \varphi_\nu c_\nu + \sum_1^{\infty} \varphi_\nu H_2 c_\nu.$$

С другой стороны, поскольку χ собственная функция H , должно быть:

$$H\chi = E\chi \sim \sum E \varphi_\nu c_\nu.$$

В обоих разложениях $H\chi$ коэффициенты должны совпадать

$$E_\nu c_\nu + H_2 c_\nu = E c_\nu,$$

т. е.

$$H_2 c_\nu = (E - E_\nu) c_\nu.$$

Поэтому c_ν являются собственными функциями H_2 для собственного значения $E'_\nu = E - E_\nu$. При возрастании ν безгранично возрастает E_ν , следовательно, E'_ν делается в конце концов меньше наименьшего собственного значения H_2 . При этом c_ν должно обращаться в нуль. Поэтому в сумме (2.9) имеется только конечное число членов, каждый из которых является собственной функцией H , а именно произведением $\varphi_\nu \psi_\mu$. Следовательно, эти произведения действительно являются базисом для всех характеристических функций оператора H .

Между прочим, этот метод применим всегда в тех случаях, когда рассматриваемая система слагается из двух частей, энергия взаимодействия которых равна нулю или очень мала. Собственные функции являются в этом случае произведениями, а собственные значения — суммами соответствующих величин для отдельных частей.

§ 3. Волновое уравнение для атома и молекулы

Возвратимся опять к уравнению Шредингера для системы $f + 1$ материальных точек с массами $\mu_0, \mu_1, \dots, \mu_f$

$$\left(- \sum_0^f \frac{\hbar^2}{2\mu_\lambda} \Delta_\lambda + U \right) \psi = E\psi \quad (3.1)$$

и в частности применим его к атому с f электронами или к двухатомной молекуле с $f - 1$ электронами.

Для упрощения дифференциального уравнения (3.1) введем вместо координат q_0, \dots, q_f координаты центра тяжести q_s и координаты q'_ν масс μ_1, \dots, μ_n относительно центра тяжести

$$\left. \begin{aligned} Mq_s &= \mu_0 q_0 + \mu_1 q_1 + \dots + \mu_f q_f; & M &= \mu_0 + \mu_1 + \dots + \mu_f; \\ q'_\nu &= q_\nu - q_s & (\nu &= 1, 2, \dots, f). \end{aligned} \right\}$$

Тогда уравнение (3.1) переходит в

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_s - \sum_1^f \frac{\hbar^2}{2\mu_\lambda} \Delta'_\lambda + \frac{\hbar^2}{2M} \left(\sum_1^f \frac{\partial}{\partial q'_\lambda} \right)^2 + U \right\} \psi = E\psi. \quad (3.2)$$

Здесь $\frac{\hbar}{i} \sum \frac{\partial}{\partial q'_\lambda}$ — векторный оператор суммы импульсов материальных точек μ_1, \dots, μ_f относительно центра тяжести или, как тоже можно сказать, взятый с обратным знаком импульс материальной точки μ_0 . Под квадратом здесь понимается скалярный квадрат вектора.

При отсутствии внешних сил потенциальная энергия U зависит только от относительных координат q' . В других случаях U большей частью является суммой членов, зависящих только от относительных координат, и членов, зависящих только от q_s . Во всех этих случаях мы можем разделить переменные и положить:

$$\psi = \psi_1(q_s) \cdot \psi_2(q'_1, \dots, q'_f).$$

Для волновой функции центра тяжести ψ_1 мы получаем обычное уравнение Шредингера с массой M . Для ψ_2 мы получаем, заменяя опять q' на q и E_2 на E , уравнение

$$\left\{ -\sum_1^f \frac{\hbar^2}{2\mu_\nu} \Delta_\nu + \frac{\hbar^2}{2M} \left(\sum_1^f \frac{\partial}{\partial q_\lambda} \right)^2 + U \right\} \psi = E\psi. \quad (3.3)$$

В простейшем случае одного ядра и одного электрона с массами μ_0 и μ_1 и с $M = \mu_0 + \mu_1$ получаем

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \frac{\mu_0 + \mu_1}{\mu_0} \Delta + U \right) \psi = E\psi,$$

т. е. то же, что и для электрона в силовом поле *неподвижного* ядра, но с поправочным коэффициентом $\frac{\mu_0}{\mu_0 + \mu_1}$ при массе, учитывающим

движение ядра. Этот коэффициент всегда близок к единице (так, например, для атома водорода $\mu_1 : \mu_0$ имеет значение $1 : 1850$, для атома He $1 : 4 \cdot 1840$), так что им можно пренебречь, если речь идет не о точном вычислении термов. Это сводится к отбрасыванию члена с $\hbar^2/2M$ в уравнении (3.3).

Это пренебрежение еще более допустимо для атомов с несколькими электронами, где положение термов вследствие сложности дифференциального уравнения все равно определяется неточно и где, кроме того, отношение $\mu : M$ еще меньше, чем у водорода. Это дает теоретическое обоснование обычному способу составления уравнения Шредингера, при котором ядро рассматривается как неподвижный центр сил.

В случае двухатомной молекулы положение оказывается сложнее. Обозначим массы ядер через μ_0 и μ_1 , а массы электронов — через $\mu_2 = \dots = \mu_f = \mu$. Мы хотим опять пренебречь малым членом в уравнении (3.3). Но в этом случае нельзя считать, что члены с $1/M$ или $1/\mu_1$ малы по сравнению с $1/\mu_1$. В члены с $1/M$ входят множители $\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2}$, представляющие квадраты компонент импульса ядра, которые велики по сравнению с квадратами компонент импульса электронов.

Для того чтобы отделить малые члены от больших, преобразуем уравнение (3.3), введя «фиктивное ядро» с координатами $q_* = q_1 - q_0$ относительно центра тяжести всей системы. Положение фиктивного ядра определяет положение обоих ядер (при заданном положении центра тяжести и электронов). Преобразовывая (3.3) к новым координатам q_*, q_2, \dots, q_f , получаем:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_*} \Delta_* - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_2^f \Delta_\nu + \frac{\hbar^2}{M} \left(\sum_2^f \frac{\partial}{\partial q_\lambda} \right)^2 + U \right\} \psi = E\psi. \quad (3.4)$$

где $M_* = \frac{\mu_0 \mu_1}{\mu_0 + \mu_1}$. Третий член в скобках исчезающе мал по сравнению со вторым¹ и поэтому может быть отброшен. Потенциальная энергия U электрического поля может быть приближенно вычислена так, как если бы ядра q_0 и q_1 находились по обе стороны центра тяжести в точках — $\frac{\mu_1}{\mu_0 + \mu_1} q_*$ и $\frac{\mu_0}{\mu_0 + \mu_1} q_*$.

Позже (§ 30) мы еще исследуем уравнение (3.4) и покажем, как задача собственных значений (3.4) приближенно сводится к более про-

¹Оператор считается «малым» по сравнению с другим оператором, если его матричные элементы, определенные из теории возмущений, относительно малы.

стой задаче о системе электронов в поле двух неподвижных центров и к уравнению колебаний с одной степенью свободы, которая определяет ротационное и вибрационное расщепление электронных термов.

1. Вероятности переходов

Вероятность квантового перехода системы из состояния ψ_n с энергией E в состояние $\psi_{n'}$ с энергией $E' < E$ с одновременным испусканием светового кванта, поляризованного параллельно оси x, y или z с $h\nu = E - E'$, вычисляется по следующим правилам¹. Разложим произведение $X\psi_n$ (или соответственно $Y\psi_n$ или $Z\psi_n$), где $X = \sum_0^f e_\nu x_\nu$ — слагающая электрического момента системы в направлении x , по ортогональной системе собственных функций и определим в этом разложении коэффициенты $X_{n'n}$ при $\psi_{n'}$:

$$X_{n'n} = (\psi_{n'}, X\psi_n).$$

Тогда выражение

$$|X_{n'n}|^2 \frac{4\nu^3}{3\hbar c^3}$$

дает искомую вероятность (отнесенную к единице времени), которой, естественно, пропорциональна интенсивность излученного света. Точно так же интенсивность света, поглощенного при переходе $E' \rightarrow E$, пропорциональна $|X_{n'n}|^2$. В случае вырождения $|X_{n'n}|^2$ заменяется суммой квадратов $\sum |X_{n'n}|^2$ по всем n и n' , для которых $E_n = E$ и $E_{n'} = E'$.

Из правила интенсивностей вытекает *правило отбора*: когда $X_{n'n} = Y_{n'n} = Z_{n'n} = 0$ для всех $E_n = E$ и $E_{n'} = E'$, то переход $E \rightarrow E'$ практически не происходит — соответствующая спектральная линия отсутствует.

Электрический момент атома X может быть отнесен к его центру тяжести. Движением ядра по сравнению с движением электронов мы пренебрегаем, так как его расстояние от центра тяжести по порядку величины в μ/M раз меньше. Поэтому можно положить

$$X = -e \sum_1^f x_\nu.$$

¹Обоснование этих правил с помощью теории световых квантов см.: П. А. М. Дирак. Основы квантовой механики, 1932.

§ 4. Электрон в поле с центральной симметрией

Если в уравнении Шредингера для одного электрона

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi - eV\psi = E\psi \quad (4.1)$$

потенциал V является функцией только от расстояния r (атом водорода, ион гелия), то, как известно, переменные разделяются при введении полярных координат r, ϑ, φ . Полагая

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda, \quad \Lambda = \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}, \quad (4.2)$$

мы получаем собственные функции в форме произведения:

$$\psi = f(r)Y_l(\vartheta, \varphi), \quad (4.3)$$

$$\Lambda Y_l = \lambda Y_l, \quad (4.4)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\lambda}{r^2}\right)f - eVf = Ef. \quad (4.5)$$

Y_l — шаровые функции порядка l , которые проще всего определить как потенциальные функции l -той степени U_l (т. е. как однородные полиномы от x, y, z степени l , удовлетворяющие уравнению потенциала $\Delta U_l = 0$), деленные на r^l :

$$U_l = r^l Y_l, \quad \Delta U_l = 0.$$

Собственные значения λ в (4.4), в силу условия $\Delta U_l = 0$, имеют вид

$$\lambda = -l(l+1). \quad (4.6)$$

Шаровые функции Y_l слагаются из $2l+1$ линейно-независимых функций вида

$$Y_l^{(m)} = e^{im\varphi} y_l^{(m)}(\vartheta) \quad (-l \leq m \leq l).^1$$

¹Доказательство. Положим, что потенциальная функция U_l имеет вид

$$U_l = \sum \sum c_{pq} (x + iy)^p (x - iy)^q z^{l-p-q},$$

тогда уравнение потенциала $\Delta U_l = 0$ дает рекуррентную формулу для коэффициентов

$$2(p+1)(q+1)c_{p+1,q+1} + (l-p-q)(l-p-q-1)c_{pq} = 0.$$

Так как по (4.4) они являются собственными функциями самосопряженного оператора Λ , то по § 2 две шаровые функции различных порядков взаимно-ортогональны

$$\int \bar{Y}_l Y_{l'} dv = 0 \quad \text{при } l' \neq l.$$

Точно так же взаимно-ортогональны две шаровые функции $Y_l^{(m)}$ при различных значениях m

$$\int \bar{Y}_l^{(m)} Y_l^{(m')} dv = 0 \quad \text{при } m' \neq m,$$

так как множитель $e^{-im\varphi} e^{im'\varphi} = e^{i(m'-m)\varphi}$ при интегрировании по φ от нуля до 2π дает нуль.

Шаровые функции $Y_l^{(m)}$ образуют на сфере замкнутую ортогональную систему: каждая непрерывная функция на сфере может быть равномерно аппроксимирована суммой шаровых функций с любой степенью точности.

Доказательство.

Так как каждая непрерывная на сфере функция может быть непрерывно продолжена во внутрь сферы, а каждая непрерывная функция в ограниченном пространстве, как известно, аппроксимируется с любой степенью точности полиномом от x, y, z , то достаточно показать, что каждый полином на сфере равен сумме шаровых функций. Каждый полином является суммой однородных полиномов (форм) различных степеней. Мы считаем, что каждая форма n -ой степени F может быть выражена через потенциальные формы U_l следующим образом:

$$F = U_n + r^2 U_{n-2} + r^4 U_{n-4} + \cdots + r^{2h} U_{n-2h}. \quad (4.7)$$

Для форм нулевого и первого порядка это утверждение очевидно, так как они сами всегда являются потенциальными формами. Считая, что наше утверждение правильно для всех полиномов степени $< n$, мы поступаем с полиномом F степени n следующим образом: сначала представляем полином $(n-2)$ -ой степени ΔF так:

$$\Delta F = U_{n-2}^* + r^2 U_{n-4}^* + r^4 U_{n-6}^* + \cdots, \quad (4.8)$$

Обозначим через $U_l^{(m)}$ ту часть выражения U_l , члены которой обладают постоянной разностью $p - q = m$; рекуррентная формула определяет коэффициенты $U_l^{(m)}$ с точностью до общего множителя, так что $U_l = \sum_m U_l^{(m)}$ и $U_l^{(m)} = r^l e^{im\varphi} y_l^{(m)}(\vartheta)$.

■

полагаем

$$U_l^* = (n-l)(n+l+1)U_l \quad (l = n-2, n-4, \dots) \quad (4.9)$$

и определяем U_n из (4.7).

Докажем еще, что это U_n удовлетворяет уравнению потенциала. Применив к обеим частям (4.7) оператор Δ , получаем после простых вычислений

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta U_n + \sum_{l=n-2k} (n-l)(n+l+1)r^{2k-2}U_l = \\ &= \Delta U_n + U_{n-2}^* + r^2U_{n-4}^* + \dots \end{aligned} \quad (4.10)$$

Сравнение (4.8) и (4.10) дает $\Delta U_n = 0$, что и требовалось доказать. ■

По § 2 из замкнутости шаровых функций следует, что произведения (3.4) представляют *все* собственные функции (4.1).

Собственные значения E уравнения (4.5) для каждого значения *азимутального квантового числа* l нумеруются по возрастающим значениям с помощью *главного квантового числа* $n = l+1, l+2, l+3, \dots$. Каждый уровень энергии $E(l, n)$ вырожден $(2l+1)$ -кратно, так как для Y_l в (4.3) возможны все $Y_l^{(m)}$ с $-l \leq m \leq l$. Число m называется *магнитным квантовым числом*.

Для дальнейшего изучения задачи собственных значений укажем на известную литературу¹.

В кулоновском поле притяжения (водород, He^+) с потенциалом $V = \frac{Ze}{r}$ термы с одинаковыми n и с $l = 0, 1, \dots, n-1$ совпадают и мы имеем

$$E(n, l) = E_n = -\frac{B}{n^2}; \quad B = \frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2}.$$

Это дает, в соответствии с опытом, для термов в «волновых числах» (обратных длинах волн)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{E}{2\pi\hbar c} = \frac{R}{n^2}, \quad R = \frac{Z^2 \mu e^4}{4\pi\hbar^3 c} = 109722 \text{ см}^{-1}.$$

Переходы

$$E_n \rightarrow E_2, \quad E_n \rightarrow E_3, \quad E_n \rightarrow E_1$$

дают серии Бальмера, Пашена и Лаймана водородного спектра (см. рис. 1).

¹E. Schroedinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. Leipzig, 1927.

Курант и Гильберт. Методы математической физики. Глава V, §12, ГТТИ. 1933 г.

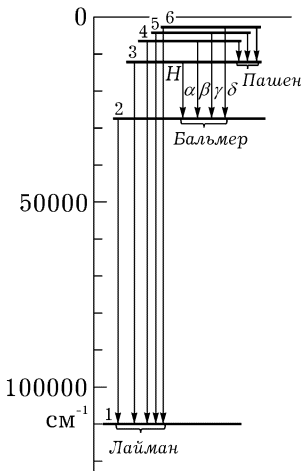


Рис. 1. Спектр атома водорода.

Для некулоновского поля термы с различными l , вообще говоря, различны.

По § 3 вероятности перехода получают путем разложения $X\psi_{nl} = -ex\psi_{nl}$, $Y\psi_{nl}$ и $Z\psi_{nl}$ по собственным функциям $\psi_{n'l'}$. Чтобы получить разложение величины

$$x\psi_{nl} = xf_{nl}(r)Y_l(\vartheta, \varphi) \quad (4.11)$$

по $\psi_{n'l'}$, надо сначала разложить xY_l на сфере по шаровым функциям. Применим к полиному $f = xU_l$ вышеприведенное разложение (4.7). Мы легко находим, что

$$\Delta f = \Delta(xU_l) = \frac{\partial}{\partial x}U_l = U_{l-1}^*.$$

Так как $\frac{\partial}{\partial x}U_l$ является потенциальной формой, то в разложение (4.8) входит только начальный член. Отсюда следует:

$$xU_l = U_{l+1} + r^2U_{l-1}.$$

Положим опять $U_l = r^l Y_l$, тогда

$$xY_l = rY_{l+1} + rY_{l-1}. \quad (4.12)$$

В разложение $x\psi_{nl}$ (4.11) по собственным функциям входят только такие члены $\varphi_{n'l'}$ = $f_{n'l'}(r)Y_{l'}$, для которых $l' = l \pm 1$. То же самое имеет место для $y\psi_{nl}$ и $z\psi_{nl}$. Отсюда следует *правило отбора для азимутального квантового числа*

$$l \rightarrow l \pm 1.$$

Для водорода это правило не может быть проверено на опыте, так как термы с различными l совпадают. Как показывает опыт, щелочные металлы Li, Na, K, Cs обладают «водородоподобными» спектрами. Наблюдаемые у них термы можно расположить в серии s , p , d , f , и иногда еще g . Термы каждой серии нумеруются с помощью главного квантового числа n . Поэтому

для термов s -серии пишем $1s$, $2s$, $3s$, ...

для термов p -серии пишем $2p$, $3p$, ... и т. д.

Для термов ns, np, nd, nf, ng имеет место формула

$$-\frac{R}{(n - \kappa)^2}, \quad (4.13)$$

где κ — поправка, мало зависящая от n и лежащая между $\frac{1}{2}$ и 0, и для высших серий (d, f и т. д.) очень близкая к нулю. Спектральные линии возникают при переходе от термов какой-либо серии к термам *соседней* серии. А именно, s -термы комбинируют только с p -термами, p -термы с s - и d -термами и т. д. (см. рис. 2). Для совпадения с вышеприведенными правилами отбора надо приписать сериям s, p, d, f значения $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

Водородоподобный характер спектра становится понятным, если принять, что, например, атом Li состоит из обладающего шаровой симметрией «остатка» Li^+ (ядро и два электрона), находящегося, как правило, в основном состоянии, и внешнего электрона, совершающего квантовые переходы. Поле остатка приближенно равно полю ядра, экранированного двумя электронами¹. Экранирование полно для внешних точек и неполно вблизи ядра. Поэтому экранированное поле не является чисто кулоновским полем. Его можно приближенно рассматривать на больших расстояниях, как кулоновское поле, как в атоме водорода, но на малых расстояниях к нему прибавляется, в качестве «возмущения», дополнительное притяжение, уменьшающее потенциальную энергию, а, следовательно, и собственные значения. Из «теории возмущений» (см. § 5) следует, что, когда собственные функции невозмущенной задачи малы вблизи ядра, влияние возмущения мало и, напротив, оно велико, когда собственные функции вблизи ядра велики. При больших значениях l собственные функции водородной задачи малы при малых r и их раз-

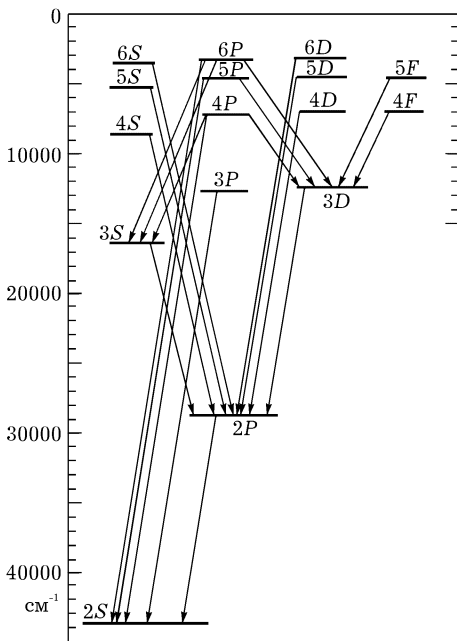


Рис. 2. Дуговой спектр лития.

¹Во втором приближении учитывается и «поляризация» остатка внешним электроном.

ложение в степенной ряд начинается с r^l . Это объясняет увеличение водородоподобности серий при увеличении l .

§ 5. Теория возмущений

Задача теории возмущений заключается в следующем. Оператор энергии H состоит из двух частей

$$H = H^0 + \varepsilon W.$$

Вторая часть представляет собой «возмущающий член» с малым множителем ε . Поэтому решаемая задача собственных значений имеет вид

$$(H^0 + \varepsilon W)\psi = E\psi. \quad (5.1)$$

Невозмущенная задача $H^0\varphi = E^0\varphi$ считается уже решенной. Мы считаем, что собственные функции $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ образуют нормированную ортогональную замкнутую систему и что соответствующие собственные значения E_1^0, E_2^0 расположены в порядке возрастающих величин. Нашей задачей является определить в первом приближении, т. е. с точностью до членов порядка ε^2 , собственные функции, и в особенности собственные значения возмущенной задачи.

Мы принимаем, что собственные значения непрерывно и дифференцируемо зависят от ε . Следовательно, n -ое собственное значение E_n лежит вблизи собственного значения невозмущенной задачи E_n^0 и может быть разложено по степеням ε (ряд Тейлора с остаточным членом)

$$E_n = E_n^0 + \zeta_n\varepsilon + \dots \quad (5.2)$$

Сначала мы опустим индекс n и разложим обе стороны (5.1) по ортогональной системе φ_ν . Мы имеем

$$\begin{aligned} \psi &\sim \sum_1^\infty c_\lambda \varphi_\lambda, \\ W\varphi_\mu &\sim \sum_1^\infty w_{\lambda\mu} \varphi_\lambda, \\ H^0\varphi_\lambda &= E_\lambda^0 \varphi_\lambda. \end{aligned}$$

Приравнивая коэффициенты разложения в (5.1), получаем

$$c_\lambda E_\lambda^0 + \varepsilon \sum_1^\infty w_{\lambda\mu} c_\mu = c_\lambda E. \quad (5.3)$$

Это уравнение является точным. E лежит вблизи одного из E_n^0 . Следовательно, если $E_\lambda^0 \neq E_n^0$, то при малых значениях ε величина $E_\lambda^0 - E$ так же больше некоторого заданного положительного числа. Поэтому (5.3) можно решить относительно c_λ

$$c_\lambda = \frac{\varepsilon \sum_1^\infty w_{\lambda\mu} c_\mu}{E_\lambda^0 - E}. \quad (5.4)$$

Следовательно, речь идет о том, какие $E_\lambda^0 \neq E_n^0$.

В невозможной задаче может быть k следующих друг за другом равных собственных значений, которые мы обозначим через $E_n^0 = E_{n+1}^0 = \dots = E_{n+k-1}^0$ (k -кратное вырождение). Тогда для $\lambda \neq n, n+1, \dots, n+k-1$ можно применить решение (5.4), откуда следует что c_λ с $\lambda \neq n, n+1, \dots, n+k-1$ *малые величины порядка ε* .

Но $c_n, c_{n+1}, \dots, c_{n+k-1}$ не малы или, по крайней мере, не все малы. Обозначим их предельные значения при $\varepsilon = 0$ через $c_n^0, c_{n+1}^0, \dots, c_{n+k-1}^0$, т. е. положим

$$c_\lambda = c_\lambda^0 + \dots. \quad (5.5)$$

Подставив (5.2) и (5.5) в (5.3), сравнивая члены с ε и приняв во внимание порядок величины членов c_λ с $\lambda \neq n, n+1, \dots, n+k-1$, получим

$$\sum_n^{n+k-1} w_{\lambda\mu} c_\mu^0 = \zeta c_\lambda^0 \quad (\lambda = n, n+1, \dots, n+k-1). \quad (5.6)$$

Исключая c_μ^0 , получим «вековое уравнение»

$$\begin{vmatrix} w_{nn} - \zeta & w_{n,n+1} & \dots & w_{n,n+k-1} \\ w_{n+1,n} & w_{n+1,n+1} - \zeta & \dots & w_{n+1,n+k-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ w_{n+k-1,n} & w_{n+k-1,n+1} & \dots & w_{n+k-1,n+k-1} - \zeta \end{vmatrix} = 0, \quad (5.7)$$

корни которого $\zeta_n, \zeta_{n+1}, \dots, \zeta_{n+k-1}$ по (5.2) определяют в первом приближении уровни энергии возмущенной задачи. k -кратно вырожденный терм E_n^0 вследствие возмущения «расщепляется» на k термов (не обязательно различных). Для каждого корня ζ_λ с помощью (5.6) определяем $c_n^0, \dots, c_{n+k-1}^0$, т. е. значения начальных членов рядов c_n, \dots, c_{n+k-1} . Начальные члены рядов для остальных c_λ (т. е. члены с ε) получаются из (5.4). Коэффициенты разложения найденного таким образом

решения возмущенной задачи отличаются только членами первого и высших порядков от коэффициентов линейной комбинации $c_n^0 \varphi_n + \dots + c_{n+k-1}^0 \varphi_{n+k-1}$.

Задачу «приведения к главным осям» (5.6) мы еще рассмотрим далее в § 8. Там будет показано, что i -кратному корню (5.7) соответствует i независимых решений (5.6), как это и требуется для нашей задачи собственных значений. Легко видеть, что решение задачи приведения к главным осям (5.6) одновременно дает «первое приближение» собственных значений и «нулевое приближение» собственных функций. Понятно, можно продолжить аппроксимирование до более высоких степеней ε , но мы не пойдем далее в этом направлении.

Полученное первое приближение собственных значений при возрастании ε становится неточным, как только в (5.4) знаменатель становится одного порядка величины с числителем, т. е. когда возмущенное значение E близко к другому терму $E_\lambda^0 \neq E_n^0$. Тогда говорят, что члены E_λ^0 и E_n^0 *взаимно возмущены*. Но взаимное возмущение исчезает, если исчезают входящие в числитель члены $w_{\mu\lambda}$, т. е. два термина E', E'' не возмущаются, хотя они близки друг к другу, когда $w_{\lambda\mu} = 0$ для $E_\lambda^0 = E', E_\mu^0 = E''$.

Способ вычисления возмущений меняется, когда «невозмущенные» собственные функции $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ являются не собственными функциями оператора H_0 , а решением различных приближенных задач собственных значений, и поэтому не образуют ортогональной системы. Мы все же предполагаем, что функции φ_ν образуют замкнутую систему или, по крайней мере, что собственные функции ψ полного оператора H с достаточным приближением могут быть заменены суммой $\sum_1^N c_\mu \varphi_\mu$, причем сумма содержит большое, но конечное число членов. Задача собственных значений $H\psi = E\psi$ тогда принимает вид

$$\sum c_\mu H\varphi_\mu = E \sum c_\mu \varphi_\mu. \quad (5.8)$$

В «нулевом приближении» $H\varphi_\mu = E_\mu \varphi_\mu$ и приравнивание коэффициентов слева и справа дает, как и прежде, то, что в нулевом приближении все c_μ равны нулю, за исключением тех c_μ , характеристические значения которых E_μ в нулевом приближении совпадают с E . Вместо того чтобы, как это мы делали ранее в (5.3), разлагать обе части по φ_μ , что сопряжено с известными трудностями вследствие неортогональности φ_λ , образуем из обеих сторон (5.8) скалярное произведение с φ_λ для $\lambda = n, n+1, \dots, n+k-1$:

$$\sum c_\mu (\varphi_\lambda, H\varphi_\mu) = E \sum c_\mu (\varphi_\lambda, \varphi_\mu).$$

$(\varphi_\lambda, \varphi_\mu)$ при $\lambda \neq \mu$ очень мало, так как φ_λ , как почти собственные функции оператора H , образуют почти ортогональную систему. Точно так же $(\varphi_\lambda, H\varphi_\mu)$ очень мало для $\lambda \neq \mu$, так как $H\varphi_\mu$ почти равно $E_\mu\varphi_\mu$. Если мы отбросим эти малые члены, которые, кроме того, умножены на малые коэффициенты c_μ (следовательно, для $\mu \neq n, n+1, \dots, n+k-1$) соответственно тому, как мы ранее пренебрегали членом с ε^2 , то остается конечная система уравнений, аналогичная (5.6)

$$\sum_n^{n+k-1} c_\mu (\varphi_\lambda, H\varphi_\mu) = E \sum_n^{n+k-1} c_\mu (\varphi_\lambda, \varphi_\mu).$$

Положим для сокращения $(\varphi_\lambda, \varphi_\mu) = g_{\lambda\mu}$ и $(\varphi_\lambda, H\varphi_\mu) = h_{\lambda\mu}$, тогда наша система уравнений принимает вид

$$\sum_n^{n+k-1} (h_{\lambda\mu} - E g_{\lambda\mu}) c_\mu = 0.$$

Исключение c_μ дает опять вековое уравнение

$$|h_{\lambda\mu} - E g_{\lambda\mu}| = 0,$$

откуда в первом приближении определяются значения энергии.

Если в вышеприведенных вычислениях не пренебрегать малыми членами с $\mu = n, n+1, \dots, n+k-1$, т. е. принимать во внимание всю сумму $\sum_1^N c_\mu \varphi_\mu$ и увеличивать N , то мы будем получать вековые уравнения все возрастающей степени, из которых мы все с большей точностью будем определять значения энергии. Это — метод Ритца для приближенного решения задачи собственных значений.

Теорию возмущений можно применить так же для исследования поведения заданной волновой функции при возмущении, зависящем от времени. Изложение этого вопроса можно найти в учебниках по квантовой механике.

§ 6. Момент импульса и бесконечно малые вращения

Компонентам момента импульса f -электронной системы по § 2 соответствуют операторы

$$\left. \begin{aligned} \hbar L_x &= \frac{\hbar}{i} \sum \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \hbar L_y &= \frac{\hbar}{i} \sum \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hbar L_z &= \frac{\hbar}{i} \sum \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \end{aligned} \right\} \quad (6.1)$$

где суммирование производится по всем электронам. Оператор для квадрата углового момента определяется выражением

$$\hbar^2 \mathfrak{L}^2 = \hbar^2 (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2).$$

Операторы L_x, L_y, L_z непосредственно связаны с пространственным вращением.

При вращении вокруг оси z всех точек (x, y, z) конфигурационного пространства электрона на «бесконечно малый» угол $\delta\alpha$ координаты x, y, z изменяются на

$$\delta x = -y\delta\alpha; \quad \delta y = x\delta\alpha; \quad \delta z = 0$$

(с точностью до величин, малых по сравнению с $\delta\alpha$). При вращении D пространства функция $\psi(q) = \psi(x, y, z)$ переходит в функцию $D\psi = \psi'$, определяемую выражением¹

$$\psi'(Dq) = \psi(q) \quad \text{или} \quad \psi'(q) = \psi(D^{-1}q),$$

где D^{-1} — обратное или инверсное вращение. Таким образом,

$$\psi'(x, y, z) = \psi(x - \delta x, y - \delta y, z - \delta z),$$

$$\delta\psi = \psi' - \psi = -\frac{\partial\psi}{\partial x}\delta x - \frac{\partial\psi}{\partial y}\delta y - \frac{\partial\psi}{\partial z}\delta z = \left(y \frac{\partial\psi}{\partial x} - x \frac{\partial\psi}{\partial y} \right) \delta\alpha.$$

Операция — $\left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$, которая вследствие приращения функции ψ при вращении $\delta\alpha$ определена с точностью до величин высшего порядка,

¹Это значит, что графическое изображение функции (система ее поверхностей уровней в пространстве) подчиняется вращению D .

называется *бесконечно-малым вращением вокруг оси Z*. Для функции от многих переменных $\psi(q_1, \dots, q_f)$ приращение при *одновременном* вращении всех точек q_1, \dots, q_f на тот же самый угол определяется оператором

$$I_z = - \sum_1^f \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -iL_z. \quad (6.2)$$

Как можно легко показать, операторы I_x, I_y, I_z удовлетворяют соотношениям коммутативности

$$\left. \begin{aligned} I_x I_y - I_y I_x &= I_z, \\ I_y I_z - I_z I_y &= I_x, \\ I_z I_x - I_x I_z &= I_y. \end{aligned} \right\} \quad (6.3)$$

В случае поля с шаровой симметрией собственные функции определенного уровня энергии при любом вращении, а следовательно, и при бесконечно малом вращении I_x, I_y или I_z , переходят опять в собственные функции того же уровня энергии; таким образом, линейная совокупность этих собственных функций всегда претерпевает линейное преобразование. Для одного электрона собственная функция является произведением функций $f(r)$ на шаровую функцию l -той степени Y_l . При операциях I_x, I_y, I_z она претерпевает определенное линейное преобразование. Множитель $f(r)$ остается инвариантным и поэтому несущественен. Например,

$$I_z Y_l^{(m)} = -im Y_l^{(m)},$$

(потому что $Y_l^{(m)}$ зависит от угла φ только через множитель $e^{im\varphi}$) и, следовательно,

$$L_z Y_l^{(m)} = m Y_l^{(m)}.$$

Таким образом, *функция $Y_l^{(m)}$ принадлежит к собственному значению m оператора L_z или: в состоянии $f(r)Y_l^{(m)}$ L_z имеет определенное значение m .*

Вычислим теперь оператор \mathcal{L}^2 . В случае одного электрона

$$\begin{aligned} -\mathcal{L}^2 &= \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = \\ &= \left(y^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} - 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - y \frac{\partial}{\partial y} - z \frac{\partial}{\partial z} \right) + \dots = \\ &= r^2 \Delta - \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 - \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right). \end{aligned}$$

Переходя к полярным координатам, с помощью (4.2) и выражения $x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} = r \frac{\partial}{\partial r}$, получаем

$$-\mathcal{L}^2 = \Lambda. \quad (6.4)$$

Отсюда следует по (4.4) и (4.6)

$$\mathcal{L}^2 Y_l = l(l+1) Y_l$$

и аналогично, так как оператор Λ действует только на ϑ и φ , но не на r ,

$$\mathcal{L}^2 f(r) Y_l = l(l+1) f(r) Y_l,$$

т. е. в состоянии $f(r) Y_l$ оператор \mathcal{L}^2 имеет определенное значение $l(l+1)$.

Следовательно, момент импульса $\hbar \mathcal{L}$ является вектором, квадрат которого в состоянии $f(r) Y_l^{(m)}$ ($m = l, l-1, \dots, -l$) имеет значение $\hbar^2 l(l+1)$, а составляющая по оси z — значение $\hbar m$. Для ясности можно представить себе вектор длины $\hbar l$, направление которого выбрано так, что его составляющая по оси Z принимает все возможные значения $\hbar l, \hbar(l-1), \dots, -\hbar l$.

Если составляющая по оси z имеет определенное значение, то составляющие по другим направлениям не могут иметь определенных значений: операторы L_x и L_z не коммутируют между собой и поэтому не обладают общей системой собственных функций. Шаровые функции $Y_l^{(m)}$, которые мы произвольно приняли за базис для всех шаровых функций, являются поэтому собственными функциями L_z в линейной совокупности всех шаровых функций.

1. Эффект Зеемана

Линейный возмущающий магнитный член в уравнении Шредингера для одного электрона имеет вид

$$W = \frac{e}{\mu c} (\mathcal{A} \cdot \mathbf{p}),$$

где μ — масса, e — заряд электрона, \mathcal{A} — вектор-потенциал ($\text{rot } \mathcal{A} = \mathfrak{H}$) и \mathbf{p} — вектор с компонентами $p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ и т. д.; в случае постоянного магнитного поля, имеющего напряжение \mathfrak{H} в направлении z ($\mathcal{A}_x = \frac{1}{2} y \mathfrak{H}_z$; $\mathcal{A}_y = -\frac{1}{2} x \mathfrak{H}_z$; $\mathcal{A}_z = 0$), это выражение сводится к следующему:

$$W = \varkappa \mathfrak{H}_z L_z, \quad \text{где } \varkappa = \frac{e\hbar}{2\mu c} = \text{магнетон Бора.}$$

Если H_0 — невозмущенный оператор энергии (обладающий центральной симметрией), то, согласно вышеизложенному, собственные функции оператора H_0 для определенного собственного значения E_0 можно подобрать так, чтобы они одновременно принадлежали к определенному собственному значению m оператора L_z . Тогда они являются одновременно собственными функциями суммы $H = H_0 + W = H_0 + \varkappa \mathfrak{H}_z L_z$ для собственного значения

$$E = E_0 + \varkappa \mathfrak{H}_z m. \quad (6.5)$$

Поэтому расщепление термов при эффекте Зеемана равно $\varkappa \mathfrak{H}_z m$. Дословно то же самое можно сказать и о системе со многими электронами. Собственные функции каждого уровня энергии можно при этом подобрать так, чтобы они одновременно являлись собственными функциями оператора L_z . Собственные значения m оператора L_z называются «магнитным квантовым числом», потому что, согласно предыдущему, атом ведет себя как магнит, магнитный момент которого в направлении Z , равен m магнетонов Бора. Частота ν расщепленной спектральной линии определяется соотношением

$$h\nu = E - E' = (E_0 - E'_0) + \varkappa \mathfrak{H}_z (m - m'). \quad (6.6)$$

2. Правило отбора для m

Вероятности переходов, которым пропорциональны интенсивности линий, излучаемых при эффекте Зеемана, можно по § 3 получить,

разлагая произведения $X\psi_n, Y\psi_n, Z\psi_n$ по собственным функциям $\psi_{n'}$. Выберем ψ_n и $\psi_{n'}$ снова так, чтобы при вращении D_α вокруг оси z на угол α они умножались на $e^{-im\alpha}$ или $e^{-im'\alpha}$, и положим

$$\begin{aligned}(X + iY)\psi_n &\sim \sum (X_{n'n} + iY_{n'n})\psi_{n'}, \\(X - iY)\psi_n &\sim \sum (X_{n'n} - iY_{n'n})\psi_{n'}, \\Z\psi_n &\sim \sum Z_{n'n}\psi_{n'}.\end{aligned}$$

В левой части этих рядов при вращении D_α , появляются множители $e^{-i(m+1)\alpha}, e^{-i(m-1)\alpha}, e^{-im\alpha}$. Вращение в правой части можно произвести двояко: или применив вращение D_α ко всем членам, что даст для членов с $\psi_{n'}$ множитель $e^{-im'\alpha}$, или весь ряд умножить на $e^{-i(m+1)\alpha}$, или соответственно на $e^{-i(m-1)\alpha}$, или на $e^{-im\alpha}$. Обе операции должны дать одинаковые результаты. Отсюда следует, что в первом ряду в действительности могут встречаться только члены с $m' = m + 1$, во втором только с $m' = m - 1$ и в третьем с $m' = m$. Таким образом, имеем правило отбора

$$m' = m + 1, m, m - 1 \quad (6.7)$$

с добавлением, что при $m' = m$ излучается только свет, поляризованный параллельно оси z , тогда как при $m' = m \pm 1$ наблюдателю в плоскости xy свет представляется линейно поляризованным в этой плоскости, а наблюдателю в направлении оси z — поляризованным по кругу¹.

Предыдущие соображения справедливы для любого силового поля с аксиальной симметрией и для любого числа электронов в предположении, что собственные функции можно подобрать так, чтобы они при вращении D_α умножались на $e^{-im\alpha}$. В случае эффекта Зеемана волновые числа для различных компонент расщепленной спектральной линии по (6.6) зависят только от разности $m - m'$, которая по (6.7) может быть только 0 или ± 1 . Это значит, что каждая линия распадается на три равно отстоящие компоненты, соответствующие переходам $m \rightarrow m + 1, m \rightarrow m, m \rightarrow m - 1$, для которых имеет место вышеприведенное правило поляризации. Это нормальный эффект Зеемана. Мы не имеем здесь возможности рассмотреть аномальный эффект, но вернемся к нему в IV разделе при изучении «вращающегося электрона».

¹Эти результаты легко получить из классических законов электродинамики, если изменение углового момента на ± 1 связать, согласно принципу соответствия, с круговым движением электрона.

ГЛАВА II

Группы и их представления

§ 7. Линейные преобразования

n -мерное векторное пространство (e_1, \dots, e_n) образовано линейными комбинациями $c_1 e_1 + \dots + c_n e_n$ n линейно-независимых базисных векторов e_1, \dots, e_n с комплексными коэффициентами c_1, \dots, c_n . Вообще мы будем называть векторным пространством любую совокупность произвольных величин, состоящую из линейных комбинаций n линейно-независимых величин. Так, например, в рассмотренных в разделе I задачах собственные функции каждого уровня энергии образуют векторное пространство.

Линейный оператор или *линейное преобразование* A векторного пространства в самое себя переводит каждый базисный вектор e_μ в новый вектор e'_μ

$$Ae_\mu = e'_\mu = \sum e_\lambda a_{\lambda\mu}, \quad (7.1)$$

и каждой линейной комбинации $v = \sum e_\lambda c_\lambda$ приводит в соответствие такую же линейную комбинацию e'_λ

$$Av = \sum \sum e_\lambda a_{\lambda\mu} c_\mu.$$

Коэффициенты Av равны, следовательно,

$$c'_\lambda = \sum a_{\lambda\mu} c_\mu. \quad (7.2)$$

При определенном выборе базисных векторов e_1, \dots, e_n линейное преобразование A представляется матрицей

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix},$$

которую часто тоже обозначают через A .¹

Применяя два линейных преобразования A и B одно за другим, сначала B , а потом A , получим произведение преобразований AB , которое, вследствие соотношения

$$ABe_\mu = A(Be_\mu) = A \sum e_\lambda b_{\lambda\mu} = \sum \sum e_\lambda a_{\lambda\kappa} b_{\lambda\mu},$$

может быть представлено произведением матриц $(a_{\lambda\kappa}) \cdot (b_{\lambda\mu})$ с элементами $\sum_\lambda a_{\lambda\kappa} b_{\lambda\mu}$.

Уравнение (7.2) можно записать в виде матричного уравнения

$$\begin{pmatrix} c'_1 \\ \vdots \\ c'_n \end{pmatrix} = (a_{\lambda\mu}) \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}.$$

Если детерминант $|A|$ матрицы A отличен от нуля, то можно решить (7.2) относительно c_μ и получить преобразование A^{-1} , обратное преобразованию A

$$A^{-1}Av = v \text{ для каждого вектора } v.$$

Поэтому произведение $A^{-1}A$, а также AA^{-1} является «идентичным преобразованием» $\mathbf{1}$, которое представляется «единичной матрицей».

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ & & \ddots & \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix}.$$

Если же, напротив, $|A| = 0$, то A не имеет обратной матрицы и называется *сингулярной* матрицей.

¹При применении этих формул надо обратить внимание на то, что каждое уравнение (7.1) соответствует столбцу матрицы A , а каждое уравнение (7.2) соответствует строке. Выписывая полностью уравнения (7.1)

$$\begin{aligned} Ae_1 &= e_1 a_{11} + e_2 a_{21} + \cdots + e_n a_{n1} \\ Ae_2 &= e_1 a_{12} + e_2 a_{22} + \cdots + e_n a_{n2}, \\ &\dots \end{aligned}$$

мы видим, что матрица коэффициентов справа является транспонированной относительно исходной.

Введем новые базисные векторы d_1, \dots, d_n с помощью базисного преобразования с несингулярной матрицей $P = (p_{\lambda\mu})$

$$d_\nu = P e_\nu, \quad e_\nu = P^{-1} d_\nu, \quad P^{-1} = (q_{\nu\lambda}),$$

тогда

$$\begin{aligned} Ad_\nu &= A \sum e_\mu p_{\mu\nu} = \sum \sum e_\lambda a_{\lambda\mu} p_{\mu\nu} = \\ &= \sum \sum \sum d_\nu q_{\nu\lambda} a_{\lambda\mu} p_{\mu\nu}; \end{aligned}$$

откуда следует, что то же самое преобразование A , отнесенное к новому базису, представляется матрицей $P^{-1}AP$. Если мы преобразуем все пространство с помощью преобразования Q , тогда преобразование A переходит в новое преобразование QAQ^{-1} . Действительно, если старое преобразование A переводит вектор v в w , то новое преобразование должно переводить вектор Qv в Qw , а это и дает преобразование QAQ^{-1} .

Мы говорим об *унитарном векторном пространстве*, если установлена *эрмитовская форма*

$$(v, v) = \sum \sum g_{\lambda\mu} \bar{c}_\lambda c_\mu; \quad g_{\lambda\mu} = \bar{g}_{\mu\lambda},$$

значение которой для любого вектора $v = (c_1, \dots, c_n)$, за исключением $v = 0$, всегда положительно (*определенная положительная* эрмитовская форма). При этом *скалярное произведение* двух векторов определяется выражением

$$(v, w) = \sum \sum g_{\lambda\mu} \bar{c}_\lambda d_\mu. \quad (7.3)$$

Если оно равно нулю, векторы называются *ортогональными*.

Можно выбрать *ортогональные* базисные векторы e_1, \dots, e_n так, чтобы $(e_\lambda, e_\mu) = 0$ для $\lambda \neq \mu$. Тогда $g_{\lambda\mu} = 0$ для $\lambda \neq \mu$.¹

Далее мы можем *нормировать* эти векторы так, чтобы $(e_\lambda, e_\lambda) = 1$ или $g_{\lambda\lambda} = 1$. Тогда

$$(v, v) = \sum \bar{c}_\lambda c_\lambda; \quad (v, w) = \sum \bar{c}_\lambda d_\lambda,$$

¹*Доказательство.* Если векторы e_1, \dots, e_n не ортогональны, то мы сначала заменим для $\lambda = 2, 3, \dots, n$ каждое e_λ на $e'_\lambda = e_\lambda + \beta_\lambda e_1$, где β выбрано так что $(e_1, e'_\lambda) = (e_1, e_\lambda) + \beta \cdot (e_\lambda, e_1) = 0$. Таким же образом заменим потом для $\lambda = 3, \dots, n$ каждое e'_λ на $e''_\lambda = e'_\lambda + \beta'_\lambda e'_2$ так, что $(e'_2, e''_\lambda) = 0$ и т. д. ■

и матрица $(g_{\lambda\mu}$ в (7.3) сводится к единичной матрице для новых ортогональных базисных векторов.

m -мерное линейное подпространство или частичное пространство (v_1, \dots, v_m) векторного пространства (e_1, \dots, e_n) состоит из всех линейных комбинаций m линейно-независимых векторов v_1, \dots, v_m . Даже когда v_λ не являются линейно-независимыми, их линейные комбинации образуют подпространство (v_1, \dots, v_m) , но тогда число его измерений меньше, чем m .

Для каждого m -мерного подпространства $\mathfrak{t} = (v_1, \dots, v_m)$ унитарного векторного пространства \mathfrak{R}_n существует *полностью перпендикулярное* к нему подпространство \mathfrak{t}' , состоящее из всех векторов w , ортогональных к $v_1 - v_m$. Если дополнить $v_1 - v_m$ ортогональными к ним базисными векторами $v_{m+1} - v_n$ до базиса всего пространства, то легко видеть, что перпендикулярное подпространство \mathfrak{t}' складывается из всех линейных комбинаций $v_{m+1} - v_n$. Следовательно, \mathfrak{t}' $(n - m)$ -мерно; \mathfrak{t} и \mathfrak{t}' образуют все пространство \mathfrak{R}_n , т. е. каждый вектор в \mathfrak{R}_n является суммой одного вектора из \mathfrak{t} и одного вектора из \mathfrak{t}' .

Линейное преобразование A называется *унитарным*, если оно оставляет неизменными все скалярные произведения, т. е. если

$$\sum g_{\lambda\mu} \bar{c}'_\lambda d'_\mu = \sum g_{\lambda\mu} \bar{c}_\lambda d_\mu \quad \text{при} \quad c'_\lambda = \sum a_{\lambda\mu} c_\mu, \quad d'_\lambda = \sum a_{\lambda\mu} d_\mu.$$

Это имеет место при условии

$$\tilde{A}GA = G,$$

где \tilde{A} — транспонированная комплексно сопряженная с A матрица, а $G = (g_{\lambda\mu})$. В частности, когда G единичная матрица, предыдущее условие сводится к

$$\tilde{A}A = E \quad \text{или} \quad \sum \bar{a}_{\lambda\mu} a_{\lambda\nu} = \delta_{\mu\nu}. \quad (7.4)$$

Поэтому \tilde{A} является матрицей, обратной A

$$A^{-1} = \tilde{A}. \quad (7.5)$$

Линейное преобразование A называется *эрмитовски симметричным* или *самосопряженным* (см. §1), если всегда $(Av, w) = (v, Aw)$.

При отнесении матрицы A к нормированной ортогональной системе базисных векторов самосопряженность выражается соотношением

$$a_{\lambda\mu} = \bar{a}_{\mu\lambda}. \quad (7.6)$$

Теорема. Если самосопряженное или унитарное¹ преобразование A переводит линейное подпространство в само себя, то оно, кроме того, преобразует и перпендикулярное ему подпространство в само себя.

Доказательство.

Для унитарных преобразований эта теорема очевидна. Для самосопряженных преобразований она вытекает из следующих соображений. Если v_1, \dots, v_m базисные векторы первого подпространства и если w любой перпендикулярный к ним вектор, то мы имеем

$$(Aw, v_\lambda) = (w, Av_\lambda) = 0,$$

поэтому Aw ортогонально ко всем v_λ . ■

Из этой теоремы вытекает, что как каждое самосопряженное, так и каждое унитарное преобразование обладает замкнутой (т. е. состоящей из n векторов) ортогональной системой собственных векторов v

$$Av = \lambda v.$$

Действительно, с помощью векового уравнения (см. §5)

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0 \quad (7.7)$$

находим некоторый собственный вектор v_1 , компоненты которого c_1, \dots, c_n дают решение системы уравнений

$$\begin{aligned} (a_{11} - \lambda)c_1 + a_{12}c_2 + \cdots &= 0 \\ a_{21}c_1 + (a_{22} - \lambda)c_2 + \cdots &= 0 \\ &\dots\dots\dots \\ a_{n1}c_1 + a_{n2}c_2 + \cdots &= 0. \end{aligned}$$

Перпендикулярное к нему пространство \mathfrak{R}_{n-1} , согласно вышеприведенной теореме, преобразуется матрицей A в само себя. Следовательно, мы можем определить тем же способом в \mathfrak{R}_{n-1} единичный вектор v_2 и т. д.

Если воспользоваться найденными v_1, \dots, v_n как базисными векторами для \mathfrak{R}_n , то преобразование A будет представляться диагональной матрицей.

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots \\ 0 & \lambda_2 & \cdots \\ \vdots & & \ddots \end{vmatrix}.$$

¹Следует подчеркнуть, что понятия унитарного и самосопряженного преобразования существенно различны, совпадая лишь в случае $A = E$. (Прим. ред.).

В этом случае говорят, что преобразование A отнесено к главным осям. Отсюда вытекает далее, что каждое собственное значение λ преобразования A встречается среди λ_ν , и все принадлежащие ему собственные векторы могут быть представлены линейными комбинациями векторов v_ν , для которых $\lambda_\nu = \lambda$.

Теорема. *Каждая система коммутирующих друг с другом унитарных или самосопряженных матриц может быть одновременно преобразована к главным осям.*

Доказательство.

Если все матрицы системы являются кратными единичной матрице¹, то доказательство тривиально. Пусть A — матрица системы, не кратная единичной матрице. Обозначим замкнутую ортогональную систему собственных векторов матрицы A через

$$v_1, v_2, \dots, v_k; \quad w_1, \dots, w_h; \dots;$$

а соответствующие им собственные значения через

$$\lambda_1, \lambda_1, \dots, \lambda_1; \quad \lambda_2, \dots, \lambda_2; \dots \quad (\lambda_1 \neq \lambda_2 \text{ и т. д.}).$$

Тогда собственному значению λ_1 соответствует линейное подпространство $\mathfrak{R}_k = (v_1, \dots, v_k)$, состоящее из всех собственных векторов, принадлежащих к этому значению. Точно так же λ_2 соответствует пространству \mathfrak{R}_h и т. д. Пусть теперь матрица B коммутирует с A . Тогда B должна преобразовывать пространства $\mathfrak{R}_k, \mathfrak{R}_h$ в самих себя (а именно, если v вектор в \mathfrak{R}_k , тогда $Av = \lambda_1 v$). Отсюда следует $ABv = BAv = B\lambda_1 v = \lambda_1 Bv$, а это обозначает, что Bv опять принадлежит к \mathfrak{R}_k .

Предположим теперь, что наша теорема доказана для пространства с меньшим числом измерений (для измерения 1 она тривиальна). Тогда в пространствах $\mathfrak{R}_k, \mathfrak{R}_h, \dots, \mathfrak{R}_m$ все преобразования A, B, \dots одновременно относятся к главным осям. Этим и доказывается теорема. ■

Левую часть векового уравнения (7.7) можно рассматривать как детерминант $|A - \lambda E|$ матрицы $A - \lambda E$. Среди его коэффициентов особенно важен коэффициент при $(-\lambda)^{n-1}$, так называемый «шпур» или след A

$$S(A) = a_{11} + a_{22} + \dots + a_{nn},$$

¹Т. е. имеют вид λE , где E — единичная матрица, а λ — обыкновенное число. (Прим. ред.).

а также независимый от λ член детерминант $|A|$. Так как левая часть $|A - \lambda E|$ векового уравнения остается инвариантной при преобразовании матрицы A к другому базису

$$|P^{-1}AP - \lambda E| = |P^{-1}(A - \lambda E)P| = |P|^{-1}|A - \lambda E| \cdot |P| = |A - \lambda E|,$$

то и все ее коэффициенты тоже инварианты. В частности

$$S(P^{-1}AP) = S(A).$$

§ 8. Группы

Совокупность \mathfrak{g} элементов a, b, c, \dots какого-либо типа (например, чисел, преобразований) называется группой, если она удовлетворяет следующим четырем условиям.

- 1) Каждой паре элементов a, b соответствует «произведение» $a \cdot b$ (или ab), которое тоже относится к \mathfrak{g} .
- 2) Ассоциативный закон: $ab \cdot c = a \cdot bc$.
- 3) Существует «единичный элемент» e или 1 со свойствами $ae = ea = a$.
- 4) Для каждого элемента a из \mathfrak{g} существует в \mathfrak{g} обратный элемент a^{-1} так, что $a \cdot a^{-1} = a^{-1} \cdot a = 1$.

Если $ab = ba$, группа называется *абелевой*.

Если элементами группы являются преобразования (например, линейные) или перестановки (перестановки предметов), а произведение ab — преобразование или перестановка, возникающая, когда применяют *сначала* b , а *потом* a (как в §7), то ассоциативный закон 2 выполняется автоматически. Единица e обозначает «тождественное преобразование», оставляющее все объекты неизменными, и a^{-1} обратное преобразование, уничтожающее преобразование a . *Следовательно, множество (неособенное) преобразований является группой, если оно для каждой пары, преобразований содержит также их произведение и для каждого преобразования содержит также обратное ему.* То же самое имеет место для групп перестановок.

Например, вещественные вращения трехмерного пространства вокруг неподвижной точки образуют неабелеву группу, группу вращения \mathfrak{b}_3 . Более общую группу получим, применив еще и отражение. Вращения вокруг неподвижной оси образуют абелеву группу. Преобразования Лоренца, т. е. вещественные несингулярные преобразования

четырёхмерного пространства, оставляющие инвариантной квадратичную форму $x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2$ и не меняющие направление течения времени, образуют группу Лоренца. Линейные преобразования в n -мерном векторном пространстве с детерминантом, равным единице, образуют *особую линейную группу* \mathfrak{c}_n . Унитарные преобразования с детерминантом, равным единице, образуют *особую унитарную группу* \mathfrak{u}_n . Перестановки n предметов образуют *симметричную группу* \mathfrak{S}_n .

Перестановки симметричной группы могут быть определены следующим образом. Пусть, например, P перестановка цифр 1, 2, 3, 4, 5, переводящая 1 в 5, 5 в 4, 4 в 1 и далее 2 в 3 и 3 в 2. Тогда пишут $P = (1\ 5\ 4)(2\ 3)$. Способ записи показывает, что P является произведением двух «циклических перестановок» $(1\ 5\ 4)$ и $(2\ 3)$. Точно так же $(1\ 2\ 3\ 4)$ обозначает циклическую перестановку, которая переводит 1 в 2, 2 в 3, 3 в 4 и 4 в 1.

Вышеуказанный «циклический способ записи» особенно удобен, когда речь идет о том, чтобы определить перестановку QPQ^{-1} , «сопряженную» с перестановкой P . Для этой цели запишем P как произведение циклических перестановок и применим перестановку Q к символам, входящим в эти циклы. Пусть, например,

$$P = (1\ 2\ 3\ 4\ 5), \quad Q = (2\ 3),$$

тогда

$$QPQ^{-1} = (1\ 3\ 2\ 4\ 5).$$

В любой группе \mathfrak{g} элементы tst^{-1} , сопряженные с элементом s , образуют *класс сопряженных друг с другом элементов группы*.

Каждая перестановка может быть записана как произведение транспозиций типа (ik) , переставляющих только эти две цифры. Например,

$$(1\ 2\ 3\ 4\ 5) = (1\ 2)(2\ 3)(3\ 4)(4\ 5).$$

Четные перестановки, т. е. произведения четного числа транспозиций сами по себе образуют группу, так называемую *знакопеременную группу* \mathfrak{A}_n .

Во многих абелевых группах элементы, составленные из a и b , обозначаются не через $a \cdot b$, как ранее, а через $a + b$. В этом случае пишут 0 вместо 1 (так как $a + 0 = a$) и $-a$ вместо a^{-1} (так как $-a + a = 0$). К этим аддитивным группам относятся, например, все векторные пространства, которые удовлетворяют соотношениям 2–4 [при аддитивном способе записи, например, $(a + b) + c = a + (b + c)$].

Векторное пространство имеет еще одну особенность: его элементы (векторы) можно не только сочетать сложением друг с другом, но и

сочетать путем умножения на (комплексные) числа; умноженный на θ вектор тоже дает вектор и мы имеем

$$\theta(u + v) = \theta u + \theta v. \quad (8.1)$$

Вообще, когда к элементам аддитивной группы применяются определенные «операторы» или «множители» θ со свойствами (8.1), то говорят о группе с операторами. Например, каждую систему линейных преобразований векторного пространства вместе со всеми числами θ можно рассматривать как операторную область для этого векторного пространства.

Часть элементов группы, образующая группу с тем же законом сочетания $a \cdot b$, называется *подгруппой*. Чтобы это имело место, она должна содержать вместе с a и b также и $a \cdot b$, вместе с a также и a^{-1} . Например, знакопеременная группа \mathcal{A}_n является подгруппой симметричной группы \mathfrak{S}_n .

В случае аддитивной группы подгруппа должна соответственно содержать элементы $a + b$ и $-a$. Для группы с оператором требуется, помимо того, чтобы подгруппа вместе с a содержала и θa (*допустимая подгруппа*). Например, подпространство векторного пространства является допустимой подгруппой; совокупность векторов, представляющих собой целые кратные одного вектора, образует недопустимую подгруппу.

Наиболее общим примером подгруппы неабелевой группы G является *центр* \mathfrak{Z} , состоящий из таких элементов z , которые коммутируют со всеми элементами \mathfrak{G} .

Из подгруппы \mathfrak{g} группы \mathfrak{G} путем умножения всех элементов \mathfrak{g} слева на любой фиксированный элемент a группы \mathfrak{G} получается «сопряженная система» или «смежный класс». Два элемента a, b относятся к одной и той же сопряженной системе, если $b^{-1}a$ принадлежит к \mathfrak{g} . Две различные сопряженные системы не имеют между собой общих элементов, и все эти системы, вместе взятые, образуют группу \mathfrak{G} . Например, сопряженными системами \mathcal{A}_n в \mathfrak{S}_n являются четные и нечетные перестановки.

Если умножить элементы сопряженной системы ($a\mathfrak{g}$) на элементы другой сопряженной системы ($b\mathfrak{g}$), то не всегда получается сопряженная система по отношению к \mathfrak{g} . Это имеет место, однако, в том случае, когда подгруппа \mathfrak{g} идентична со всеми «сопряженными» с ней подгруппами $a\mathfrak{g}a^{-1}$. Такая подгруппа называется *нормальным делителем*. Например, \mathcal{A}_n является нормальным делителем \mathfrak{S}_n . Точно так же центр любой группы всегда является ее нормальным делителем, тогда как \mathfrak{S}_n не является нормальным делителем \mathfrak{S}_{n+1} . Если помножить сопряженные системы $a\mathfrak{g}$ и $b\mathfrak{g}$ нормального делителя \mathfrak{g} указанным

образом друг на друга и если трактовать полученную сопряженную систему $ab\mathfrak{g}$ как произведение обеих исходных, то эти системы, рассматриваемые как элементы, тоже образуют группу, так называемую, *дополнительную группу* $\mathfrak{G}/\mathfrak{g}$. В абелевой группе (например, в векторном пространстве) все подгруппы являются нормальными делителями. Таким образом, в этом случае можно всегда построить дополнительную группу. Для построения дополнительной группы векторного пространства $\mathfrak{R} = (e_1, \dots, e_n)$ для подпространства $\mathfrak{r} = (v_1, \dots, v_m)$ объединяют в одну сопряженную систему все векторы, получающиеся из какого-либо вектора, путем прибавления всех векторов рассматриваемого подпространства и трактуют эти системы как элементы новой аддитивной группы. При умножении на число θ подпространство переходит в самое себя (т. е. оно является допустимой подгруппой) и поэтому каждая сопряженная система переходит в сопряженную систему. Поэтому можно применять умножение на число θ и для сопряженных систем, так что группа, элементы которой являются сопряженными системами, снова является также группой с операторами. Если дополнить базис подпространства (v_1, \dots, v_m) до базиса всего пространства прибавлением дальнейших линейно-независимых векторов v_{m+1}, \dots, v_n , то получается сопряженная система из всех векторов $c_1 v_1 + \dots + c_{m+1} v_{m+1} + \dots + c_n v_n$ с фиксированными коэффициентами c_{m+1}, \dots, c_n . Следовательно, разные сопряженные системы могут быть однозначно представлены векторами $c_{m+1} v_{m+1} + \dots + c_n v_n$. Отсюда следует, что *дополнительная группа* $\mathfrak{R}/\mathfrak{r}$ является $(n - m)$ -мерным векторным пространством.

Вообще, в каждой аддитивной группе с оператором θ все сопряженные системы подгруппы \mathfrak{g} можно умножить на оператор θ (предполагая, что подгруппа является допустимой), т. е. дополнительная группа $\mathfrak{R}/\mathfrak{r}$ является группой с той же областью операторов.

Если каждому элементу a группы \mathfrak{g} соответствует элемент \bar{a} группы $\bar{\mathfrak{g}}$ так, что произведению ab соответствует произведение $\bar{a}\bar{b}$ (и поэтому единичному элементу — единичный элемент, а обратному — обратный) и если при этом каждый элемент \mathfrak{g} по крайней мере раз встречается, как соответствующий элементу \bar{a} , то говорят, что группа \mathfrak{g} является *гомоморфным изображением* $\bar{\mathfrak{g}}$. (Например, пусть \mathfrak{g} — симметричная группа \mathfrak{S}_n . Приведем в соответствие каждой четной перестановке число $+1$ и каждой нечетной — число -1 . Тогда $\bar{\mathfrak{g}}$ будет группа, элементами которой являются числа $+1$ и -1 .)

Если различным элементам a, b соответствуют различные отображения \bar{a}, \bar{b} (что в предыдущем примере имеет место только при $n = 2$), то отображение называется *изоморфным*, а группы — *изоморфными*; они

различаются только обозначениями элементов, структура же их совершенно одинакова. Тогда пишут

$$\mathfrak{g} \cong \bar{\mathfrak{g}}.$$

В случае аддитивных групп с операторами для гомо- и изоморфизма требуется, помимо соответствия суммы $a + b$ сумме $\bar{a} + \bar{b}$, еще соответствие между θa и $\theta \bar{a}$ (поэтому обе группы должны обладать общей областью операторов). В этом случае говорят об *операторном гомоморфизме*. Например, два векторных пространства операторно-изоморфны, когда они обладают одинаковым числом измерений, так как тогда каждому базисному вектору одного пространства соответствует базисный вектор другого и каждой линейной комбинации первых — такая же линейная комбинация вторых. Каждое линейное преобразование векторного пространства является операторным гомоморфизмом, поскольку операторами служат обыкновенные числа.

Если группа \mathfrak{g} гомоморфна, но не изоморфна отображается группой $\bar{\mathfrak{g}}$, то элементы \mathfrak{g} , соответствующие единичному элементу $\bar{\mathfrak{g}}$, образуют, как легко видеть, нормальный делитель \mathfrak{h} в \mathfrak{g} и элементы \mathfrak{g} , отвечающие произвольному фиксированному элементу в $\bar{\mathfrak{g}}$, всегда образуют сопряженную систему этого нормального делителя. Таким образом, каждой сопряженной системе \mathfrak{h} соответствует однозначно элемент в $\bar{\mathfrak{g}}$, причем это соотношение является изоморфизмом. Таким образом, мы получаем следующий закон гомоморфизма.

Если \mathfrak{g} гомоморфно отображается в $\bar{\mathfrak{g}}$, то $\bar{\mathfrak{g}}$ изоморфно с дополнительной группой $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$, где \mathfrak{h} состоит из элементов \mathfrak{g} , соответствующих единичным элементам в $\bar{\mathfrak{g}}$. Обратно, \mathfrak{g} также гомоморфно отображается в каждой дополнительной группе $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$, если каждому элементу соответствует та сопряженная система, к которой он принадлежит. (В вышеприведенном примере, где группа $\bar{\mathfrak{g}}$ состояла из чисел $+1, -1$, \mathfrak{h} является знакопеременной группой.)

Закон гомоморфизма остается в силе и для групп с операторами; при этом вместо гомо- и изоморфизма нужно соответственно говорить об операторном гомо- или изоморфизме.

Особенно важным является тот частный случай понятия о гомоморфизме, когда отображающая группа $\bar{\mathfrak{g}}$ состоит из линейных преобразований векторного пространства \mathfrak{R} . При этом каждому элементу группы \mathfrak{g} соответствует несингулярное линейное преобразование A пространства \mathfrak{R} такого рода, что произведению $a \cdot b$ всегда соответствует произведение AB . В этом случае говорят о *представлении группы \mathfrak{g} линейными преобразованиями* (или матрицами). Число измерений n пространства представлений называется *степенью* представления. Если сопоставление является взаимнооднозначным, т. е. изоморфным, то пред-

ставление называют *точным*. Если представление не точно, то оно, по закону гомоморфизма, является точным представлением дополнительной группы $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$.

Для более подробного изучения основ теории групп можно воспользоваться книгами А. Speiser, *Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung* или В. L. van der Waerden, *Modern Algebra I*.¹

Применение представлений групп в квантовой механике основывается на следующем.

Уравнение Шредингера для системы частиц при определенных преобразованиях переменных, входящих в волновую функцию, переходит в самого себя, например:

а) при перестановках координат различных электронов (или иногда ядер), играющих одинаковую роль в уравнении;

б) при трансляциях, вращениях и отражениях пространства, не меняющих имеющегося силового поля. Если ядро в атоме рассматривается как неподвижный центр сил, то речь идет о вращениях вокруг этой точки и об отражении (симметрии) относительно нее. Для атома в однородном магнитном или электрическом поле группа вращений заменяется подгруппой вращений вокруг неподвижной оси. Если в двухатомной молекуле (в первом приближении) оба ядра считаются неподвижными центрами сил, то рассматривается вращение вокруг линии, соединяющей ядра, и отражение от проходящих через нее плоскостей. Для двух ядер с одинаковыми зарядами к этому еще добавляется отражение от средней плоскости, перпендикулярной к линии, соединяющей ядра, и т. д.

Рассмотренные преобразования шредингеровской задачи собственных значений в каждом случае образуют группу, а именно в случае а) симметричную перестановочную группу \mathfrak{S}_f , когда в системе имеется f электронов, и в случае б) группу вращений и отражений. Преобразования, соответствующие этим группам, дают вместе с тем преобразования волновых функций ψ , если предположить, что пространственное преобразование T (вращение или отражение), переводящее систему точек q_1, q_2, \dots, q_f в q'_1, \dots, q'_f , преобразует волновую функцию ψ в ψ' , где

$$\psi'(q'_1, \dots, q'_f) = \psi(q_1, \dots, q_f)$$

или, что то же самое,

$$\psi'(q_1, \dots, q_f) = \psi(T^{-1}q_1, \dots, T^{-1}q_f).$$

¹Русский перевод, Б. Л. Ван-дер-Варден. Современная алгебра. Т. I. ОНТИ, 1935.

Таким образом, функция ψ должна преобразовываться линейно, а это значит, что если S и T два преобразования, то

$$(ST)\psi = S(T\psi).$$

Так как при этих преобразованиях дифференциальное уравнение Шредингера не меняется, то его собственные функции должны переходить в собственные функции, соответствующие тому же собственному значению. *Следовательно, собственные функции каждого уровня энергии преобразуются линейно и эти преобразования образуют представления рассматриваемой группы.*

Если удастся установить и классифицировать различные возможные представления рассматриваемых групп, то этим одновременно дается классификация собственных значений и собственных функций атома и молекулы. На этом основывается групповая систематика термов.

§ 9. Эквивалентность и приводимость представлений

Часто бывает целесообразно связать с векторным пространством \mathfrak{R} представление об аддитивной группе с операторами. При этом операторами являются элементы группы a ; произведение av , a на вектор v , обозначает, что к вектору v применено линейное преобразование A , соответствующее a . Этот способ записи напрашивается сам собой при квантово-механических задачах. Результат применения вращения D или перестановки P к собственной функции ψ естественно обозначать через $D\psi$ или $P\psi$. При этом способе записи мы избегаем введения соответствующей матрицы A , что очень удобно, так как при одновременном рассмотрении различных пространств представлений, подпространств и т. д. пришлось бы вводить новые буквы A , A' и т. д. для их преобразований. Наконец, мы имеем то преимущество, что все понятия и законы теории групп можно непосредственно применять к пространству представлений, так как оно рассматривается как аддитивная группа с операторами. Так, например, представление операторного изоморфизма, примененное к двум пространствам представлений \mathfrak{R} , \mathfrak{R}' одной и той же группы \mathfrak{g} , сразу дает нам понятие об эквивалентности двух представлений.

Два представления \mathfrak{g} в \mathfrak{R} и \mathfrak{R}' называются эквивалентными, когда в \mathfrak{R} и \mathfrak{R}' базисные векторы можно выбрать таким образом, что каждый элемент группы в обоих пространствах представляется одной и той же матрицей. Это обозначает, что представление посредством

матрицы A эквивалентно представлению $P^{-1}AP$, где P какая-нибудь постоянная матрица.

Понятие допустимой подгруппы (т. е. инвариантной относительно оператора θ) приводит к понятию *инвариантного подпространства*, т. е. такого линейного подпространства, которое при преобразованиях рассматриваемого представления переходит в само себя. Если существует такое инвариантное подпространство \mathfrak{t} , не состоящее из нулевых векторов и не являющееся всем пространством \mathfrak{A} , то представление и соответствующее ему векторное пространство называется *приводимым* (по отношению к группе \mathfrak{g})¹.

Какой вид имеют матрицы приводимого представления? Мы выберем систему базисных векторов инвариантного подпространства u_1, \dots, u_h и дополним ее до базиса (u_1, \dots, u_n) полного пространства \mathfrak{A} . Мы имеем при этом

$$\left. \begin{aligned} au_\mu &= \sum_1^h u_\lambda p_{\lambda\mu} & (\mu = 1, \dots, h), \\ au_\nu &= \sum_1^h u_\lambda q_{\lambda\nu} + \sum_{h+1}^n u_\lambda s_{\lambda\nu} & (\nu = h+1, \dots, n). \end{aligned} \right\} \quad (9.1)$$

Поэтому матрица A имеет вид

$$A = \begin{pmatrix} P & Q \\ 0 & S \end{pmatrix},$$

где P , Q и S также являются матрицами и 0 обозначает нулевую матрицу. Матрица P относится к представлению \mathfrak{g} в подпространстве \mathfrak{t} .

Что означают матрицы S ?

Дополнительное пространство $\mathfrak{A}/\mathfrak{t}$ также допускает операторы a из \mathfrak{g} . Если перейти в уравнении (9.1) от векторов u к соответствующим им сопряженным системам \bar{u} (см. вторую часть закона гомоморфизма), то $\bar{u}_1, \dots, \bar{u}_h$ обращаются в нуль, так как все u_1, \dots, u_h принадлежат к подпространству \mathfrak{t} , т. е. к нулевой сопряженной системе, тогда как $\bar{u}_{h+1}, \dots, \bar{u}_n$ образуют линейно-независимый базис дополнительного пространства $\mathfrak{A}/\mathfrak{t}$. Таким образом, имеем

$$a\bar{u}_\nu = \sum_{h+1}^n \bar{u}_\lambda s_{\lambda\nu} \quad (\nu = h+1, \dots, n).$$

¹Для понятия приводимости не обязательно, чтобы операторы (a или θ) образовали группу; может быть задана произвольная система операторов, линейные преобразования которой переводят пространство \mathfrak{A} в само себя.

Следовательно, матрицы S образуют представление, которое связано с дополнительным пространством $\mathfrak{K}/\mathfrak{r}$.

В выборе дополнительных базисных векторов u_{h+1}, \dots, u_n имеется, понятно, некоторый произвол.

Если специальным выбором этих базисных векторов можно достичь того, чтобы все матричные элементы q равнялись нулю, то (u_{h+1}, \dots, u_n) также определяют инвариантное подпространство \mathfrak{s} . Тогда говорят, что пространство \mathfrak{K} распадается на инвариантные подпространства \mathfrak{r} и \mathfrak{s}

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{r} + \mathfrak{s}. \quad (9.2)$$

Точно так же о связанном с \mathfrak{K} представлении \mathfrak{D} говорят, что оно распадается на связанные с \mathfrak{r} и \mathfrak{s} представления \mathfrak{D}_1 и \mathfrak{D}_2 и пишут

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{D}_1 + \mathfrak{D}_2.$$

В этом случае матрица S относится к представлению пространства \mathfrak{s} . Отсюда сразу получаем закон изоморфизма. Из (9.2) следует, что $\mathfrak{s} \cong \mathfrak{K}/\mathfrak{r}$ (и также, что $\mathfrak{r} \cong \mathfrak{K}/\mathfrak{s}$)¹.

В дальнейшем мы будем главным образом иметь дело с представлениями групп при помощи унитарных преобразований. При этом для каждого инвариантного подпространства существует полностью перпендикулярное к нему подпространство \mathfrak{s} ; таким образом, в этом случае из приводимости вытекает распад.

Если \mathfrak{a} и \mathfrak{b} — подгруппы аддитивной абелевой группы, то символом $(\mathfrak{a}, \mathfrak{b})$ обозначают объединенную группу, которая состоит из всех сумм $a + b$ (a из \mathfrak{a} , b из \mathfrak{b}). Если каждый элемент $\mathfrak{s} = (\mathfrak{a}, \mathfrak{b})$ может быть однозначно представлен суммой $a + b$, то \mathfrak{s} называют *прямой суммой* \mathfrak{a} и \mathfrak{b} и пишут $\mathfrak{s} = \mathfrak{a} + \mathfrak{b}$, как в уравнении (9.2). Критерием прямооты суммы является то, что общим элементом подгруппы \mathfrak{a} и \mathfrak{b} является лишь нуль².

Соответственным образом определяется прямая сумма более чем двух подгрупп. Их обозначение

$$\mathfrak{s} = \mathfrak{a}_1 + \dots + \mathfrak{a}_h$$

¹Этот закон является частным случаем общего закона изоморфизма в теории групп

$$\mathfrak{B}/\mathfrak{A} \cong \mathfrak{B}\mathfrak{D},$$

в котором \mathfrak{B} — объединенная группа, \mathfrak{D} — общий наибольший делитель подгрупп $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}$. Этот закон имеет место, поскольку \mathfrak{A} является нормальным делителем \mathfrak{B} . См.: Б. Л. Ван-дер-Варден. Современная алгебра. Т. I, §40.

²В случае неабелевых групп надо еще добавить требование, чтобы \mathfrak{a} и \mathfrak{b} были нормальными делителями \mathfrak{s} .

показывает, что каждый элемент \mathfrak{S} может быть однозначно представлен суммой $a_1 + \dots + a_h$. Критерием для этого служит то, что каждое \mathfrak{a}_ν имеет только нулевой общий элемент с суммой предыдущих \mathfrak{a}_λ .

Аддитивная группа \mathfrak{G} с операторами (в частности, векторное пространство при каком-либо представлении) называется *неприводимой* или *минимальной*, если она не содержит никаких инвариантных подгрупп (кроме самой себя и нуля). Она называется *полностью приводимой*, если является прямой суммой неприводимых (дозволенных) подгрупп

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{g}_1 + \dots + \mathfrak{g}_h.$$

Точно так же представление называется полностью приводимым, если таковым является принадлежащее ему векторное пространство; тогда представление имеет «приводимую форму»

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{D}_1 + \dots + \mathfrak{D}_h.^1$$

В \mathfrak{D}_ν могут входить, конечно, эквивалентные пары.

Пример полностью приводимого представления.

Возьмем три базисных вектора e_1, e_2, e_3 и подвергнем их всем перестановкам симметричной группы \mathfrak{S}_3

$$\begin{array}{ll} (1\ 2) & e_1 = e_2 \\ (1\ 2) & e_2 = e_1 \\ (1\ 2) & e_3 = e_3 \end{array} \quad \begin{array}{ll} (1\ 2\ 3) & e_1 = e_2 \\ (1\ 2\ 3) & e_2 = e_3 \\ (1\ 2\ 3) & e_3 = e_1 \end{array}$$

Тогда мы получим представление перестановочной группы с помощью линейных (унитарных) преобразований. Представление приводимо, так как вектор $s = e_1 + e_2 + e_3$ инвариантен при всех перестановках; последнее относится также к подпространству или «лучу» \mathfrak{r}_1 , состоящему из всего многообразия $s\alpha$. Перпендикулярное к этому лучу подпространство, которое образовано разностями $e_1 - e_2, e_2 - e_3$, тоже инвариантно и, как легко видеть, не содержит более никаких инвариантных подпространств. Поэтому трехмерное векторное пространство \mathfrak{G} полностью приводимо

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{r}_1 + \mathfrak{r}_2,$$

¹Матрица представления имеет при этом следующий вид:

$$A = \begin{pmatrix} A_1 & & & 0 \\ & A_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & A_h \end{pmatrix},$$

где матрица A_γ относится к неприводимому представлению \mathfrak{D}_ν .

и представление распадается на два неприводимых представления 1-ой и 2-ой степени. Матрицы этих представлений могут быть легко определены. Представление 1-ой степени является «тождественным представлением», при котором каждой перестановке соответствует единичная матрица. Представление 2-ой степени обладает матрицами

$$(1\ 2) \sim \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (1\ 3) \sim \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}; \quad (2\ 3) \sim \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & -1 \end{pmatrix};$$

$$(1\ 2\ 3) \sim \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}; \quad (1\ 3\ 2) \sim \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}; \quad 1 \sim \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Унитарные представления (представления с помощью унитарных преобразований) и вообще системы унитарных преобразований всегда полностью приводимы (или неприводимы), потому что, если векторное пространство \mathfrak{R} приводимо и \mathfrak{r} инвариантное подпространство, то \mathfrak{R} распадается на \mathfrak{r} и на строго перпендикулярное к нему инвариантное подпространство \mathfrak{r}' . Если одно из этих двух пространств опять приводимо, то оно распадается таким же образом и т. д.

Встречающиеся в квантовой механике представления унитарны, потому что при любых вращениях или перестановках распространенный по всему фазовому пространству интеграл

$$N\psi = \int \bar{\psi}\psi dV$$

остается инвариантным.

Смысл приводимости представлений для квантовой механики заключается в следующем. Когда уровни энергии системы, например многоэлектронной системы, приближенно известны при пренебрежении некоторыми членами в выражении для энергии, которые далее вводят ся как возмущающие члены εW (при постепенном возрастании ε от нуля), то во многих случаях бывает известно, что возмущающие члены инвариантны относительно той же группы \mathfrak{g} , как и невозмущенный оператор H_0 .

Как невозмущенные, так и возмущенные функции при операциях группы \mathfrak{g} претерпевают ряд линейных преобразований, которые приводимы или неприводимы. В пределе $\varepsilon \rightarrow 0$ преобразования возмущенных функций должны переходить в преобразования невозмущенных функций. Ясно, однако, что приводимая группа преобразований не может переходить в неприводимую при $\varepsilon \rightarrow 0$, матрицы $\begin{pmatrix} P & Q \\ 0 & S \end{pmatrix}$ или $\begin{pmatrix} P & 0 \\ 0 & S \end{pmatrix}$ дают при $\varepsilon = 0$ матрицы того же типа. Точно так же при граничном переходе не меняются степени представления; в лучшем случае различные уровни энергии могут стремиться к совпадению, вследствие

чего два или более пространства с числом измерений n_1, n_2 сливаются в пространство с числом измерений $n_1 + n_2$, в котором при этом имеет место приводимое представление.

Отсюда следует: если в пределе при $\varepsilon = 0$ имеется неприводимое представление n -ой степени, то и для малого ε имеет место неприводимое представление той же степени.

И, так как параметр ε может быть постепенно увеличен до сколь угодно большого значения, сказанное остается в силе и при большой величине энергии возмущения. *Если в отсутствие возмущения имеется неприводимое представление группы \mathfrak{G} степени n и если возмущение инвариантно относительно этой группы, то возмущение, как бы велико оно ни было, не может вызвать расщепления термов и при любой его величине имеет место неприводимое представление порядка n .*

Аналогично получается следующий вывод: *если при $\varepsilon = 0$ имеется целиком приводимое представление степени n , которое распадается на неприводимые представления $\Sigma_1 + \Sigma_2 + \dots + \Sigma_r$, то n -кратный терм при возмущении может расщепиться максимум на r термов, собственные функции которых в пределе при $\varepsilon \rightarrow 0$ преобразуются по неприводимым представлениям $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots, \Sigma_r$.*

Мы установим позже для всех рассматриваемых групп все вообще возможные неприводимые представления. Их можно во всех встречающихся случаях отличать друг от друга номерами (квантовыми числами). При непрерывном изменении величины ε такие номера не могут внезапно (скачкообразно) меняться; поэтому при возрастании ε представление должно оставаться неизменным с точностью до эквивалентности. В вышеприведенном случае оно остается всегда одним из представлений $\Sigma_1, \dots, \Sigma_r$ (или суммой некоторых из них).

§ 10. Представления абелевых групп. Примеры

При унитарном представлении абелевой группы все матрицы представления коммутируют между собой и поэтому могут (согласно концу § 7) одновременно преобразовываться к главным осям. Если v_1, \dots, v_n — главные оси или собственные векторы, то одномерные подпространства $(v_1), \dots, (v_n)$ инвариантны относительно всех преобразований группы. Следовательно, представления распадаются исключительно на представления первой степени, которые, само собою разумеется, неприводимы.

ПРИМЕР 1. Представляемая группа называется *циклической группой порядка n* , если она состоит из степеней $1, a, a^2, \dots, a^{n-1}$ элемента a , причем $a^n = 1$. В представлении первого порядка элемент a представлен матрицей (α) . Тогда a^2 должно быть представлено (α^2) и т. д. и,

наконец, $a^n = 1$ представлено (α^n). Следовательно, $\alpha^n = 1$, откуда α есть n -ый корень из единицы. Существует n различных n -ых корней из единицы

$$\alpha = e^{\frac{2\pi im}{n}} \quad (m = 0, 1, \dots, n-1),$$

поэтому циклическая группа степени n имеет ровно n различных представлений первой степени. Любое представление распадается на представление первой степени, причем, естественно, данное представление первой степени может встречаться несколько раз.

Например, группа перестановок двух предметов (электронов) является циклической группой второй степени. Если a обозначает перестановку обоих предметов, то представление имеет вид

$$a \rightarrow (+1), \quad a \rightarrow (-1).$$

Оператор a не меняет векторов v_+ , относящихся к представлению $(+1)$, вектора же v_- , относящиеся к (-1) , меняют знак

$$av_+ = v_+, \quad av_- = -v_-.$$

Вектор v_+ называется «симметричным», v_- — «антисимметричным». Так, например, спектр атома гелия распадается на две совершенно раздельных системы термов, из которых одна относится к симметричным собственным функциям (синглетная система), а вторая к антисимметричным (триплетная система).

То же самое имеет место для группы, состоящей из отражения (инверсии) в начале координат (в трехмерном пространстве)

$$x' = -x; \quad y' = -y; \quad z' = -z$$

и тождественного преобразования. Здесь также имеется два типа базисных векторов v_+ , v_- . Вектор v_+ принадлежит к «характеру отражения $+1$ », вектор v_- к «характеру отражения -1 ». Это различие обуславливает распад системы термов любого атома на две подсистемы, отличающиеся значением характера отражений $w = \pm 1$.

ПРИМЕР 2. (Группа вращений вокруг неизменной оси). Каждое вращение D_φ определяется углом вращения φ . Если вращение D_φ представлено матрицей первого порядка $\chi(\varphi)$, то, чтобы произведению вращений соответствовало произведение матриц, должно иметь место

$$\chi(\varphi_1 + \varphi_2) = \chi(\varphi_1) \cdot \chi(\varphi_2).$$

Непрерывными решениями этого функционального уравнения являются функции

$$\chi(\varphi) = e^{c\varphi}.$$

Так как $\chi(2\pi) = \chi(0)$ (по крайней мере для однозначных представлений), то

$$e^{2\pi c} = 1,$$

следовательно, $ic = m$ с целночисленным m . Поэтому представление имеет вид

$$\chi(\varphi) = e^{-im\varphi}.$$

Отсюда следует, что существует бесконечное количество представлений первой степени, относящихся к значениям

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Из них образуется всякое однозначное непрерывное представление.

Этот способ рассмотрения применяется главным образом в молекулярных спектрах.

Рассмотрим в первом приближении двухатомную молекулу как систему из двух неподвижных ядер, вокруг которых вращаются электроны. При вращении вокруг линии, соединяющей ядра, собственные функции каждого уровня энергии переходят в самих себя. Мы получаем, таким образом, для каждого уровня энергии представление группы вращений вокруг этой оси, которое мы можем считать приведенным. Собственные функции, а следовательно, и соответственные термы можно различать по относящимся к ним различным представлениям первой степени с $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, к которым они принадлежат. Для абсолютного значения $|m|$ применяют символ Λ . Термы с $\Lambda = 0$ ($m = 0$) обозначают как Σ -термы, с $\Lambda = 1$ ($m = \pm 1$) как Π -термы, с $\Lambda = 2$, ($m = \pm 2$) как Δ -термы и т. д. Почему термы с противоположными значениями m (например, с $m = +1$ и $m = -1$) не отличаются в обозначении друг от друга, мы увидим ниже.

ПРИМЕР 3. (Группа вращений и отражений). Оператор энергии только что рассмотренной двухатомной молекулы с двумя неподвижными центрами допускает не только вращение вокруг неподвижной оси молекул α , но и отражения относительно плоскостей, проведенных через эту ось. Эти вращения и отражения образуют неабелеву группу \mathfrak{G} , *группу вращений и отражений*. Примем во внимание отражение от какой-нибудь определенной плоскости и обозначим его через s_y . Тогда из s_y и произвольных вращений можно получить все остальные отражения.

При этом имеют место соотношения:

$$\begin{aligned} D_\varphi \cdot D_\psi &= D_{\varphi+\psi} \\ D_\varphi s_y &= s_y D_{-\varphi}. \end{aligned}$$

В каждом пространстве представлений группы \mathfrak{G} можно сначала выполнить приведение подгруппы вращений. Это дает уже известные нам векторы v_m (где m целое число), которые при вращении D_φ умножаются на $e^{-im\varphi}$.

Положим теперь $m = \Lambda > 0$. При отражении s_y v_Λ переходит в вектор $v_{-\Lambda}$, так как

$$D_\varphi(s_y v_\Lambda) = s_y D_\varphi v_\Lambda = s_y e^{-i\Lambda\varphi} v_\Lambda = e^{i\Lambda\varphi} (s_y v_\Lambda).$$

v_Λ и $v_{-\Lambda}$ образуют двухмерное подпространство $\mathfrak{t}_\Lambda = (v_\Lambda, v_{-\Lambda})$, инвариантное относительно группы \mathfrak{G} и не содержащее меньших инвариантных подпространств. В самом деле, если бы в пространстве \mathfrak{t}_Λ существовало одномерное инвариантное подпространство \mathfrak{t}' , то оно вместе с тем было бы неприводимым пространством представлений подгруппы вращений. Тогда его базисный вектор должен был бы при вращении на φ умножаться на $e^{im\varphi}$, где m может быть только $\pm\Lambda$, так как только эти два представления группы вращений входят, как слагающие, в пространство представлений \mathfrak{t}_Λ . Но при отражении этот базисный вектор переходит в другой, относящийся к характеру вращения $-\Lambda$, поэтому подпространство \mathfrak{t}' должно быть по меньшей мере двухмерным и пространство представлений $(v_\Lambda, v_{-\Lambda})$ неприводимо. Отсюда следует, что в молекуле с двумя неподвижными ядрами к каждому собственному значению относятся только две собственные функции $\psi_\Lambda, \psi_{-\Lambda}$.

Представляющие матрицы для вращения D_φ и отражения s_y имеют вид

$$\begin{pmatrix} e^{-i\Lambda\varphi} & 0 \\ 0 & e^{i\Lambda\varphi} \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Это представление обозначается символом \mathfrak{A}_Λ .

В случае $\Lambda = 0$, когда векторы v_0 инвариантны при всех вращениях, $v_{-\Lambda}$ и v_Λ не отличаются друг от друга. Если пространство векторов v_0 рассматривается, как пространство преобразований циклической группы, состоящей из тождества и отражений, и если эти представления циклической группы приводимы, то существует два типа представлений первой степени, определяющих «характером отражения» $+1$ и -1 и обозначаемых через \mathfrak{A}_0^+ и \mathfrak{A}_0^- . Базисные векторы неприводимого пространства представлений \mathfrak{A}_0^\pm при каждом отражении умножаются на ± 1 и остаются инвариантными при всех вращениях. Следовательно, неприводимыми представлениями группы инверсии \mathfrak{G} являются $\mathfrak{A}_0^+, \mathfrak{A}_0^-, \mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \mathfrak{A}_3, \dots$

Как показывает предыдущий пример, для неабелевой группы \mathfrak{g} могут тоже существовать неприводимые представления первого порядка, но они обязательно являются неточными, так как представляющие

матрицы коммутируют друг с другом, тогда как элементы группы не коммутируют между собой. Так как элементам группы ab и ba не соответствует одна и та же матрица, то «коммутатору»

$$ab(ba)^{-1} = aba^{-1}b^{-1}$$

соответствует единичная матрица. Все эти коммутаторы и их произведения образуют подгруппу в \mathfrak{g} — «коммутант», элементы которой представляются единичными матрицами. Таким образом, представление является точным представлением (абелевой) дополнительной группы $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$, где нормальный делитель \mathfrak{h} по крайней мере охватывает коммутант.

ПРИМЕР 4. Симметрическая группа \mathfrak{S}_n ($n > 2$) не является абелевой. Коммутаторами ее (между прочим) являются перестановки

$$(ij)(ijk)(ij)^{-1}(ijk)^{-1} = (ijk),$$

которые все «трехцикличны». Как легко видеть, они и их произведения образуют «знакопеременную группу» \mathfrak{A}_n (§ 8). Поэтому каждое представление первой степени группы \mathfrak{S}_n является одновременно представлением группы $\mathfrak{S}_n/\mathfrak{A}_n$. Так как эта дополнительная группа является циклической группой второго порядка, то она имеет только два представления первой степени: одно *тождественное* или *симметричное* представление, в котором всем перестановкам соответствует единичная матрица (1); другое — *антисимметричное* представление, в котором четным перестановкам соответствует матрица (1), а нечетным — матрица (-1). Все остальные представления группы \mathfrak{S}_n выше, чем первой степени.

ПРИМЕР 5. (СИММЕТРИЧЕСКАЯ ГРУППА \mathfrak{S}_3). Ее неприводимые представления можно определить совершенно таким же способом, как и представления группы вращений и отражений \mathfrak{G} , рассмотренные в примере 3, а именно, исходя из произвольного представления \mathfrak{S}_3 и осуществляя приведение содержащегося в нем представления знакопеременной группы \mathfrak{A}_3 . Группа \mathfrak{A}_3 циклична и состоит из 3 перестановок 1, (1 2 3), (1 3 2).

Согласно первому примеру, существует только три представления первого порядка тройной циклической группы, при которых элементам 1 соответствует корень третьей степени из единицы

$$1 \quad \text{или} \quad \rho = e^{\frac{2\pi i}{3}} \quad \text{или} \quad \rho' = \rho^{-1} = e^{-\frac{2\pi i}{3}}.$$

Вектор v_ρ , соответствующий корню ρ при применении перестановки $(1\ 2)$, дает вектор $v_{\rho'}$, соответствующий ρ^{-1} , так как

$$\begin{aligned}(1\ 2\ 3) v_{\rho'} &= (1\ 2\ 3) (1\ 2) v_\rho = (1\ 2) (1\ 2\ 3)^{-1} v_\rho = \\ &= (1\ 2) \rho^{-1} v_\rho = \rho^{-1} v_{\rho'}.\end{aligned}$$

Векторы v_ρ , $v_{\rho'}$ образуют пространство неприводимого представления второй степени. В пространстве векторов v_1 , остающихся инвариантными при перестановках 1 , $(1\ 2\ 3)$, $(1\ 3\ 2)$, находим, применяя циклическую группу 1 , $(1\ 2)$, еще два представления первой степени, а именно тождественное и антисимметричное. Таким образом, существует совокупность двух представлений первого порядка и одного неприводимого представления второго порядка. Из приведенного доказательства следует, что каждое представление целиком распадается на неприводимые представления трех названных типов. Найденное в примере § 9 представление второй степени должно быть эквивалентно описанному здесь представлению второй степени $(v_\rho, v_{\rho'})$, что легко подтверждается вычислением.

§ 11. Теоремы однозначности

Теорема 1. Если $\mathfrak{G} = \mathfrak{g}_1 + \dots + \mathfrak{g}_h$ целиком, приводимая аддитивная группа, а \mathfrak{H} любая (дозволенная) подгруппа, то

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{H} + \mathfrak{g}_{\nu_1} + \dots + \mathfrak{g}_{\nu_k}$$

при надлежащем выборе \mathfrak{g}_{ν_i} из группы \mathfrak{g} .

Доказательство.

Построим

$$\mathfrak{H}_1 = (\mathfrak{H}, \mathfrak{g}_1),$$

$$\mathfrak{H}_2 = (\mathfrak{H}_1, \mathfrak{g}_2),$$

...

$$\mathfrak{H}_h = (\mathfrak{H}_{h-1}, \mathfrak{g}_h) = \mathfrak{G}.$$

Пересечение \mathfrak{H} и \mathfrak{g}_1 является инвариантной подгруппой \mathfrak{g}_1 , следовательно, оно является либо \mathfrak{g}_1 , либо нулем, так как по предположению \mathfrak{g}_1 неприводимо. Если пересечение равно \mathfrak{g}_1 , то \mathfrak{g}_1 содержится в \mathfrak{H} , откуда $\mathfrak{H}_1 = \mathfrak{H}$. Если пересечение равно нулю, то $(\mathfrak{H}, \mathfrak{g}_1)$ прямая сумма, и поэтому $\mathfrak{H}_1 = \mathfrak{H} + \mathfrak{g}_1$.

Таким же образом, как и с \mathfrak{H}_1 , поступаем и со всеми остальными группами \mathfrak{H}_ν и достигаем того, что все скобки $(\mathfrak{H}_{\nu-1}, \mathfrak{g}_\nu)$ либо превращаются в прямые суммы, либо приводятся к члену $\mathfrak{H}_{\nu-1}$. Из совокупности всех этих уравнений получаем, что $\mathfrak{G} = \mathfrak{H}_h$ является прямой суммой \mathfrak{H} и некоторых \mathfrak{g}_ν , что и требовалось доказать. ■

Теорема 2. *Если*

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{g}_1 + \mathfrak{g}_2 + \cdots + \mathfrak{g}_h$$

одновременно

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{g}'_1 + \mathfrak{g}_2 + \cdots + \mathfrak{g}_h,$$

то

$$\mathfrak{g}_1 \cong \mathfrak{g}'_1.$$

Доказательство.

Из приведенного в § 9 закона изоморфизма следует, что \mathfrak{g}_1 и \mathfrak{g}'_1 оба изоморфны с дополнительной группой

$$\mathfrak{G}/\mathfrak{g}_2 + \cdots + \mathfrak{g}_h.$$

Теорема 3. *Если*

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{g}_1 + \mathfrak{g}_2 + \cdots + \mathfrak{g}_r$$

и $\mathfrak{G} = \mathfrak{h}_1 + \mathfrak{h}_2 + \cdots + \mathfrak{h}_s$ — два разложения целиком приводимой аддитивной группы на неприводимые, то $r = s$ и \mathfrak{g}_ν , взятые в той или иной последовательности, изоморфны с \mathfrak{h}_μ .

Доказательство.

Применяя первую теорему с $\mathfrak{H} = \mathfrak{h}_2 + \cdots + \mathfrak{h}_s$, получаем

$$\mathfrak{G} = (\mathfrak{h}_2 + \cdots + \mathfrak{h}_s) + \left(\sum \mathfrak{g}_\nu\right),$$

где $\sum \mathfrak{g}_\nu$ — сумма некоторых \mathfrak{g}_ν . Из второй теоремы следует, что $\sum \mathfrak{g}_\nu \cong \mathfrak{h}_1$. Так как \mathfrak{h}_1 неприводимо, то сумма $\sum \mathfrak{g}_\nu$ тоже должна быть неприводимой и поэтому должна состоять из одного члена, а следовательно, (при надлежащей нумерации \mathfrak{g}_ν) из члена \mathfrak{g}_1 . Таким образом, мы имеем $\mathfrak{g}_1 \cong \mathfrak{h}_1$ и

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{h}_3 + \cdots + \mathfrak{h}_s + \mathfrak{g}_1.$$

Применяя опять первую теорему с $\mathfrak{H} = \mathfrak{h}_3 + \cdots + \mathfrak{h}_s + \mathfrak{g}_1$, получим

$$\mathfrak{G} = (\mathfrak{h}_3 + \cdots + \mathfrak{h}_s + \mathfrak{g}_1) + \sum' \mathfrak{g}_\nu$$

(сумма \sum' не содержит \mathfrak{g}_1), откуда, сравнивая с предыдущим уравнением, получаем по второй теореме $\sum \mathfrak{g}_\nu \cong \mathfrak{h}_2$. Следовательно, сумма опять состоит из одного члена, а именно из \mathfrak{g}_2 . Мы имеем $\mathfrak{g}_2 \cong \mathfrak{h}_2$ и

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{h}_3 + \cdots + \mathfrak{h}_s + \mathfrak{g}_1 + \mathfrak{g}_2.$$

Продолжая, получим $\mathfrak{g}_\nu \cong \mathfrak{h}_\nu$ ($\nu = 1, 2, \dots, s-1$) и

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{h}_s + \mathfrak{g}_1 + \cdots + \mathfrak{g}_{s-1}.$$

Отсюда опять по второй теореме $\mathfrak{h}_s \cong \mathfrak{g}_s + \cdots + \mathfrak{g}_r$, а следовательно, так как последняя сумма может состоять только из одного члена, то $r = s$ и $\mathfrak{g}_s \cong \mathfrak{h}_s$. ■

В частности, из этой теоремы следует, что неприводимые составные части, на которые распадается представление, зависят только от самого этого представления, а не от выбранного разложения векторного пространства на неприводимые подпространства. Поэтому имеет, например, определенный смысл говорить, что в заданном представлении \mathfrak{D} неприводимое представление \mathfrak{D}_1 содержится три раза, а другое представление \mathfrak{D}_2 один раз.

Из первой теоремы вытекает важное соотношение

$$\mathfrak{G}/\mathfrak{H} \cong \mathfrak{g}_{\nu_1} + \cdots + \mathfrak{g}_{\nu_k}.$$

Так как каждое гомоморфное изображение \mathfrak{G} изоморфно с дополнительной группой $\mathfrak{G}/\mathfrak{H}$, мы имеем:

Теорема 4. *Каждое голоморфное изображение целиком приводимой аддитивной группы изоморфно с суммой некоторых компонент \mathfrak{g}_ν группы \mathfrak{g} .*

§ 12. Преобразования произведений по Кронекеру

Пусть заданы преобразование A n -мерного векторного пространства \mathfrak{R}_n и преобразование B пространства \mathfrak{R}_m . В качестве \mathfrak{R}_n мы можем взять совокупность линейных форм $c_1 u_1 + \cdots + c_n u_n$ с n переменными u_1, \dots , а в качестве \mathfrak{R}_m — совокупность линейных форм $d_1 v_1 + \cdots + d_m v_m$. Величины u_λ и v_ρ являются базисными векторами.

$n \cdot m$ линейно-независимых произведений $u_\lambda v_\rho$ тоже могут быть использованы как базисные элементы векторного пространства, векторы которого имеют форму $\sum c_{\lambda\rho} u_\lambda v_\rho$. Если теперь мы преобразуем u

с помощью A и v с помощью B , то и произведение $u_\lambda v$ подвергнется линейному преобразованию

$$u'_\mu v'_\sigma = \sum u_\lambda v_\rho a_{\lambda\mu} \beta_{\rho\sigma},$$

которое обозначается как *произведение преобразований* $A \times B$. Оно применяется прежде всего в тех случаях, когда A и B являются представлениями одного и того же оператора a группы \mathfrak{g} . При этом $(A \times B)u_\lambda v_\rho$ является просто результатом применения оператора a к произведению $u_\lambda v_\rho$. Если A и B образуют два представления \mathfrak{D} и \mathfrak{D}' группы \mathfrak{g} , то $A \times B$, очевидно, образуют представление той же группы, называемое *произведением представлений* $\mathfrak{D} \times \mathfrak{D}'$.

Таким же образом можно умножить друг на друга более чем два представления. Мы получаем при этом представление типа

$$\mathfrak{D} \times \mathfrak{D}' \times \mathfrak{D}'' = (\mathfrak{D} \times \mathfrak{D}') \times \mathfrak{D}'' = \mathfrak{D} \times (\mathfrak{D}' \times \mathfrak{D}'').$$

Произведение двух унитарных преобразований тоже унитарно. Доказательство этой теоремы предоставляем читателю.

Пусть \mathfrak{D} и $\tilde{\mathfrak{D}}$ — два неприводимых представления группы \mathfrak{G} . Спрашивается, при каком условии в произведении представлений содержится в качестве составной части тождественное представление или, что то же самое, при каком условии в пространстве представлений $\mathfrak{D} \times \tilde{\mathfrak{D}}$ существует инвариантный вектор?

Если $\mathfrak{R} = (u_1, \dots, u_n)$ — пространство представления \mathfrak{D} и $\mathfrak{S} = (v_1, \dots, v_m)$ пространства представления $\tilde{\mathfrak{D}}$, то каждый вектор пространства произведения имеет вид

$$w = \sum \sum c_{\lambda\rho} u_\lambda v_\rho = \sum_1^n u_\lambda v'_\lambda \quad \left(v'_\lambda = \sum_1^m c_{\lambda\rho} v_\rho \right).$$

Для того чтобы w было инвариантным, по отношению к каждому элементу a группы должно иметь место равенство

$$aw = \sum_1^n (au_\lambda) (av'_\lambda) = \sum_1^n u_\lambda v'_\lambda.$$

Положим

$$au_\lambda = \sum_1^n u_\mu \alpha_{\mu\lambda}.$$

Это дает

$$\sum \sum u_\mu \alpha_{\mu\lambda} \cdot av'_\mu = \sum u_\mu v'_\mu$$

или

$$\sum_1^n \alpha_{\mu\lambda} \cdot av'_\lambda = v'_\mu. \quad (12.1)$$

Если мы положим $\alpha_{\mu\lambda} = \alpha'_{\lambda\mu}$ (транспонированная матрица) и обозначим через $(\beta_{\lambda\mu})$ матрицу обратную $(\alpha_{\lambda\mu})$, то (12.1) можно решить относительно av'_λ , после чего, помножив на $\beta_{\mu\nu}$ и просуммировав по μ , получаем

$$av'_\nu = \sum v'_\mu \beta_{\mu\nu}. \quad (12.2)$$

Отсюда, во-первых, следует, что (v'_1, \dots, v'_n) является подпространством \mathfrak{S} , инвариантным относительно группы \mathfrak{g} . Так как \mathfrak{S} неприводимо, то (v'_1, \dots, v'_n) совпадает с \mathfrak{S} . Поэтому число измерений t равно максимум n : $t \leq n$. Меняя ролями \mathfrak{X} и \mathfrak{S} , получаем также $n \geq t$, откуда $t = n$. Следовательно, векторы v'_1, \dots, v'_n линейно-независимы: они могут быть использованы как базисные векторы для \mathfrak{S} и обозначены через v_1, \dots, v_n . Формула (12.2) показывает, что элементу группы a в представлении $\tilde{\mathfrak{D}}$ соответствует матрица $(\beta_{\lambda\mu})$.

Следовательно, для того чтобы, в пространстве представлений $\mathfrak{D} \times \tilde{\mathfrak{D}}$ существовал инвариантный вектор w , матрицы $\tilde{\mathfrak{D}}$, отнесенные к соответственно выбранному базису (v_1, \dots, v_n) , должны быть обратны транспонированным матрицам представления \mathfrak{D} ; при этом инвариантный вектор имеет вид

$$w = \sum_1^n u_\lambda v_\lambda.$$

Соотношение между двумя представлениями \mathfrak{D} и $\tilde{\mathfrak{D}}$, заключающееся в том, что $\sum u_\lambda v_\lambda$ является инвариантным, естественно, обратимо: матрицы \mathfrak{D} также являются обратными по отношению к транспонированным матрицам представления $\tilde{\mathfrak{D}}$. Представления \mathfrak{D} и $\tilde{\mathfrak{D}}$, связанные между собой таким соотношением, называются *контрагredientными друг к другу*. Каждому представлению \mathfrak{D} соответствует контрагredientное представление $\tilde{\mathfrak{D}}$. Если \mathfrak{D} приводимо, то приводимо

и $\tilde{\mathfrak{D}}$, и обратно. В случае унитарных представлений транспонированно-обратные матрицы $(\beta_{\lambda\mu})$ комплексно-сопряжены с $(\alpha_{\lambda\mu})$ и, следовательно, в этом случае контрагredientное представление одновременно является и комплексно-сопряженным.

Поэтому, если целиком приводимое представление $\mathfrak{D} = \mathfrak{D}_1 + \mathfrak{D}_2 + \dots + \mathfrak{D}_h$ содержит как составную часть определенное неприводимое представление $\tilde{\mathfrak{J}}$, контрагredientное к \mathfrak{J} , то для того, чтобы произведение представлений $\mathfrak{D} \times \mathfrak{J} = \mathfrak{D}_1 \times \mathfrak{J} + \dots + \mathfrak{D}_h \times \mathfrak{J}$ в своем разложении содержало один раз тождественное представление, необходимо и достаточно, чтобы \mathfrak{J} было контрагredientно к одному из \mathfrak{D}_ν .

Отсюда следует: для того чтобы произведение представлений $\mathfrak{D} \times \mathfrak{G}$ содержало в качестве составной части неприводимое представление $\tilde{\mathfrak{J}}$, произведение представлений $\mathfrak{D} \times \mathfrak{G} \times \mathfrak{J}$ должно, по крайней мере раз, содержать тождественное представление. Это соотношение симметрично относительно \mathfrak{D} , \mathfrak{G} и \mathfrak{J} .

Для абелевых групп и вообще в случае представлений первой степени произведение представлений довольно тривиально. Если $(\chi(a))$ и $(\chi'(a))$ матрицы, представляющие элемент a группы, то $(\chi(a)\chi'(a))$ представляющая матрица для a в произведении представлений. Если представление $\mathfrak{D}: a \rightarrow \alpha$ первой степени, а другое представление $\mathfrak{D}' a \rightarrow A$ имеет любой характер, то произведение представлений дает $a \rightarrow \alpha A$. Если \mathfrak{D}' неприводимо, то $\mathfrak{D} \times \mathfrak{D}'$ тоже неприводимо, потому что приводимая система αA при умножении всех матриц на α^{-1} дала бы приводимую систему A . Но при представлениях степени выше первой произведение неприводимых представлений может быть приводимо.

ПРИМЕР 6. Вычислим и разложим на неприводимые произведения представлений \mathfrak{A}_0^+ , \mathfrak{A}_0^- , \mathfrak{A}_1 , \mathfrak{A}_2 , ... аксиальной группы инверсий (§ 10, пример 3).

Базисными векторами представлений \mathfrak{A}_λ и \mathfrak{A}_μ (при $\lambda > 0$ и $\mu > 0$) являются $u_{\pm\lambda}$ и $v_{\pm\mu}$, а их произведениями — $-u_\lambda v_\mu$, $u_{-\lambda} v_{-\mu}$, $u_\lambda v_{-\mu}$ и $u_{-\lambda} v_\mu$. Отражение s_y переставляет первые два вектора и вторые два вектора между собой. В первой паре при вращении D_φ появляется множитель $e^{\pm i(\lambda+\mu)\varphi}$ и она преобразуется поэтому по $\mathfrak{A}_{\lambda+\mu}$. Во второй паре при D_φ появляется множитель $e^{\pm i(\lambda-\mu)}$ и она преобразуется в случае $\lambda \neq \mu$ по $\mathfrak{A}_{|\lambda-\mu|}$. В случае $\lambda = \mu$ оба вектора $u_\lambda v_{-\lambda}$ и $u_{-\lambda} v_\lambda$ остаются инвариантными по отношению к D_φ . Их сумма $u_\lambda v_{-\lambda} + u_{-\lambda} v_\lambda$ при отражении s_y умножается на $+1$, а их разность $u_\lambda v_{-\lambda} - u_{-\lambda} v_\lambda$ — на -1 .

Поэтому

$$\mathfrak{A}_\lambda \times \mathfrak{A}_\mu = \mathfrak{A}_{\lambda+\mu} + \mathfrak{A}_{|\lambda-\mu|} \quad \text{при } \lambda \neq \mu, \quad \text{оба } > 0,$$

$$\mathfrak{A}_\lambda \times \mathfrak{A}_\lambda = \mathfrak{A}_{2\lambda} + \mathfrak{A}_0^+ + \mathfrak{A}_0^- \quad \text{при } \lambda = \mu > 0.$$

Если $\mu = 0^+$, то произведение $u_\lambda v_0$ и $u_{-\lambda} v_0$ преобразуется так же, как u_λ и $u_{-\lambda}$, т. е. как \mathfrak{A}_1 . Отсюда следует $\mathfrak{A}_\lambda \times \mathfrak{A}_0^+ = \mathfrak{A}_\lambda$ (это имеет место также и при $\lambda = 0^\pm$).

Для $\mu = 0^-$ и $\lambda > 0$ $u_\lambda v_0$ и $u_{-\lambda} v_0$ преобразуются так же, как u_λ и $u_{-\lambda}$, т. е. как \mathfrak{A}_λ . Это дает

$$\mathfrak{A}_\lambda \times \mathfrak{A}_0^- = \mathfrak{A}_\lambda \quad (\lambda > 0).$$

Если, наконец, $\lambda = \mu = 0^-$, то произведение $u_0 v_0$ остается инвариантным при вращении D_φ и отражении s_y . Отсюда имеем

$$\mathfrak{A}_0^- \times \mathfrak{A}_0^- = \mathfrak{A}_0^+.$$

§ 13. Матрицы, коммутирующие с данным представлением

Пусть \mathfrak{R} и \mathfrak{S} — два векторных пространства с общей областью \mathfrak{E} операторов, производящих в обоих пространствах линейные преобразования. Далее, пусть задано линейное преобразование T , которое операторно-гомоморфно отображает пространство \mathfrak{R} в \mathfrak{S} или в некоторое подпространство пространства \mathfrak{S} . Операторный гомоморфизм приводит к тому, что, когда $Tv = w$ для каждого a из \mathfrak{E} , преобразование T также переводит av в aw , т. е.

$$Tav = aTv$$

или a коммутирует с T . Теперь докажем *лемму Шура*.

Лемма Шура. *Если \mathfrak{R} неприводимо, то T либо является изоморфизмом, либо преобразует каждый вектор в нулевой вектор.*

В первом случае \mathfrak{R} эквивалентно неприводимому подпространству \mathfrak{S} . Если \mathfrak{S} само неприводимо, то \mathfrak{R} эквивалентно \mathfrak{S} . В частности, если $\mathfrak{R} = \mathfrak{S}$ и для \mathfrak{R} и \mathfrak{S} применяются одинаковые базисные векторы, то далее мы получаем: *матрица T является кратной единичной матрицей.*

Доказательство.

По закону гомоморфизма T является изоморфным изображением дополнительного пространства $\mathfrak{R}/\mathfrak{r}$. Если \mathfrak{R} неприводимо, то должно иметь место или $\mathfrak{r} = (0)$ или $\mathfrak{R} = \mathfrak{r}$. Это и дает доказываемую альтернативу.

Чтобы доказать соотношение $T = \tau E$ в случае $\mathfrak{R} = \mathfrak{S}$, определим τ так, что детерминант $|T - \tau E| = 0$. Так как одновременно с T и $T - \tau E$ коммутирует со всеми α , то по только что доказанной части теоремы матрица $T - \tau E$ или представляет однозначное, следовательно, несингулярное преобразование, или равна нулю. Следовательно, если $|T - \tau E| = 0$, то $T - \tau E = 0$, т. е. $T = \tau E$. ■

То же самое соотношение $T = \tau E$ имеет место, если положить не $\mathfrak{R} = \mathfrak{S}$, а $\mathfrak{R} \cong \mathfrak{S}$, так как выбранные базисы \mathfrak{R} и \mathfrak{S} соответствуют друг другу вследствие изоморфизма.

Мы определим теперь линейные преобразования, коммутирующие с целиком приводимой системой \mathfrak{S} линейных преобразований пространства \mathfrak{R} . Другими словами, согласно вышесказанному, мы определим операторные гомоморфизмы целиком приводимого пространства представлений \mathfrak{R} с областью операторов \mathfrak{S} .

Положим

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{r}_1 + \mathfrak{r}_2 + \cdots + \mathfrak{r}_r. \quad (13.1)$$

Если пространства $\mathfrak{r}_1, \dots, \mathfrak{r}_k$ преобразуются с помощью \mathfrak{S} эквивалентным образом, то мы вводим в них соответствующие базисные векторы такого рода, чтобы преобразования этих пространств представлялись одинаковыми матрицами. Пусть T — линейное преобразование, гомоморфно отображающее \mathfrak{R} в самого себя. Чтобы полностью знать преобразование T , нужно знать только его действие на векторы $\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \dots, \mathfrak{r}_r$. T отображает \mathfrak{r}_1 в изоморфное с \mathfrak{r}_1 пространство $T\mathfrak{r}_1$. Векторы $w = Tv$ пространства $T\mathfrak{r}_1$ можно разложить на компоненты по (13.1)

$$Tv = w = w_1 + w_2 + w_3 + \cdots + w_r. \quad (13.2)$$

Соответствие $w \rightarrow w_1$ или $w \rightarrow w_2$ является тоже операторным гомоморфизмом, поэтому $v \rightarrow w \rightarrow w_1$ или $v \rightarrow w \rightarrow w_2$ и т. д. является также операторным гомоморфизмом. По лемме Шура в разложение (13.2) могут входить только такие компоненты, которые относятся к подпространствам $\mathfrak{r}_1, \dots, \mathfrak{r}_k$, эквивалентным \mathfrak{r}_1 . Все остальные компоненты должны равняться нулю. Далее, по лемме Шура (вторая часть) соотношения $v \rightarrow w_1$ и т. д. должны представляться кратными единичной матрице. Мы обозначим эти кратные, поскольку речь идет об отображении \mathfrak{r}_1 в \mathfrak{r}_λ , через $\tau_{\lambda 1} E$. Все, что имеет место для \mathfrak{r}_1 , естественно,

имеет место и для всех остальных \mathfrak{t}_μ : мы имеем отображения $\tau_{\lambda\mu}E$ пространства \mathfrak{t}_μ в эквивалентном ему \mathfrak{t}_λ .

Построим теперь матрицу T , отнесенную к базису, составленному из базисов $\mathfrak{t}_1, \dots, \mathfrak{t}_k, \mathfrak{t}_{k+1}, \dots, \mathfrak{t}_r$. Мы получаем при этом

$$\left(\begin{array}{cccc|ccc} \tau_{11}E & \tau_{12}E & \cdots & \tau_{1k}E & & & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & & & \\ \tau_{k1}E & \tau_{k2}E & \cdots & \tau_{kk}E & & & \\ \hline & & & & \tau_{k+1,k+1}E & \cdots & \\ & & & & \vdots & \ddots & \\ & & & & \cdots & \cdots & \\ \hline & & & & & & \ddots \end{array} \right). \quad (13.3)$$

Полученный результат можно формулировать следующим образом. Напишем последовательно базисные векторы эквивалентных пространств от \mathfrak{t}_1 до \mathfrak{t}_k

$$\begin{aligned} v_{11}, v_{12}, \dots, v_{1n} & \quad (\text{базис } \mathfrak{t}_1), \\ v_{21}, v_{22}, \dots, v_{2n} & \quad (\text{базис } \mathfrak{t}_2), \\ & \quad \dots \\ v_{k1}, v_{k2}, \dots, v_{kn} & \quad (\text{базис } \mathfrak{t}_k), \end{aligned}$$

при операциях \mathfrak{G} строки этого прямоугольника линейно преобразуются в самих себя, причем все строки одинаковым образом, тогда как коммутирующие с ними операторы T преобразуют столбцы прямоугольников в самих себя, причем тоже одинаковым образом, в остальном совершенно произвольным. Для пространств от \mathfrak{t}_{k+1} до \mathfrak{t}_r получаются аналогичные прямоугольники базисных векторов.

Таким образом находятся все матрицы, коммутирующие с полностью приводимой системой. Эти матрицы образуют кольцо \mathfrak{I} , т. е. систему величин, содержащую для каждой пары также и их сумму, разность и произведение. Кольцо \mathfrak{I} является «прямой суммой» колец $\mathfrak{I}_1, \dots, \mathfrak{I}_q$, составленных из матриц одной из «касс» в (13.3) (с нулями в других кассах), т. е. каждая матрица кольца \mathfrak{I} может быть однозначно представлена суммой матриц колец $\mathfrak{I}_1, \dots, \mathfrak{I}_q$, тогда как произведение двух матриц различных колец $\mathfrak{I}_\nu, \mathfrak{I}_\mu$ всегда равно нулю. Поэтому пишут

$$\mathfrak{I} = \mathfrak{I}_1 + \dots + \mathfrak{I}_q.$$

Матрицы кольца \mathfrak{J}_1 складываются и умножаются точно так же, как k -рядные матрицы

$$\begin{vmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \cdots & \tau_{1k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tau_{k1} & \tau_{k2} & \cdots & \tau_{kk} \end{vmatrix} \quad (13.4)$$

с совершенно произвольными числами $\tau_{\lambda\mu}$ в качестве элементов. Кольцо всех этих матриц мы называем *полным матричным кольцом степени k* . Следовательно, кольцо \mathfrak{J} является прямой суммой полных матричных колец.

Базисные величины полного матричного кольца мы получим, если положим, что все $\tau_{\lambda\mu}$ (13.4) равны нулю, кроме одного $\tau_{\lambda\mu} = 1$. Полученные таким образом матрицы (13.4) мы обозначим через $C_{\lambda\mu}$. При этом каждая матрица может быть однозначно представлена суммой $\sum C_{\lambda\mu} \tau_{\lambda\mu}$. Правила вычисления сводятся к равенствам

$$\begin{aligned} C_{\varkappa\lambda} C_{\lambda\mu} &= C_{\varkappa\mu}, \\ C_{\varkappa\lambda} C_{\lambda'\mu} &= 0 \quad (\lambda \neq \lambda'). \end{aligned}$$

Полученная теорема позволяет ответить на следующий вопрос. Предположим, что на векторное пространство \mathfrak{R} действуют две *коммутирующие между собой* группы или вообще две коммутирующие целиком приводимые системы линейных преобразований \mathfrak{G} , \mathfrak{H} . Можно ли разложить системы на неприводимые части так, чтобы в приведенной форме коммутируемость была непосредственно видна?

Сначала разложим систему \mathfrak{G} , что приведет к рассмотренным выше прямоугольным системам базисных векторов

$$\begin{array}{cccc} v_{11} & v_{12} & \cdots & v_{1n} \\ & & \cdots & \\ v_{k1} & v_{k2} & \cdots & v_{kn}. \end{array}$$

Согласно вышеизложенным результатам, коммутирующая система \mathfrak{H} должна линейно преобразовывать столбцы каждого прямоугольника в самих себя и притом одинаковым образом. Следовательно, каждый столбец определяет подпространство в \mathfrak{R} , инвариантное относительно \mathfrak{H} , которое должно быть полностью приводимо. Поэтому можно заменить базисные векторы какого-либо столбца их линейными комбинациями так, чтобы после этого столбец распался на отдельные участки, неприводимо преобразующиеся под действием \mathfrak{H} . Это видоизменение базисных векторов мы проводим для всех столбцов прямоугольника

одинаковым образом. Потом таким же образом преобразуем неприводимо строки прямоугольника системы \mathfrak{G} так, что весь прямоугольник разделится горизонтальными линиями на частичные прямоугольники, столбцы которых неприводимо преобразуются системой \mathfrak{H} .

Таким образом, *если даны две целиком приводимые и коммутирующие системы \mathfrak{G} , \mathfrak{H} линейных преобразований векторного пространства \mathfrak{R} , то можно расположить базисные векторы в прямоугольники*

$$\begin{array}{cccc} v_{11} & \cdots & v_{1n} & \\ \vdots & & \vdots & \\ v_{s1} & \cdots & v_{sn} & \end{array}$$

так, чтобы в каждом прямоугольнике все строки неприводимо преобразовывались одинаковым образом системой \mathfrak{G} и точно так же все столбцы неприводимо преобразовывались одинаковым образом системой \mathfrak{H} .

§ 14. Представления конечной группы¹

Пусть \mathfrak{G} — конечная группа с h элементами. Выберем положительно определенную эрмитову форму в пространстве какого-либо произвольного представления, применим к ней все преобразования группы и сложим результаты. При этом получается положительно определенная форма, инвариантная относительно рассматриваемой группы. Следовательно, матрицы представления являются унитарными и *поэтому представление либо вовсе неприводимо, либо приводимо целиком.*

Особое представление получается, если в качестве базисных векторов воспользоваться элементами группы и, следовательно, в качестве векторов все линейные комбинации

$$c = \sum_s \gamma_s s \tag{14.1}$$

с комплексными коэффициентами γ_s . Эти «групповые числа» (14.1) образуют кольцо \mathfrak{R}_g , т. е. их можно не только складывать друг с другом и умножать на обыкновенные числа, но и умножать друг на друга, т. е. можно положить

$$\sum_s \gamma_s s \cdot \sum_t \delta_t t = \sum_s \sum_t \gamma_s \delta_t st. \tag{14.2}$$

¹Содержание этого и следующего параграфов не является безусловно необходимым для рассматриваемых в этой книге приложений к квантовой механике, но эти параграфы обязательны для того, кто хочет углубиться в теорию представлений. Эта теория дана Г. Фробениусом, применившим здесь метод доказательства Е. Нетера. Другое простое доказательство см.: I. Schur. Sitzungsber. Berlin. 1905. S. 406.

Кольцо \mathfrak{A}_g называется *кольцом группы, алгеброй группы* или *областью группы*. Единичный элемент e группы является одновременно единичным элементом кольца. Если помножить элементы кольца на базисный вектор s , то во всех случаях получается линейное преобразование кольца в самого себя, т. е. представление группы \mathfrak{G} . Это представление называется *регулярным представлением группы \mathfrak{G}* ; оно имеет порядок h .

Инвариантным подпространством регулярного представления является такое подпространство, которое вместе с каждым данным групповым числом a содержит и все sa , где s — произвольный элемент группы. При этом подпространство содержит и все $\sum_s \gamma_s s \cdot a$, т. е. все sa , где s — групповые числа. Такое подпространство называется *левым идеалом*. На основании вышеизложенного кольцо группы целиком приводимо, а следовательно, оно является *прямой суммой неприводимых левых идеалов*.

Мы можем доказать теперь следующие теоремы.

Теорема 1. *Каждое неприводимое представление группы \mathfrak{G} содержится в регулярном представлении (следовательно, оно эквивалентно представлению, выраженному с помощью неприводимых левых идеалов).*

Доказательство.

Заметим, во-первых, что мы можем каждое представление группы \mathfrak{G} заменить «представлением» кольца \mathfrak{A}_g , приведя в соответствие элементам кольца $\sum_s \gamma_s s$ матрицы $\sum_s \lambda_s S$, где S — матрица, соответствующая элементу группы s . Произведению двух элементов кольца соответствует произведение матриц и сумме — сумма матриц. Если теперь v обозначает произвольный вектор пространства представлений \mathfrak{t} , то $c \rightarrow cv$ дает линейное изображение кольца группы в пространстве представлений. Это изображение является операторным гомоморфизмом (по отношению к \mathfrak{G} как области операторов). Поэтому из (14.1) следует

$$s \cdot c \rightarrow sc \cdot v = s \cdot cv.$$

Согласно четвертой теореме § 11, пространство \mathfrak{t} оказывается, таким образом, изоморфным с суммой неприводимых подпространств регулярного представления, следовательно, если \mathfrak{t} само неприводимо, то изоморфно с одним подобным подпространством, что и требовалось доказать. ■

Теорема 2. *Кольцо \mathfrak{A}_g является прямой суммой полных матричных колец.*

Доказательство.

Мы попытаемся определить операторные гомоморфизмы кольца \mathfrak{R}_g (или преобразования, коммутирующие с регулярным представлением). Обозначим одно из них через T и предположим, что T переводит единичный элемент группы \mathfrak{G} в элемент t . Вследствие коммутирования T со всеми элементами s группы должно иметь место соотношение

$$T \sum_s c_s s e = \sum_s c_s s T e = \sum_s c_s s t.$$

Следовательно, операция T заключается в том, что все элементы кольца умножаются справа на t . Каждому T отвечает определенное t , и обратно. Произведению двух гомоморфизмов TU соответствует обратное произведение ut , так как (для произвольного c в \mathfrak{R}_g) мы имеем

$$TU \cdot c = T \cdot cu = cut,$$

а сумме $T + U$ соответствует сумма $t + u$.

Следовательно, кольцо \mathfrak{R}_g «обратно изоморфно» кольцу \mathfrak{I} операторного гомоморфизма, т. е. изоморфно с перестановкой множителей в произведениях. По § 13, если \mathfrak{I} — прямая сумма полных матричных колец, то, чтобы получить обратно изоморфное к ней кольцо, достаточно заменить все матрицы транспонированными. При этом опять получаем прямую сумму полных матричных колец. ■

Каковы левые идеалы кольца

$$\mathfrak{R}_g = \mathfrak{I}_1 + \mathfrak{I}_2 + \dots + \mathfrak{I}_q, \quad (14.3)$$

где $\mathfrak{I}_1, \dots, \mathfrak{I}_q$ — матричные кольца?

Введем в \mathfrak{I}_1 в качестве базисных величин n матрицы $C_{\lambda\mu}$ (ср. § 13). Элементы $(C_{11}, C_{21}, \dots, C_{n1})$ определяют левый идеал в \mathfrak{I}_1 , а поэтому также и в \mathfrak{R}_g , то же самое относится к элементам $(C_{12}, C_{22}, \dots, C_{n2})$ и т. д. Это дает n левых идеалов в \mathfrak{I}_1 . Если мы вычислим также представление \mathfrak{R}_g , к которому приводят эти идеалы, то оказывается, что все величины $\mathfrak{I}_2, \dots, \mathfrak{I}_q$ представляются нулями, а величины $t = \sum \sum \alpha_{\lambda\mu} C_{\lambda\mu}$ из \mathfrak{I}_1 во всех n вышеупомянутых представлениях представляются одной и той же матрицей $(\alpha_{\lambda\mu})$, т. е. для каждого t_2 в \mathfrak{I}_2

$$t_2 C_{\nu\kappa} = 0$$

или для каждого $t_1 = \sum_\lambda \sum_\mu \alpha_{\lambda\mu} C_{\lambda\mu}$ в \mathfrak{I}_1 ,

$$t_1 C_{\nu\kappa} = \sum_\lambda \sum_\mu \alpha_{\lambda\mu} C_{\lambda\mu} C_{\nu\kappa} = \sum_\lambda \alpha_{\lambda\nu} C_{\lambda\nu} C_{\nu\kappa} = \sum_\lambda C_{\lambda\kappa} \alpha_{\lambda\nu}.$$

Отсюда следует, что вышеупомянутые левые идеалы эквивалентны и соответствуют одному и тому же неприводимому представлению. То же самое имеет место для левых идеалов \mathfrak{I}_2 . Но они не эквивалентны предыдущим левым идеалам, так как в связанном с ними представлении элементы \mathfrak{I}_1 представлены нулями, что не имело места в ранее рассмотренном представлении. Следовательно, *мы получаем ровно столько неэквивалентных представлений, сколько матричных колец, содержится в (14.3).*

Если n_ν — порядок матриц в \mathfrak{I}_ν , то представление Δ_ν , образуемое этими матрицами, равным образом имеет порядок n_ν , причем представление Δ_ν входит n_ν раз в регулярное представление, так как \mathfrak{I}_ν распадается на n_ν эквивалентных левых идеалов. Следовательно, *каждое неприводимое представление входит в регулярное представление столько раз, сколько единиц содержит его порядок.* Число измерений \mathfrak{I}_ν , т. е. число линейно независимых базисных векторов $C_{\lambda\mu}$ равно n_ν^2 , следовательно, число измерений \mathfrak{R}_g равно h

$$h = \sum_{\nu=1}^q n_\nu^2. \quad (14.4)$$

Из этого равенства вытекает

Теорема Бернсайда. *Каждое неприводимое представление степени n_ν содержит n_ν^2 нелинейно независимых матриц.*

Действительно, среди линейных комбинаций матриц представления Δ_ν встречаются матрицы, представляющие все элементы кольца \mathfrak{R} и, в частности, кольца \mathfrak{I}_ν , т. е. всевозможные матрицы $(a_{\lambda\mu})$ с произвольными $a_{\lambda\mu}$.

Мы можем, наконец, выяснить, сколько существует неприводимых представлений рассматриваемой группы. С этой целью определим «центр» кольца \mathfrak{R}_g , т. е. совокупность таких величин $\sum \gamma_s s$, которые коммутируют со всеми остальными групповыми числами. Для этого достаточно, чтобы они коммутировали со всеми элементами группы, т. е. чтобы

$$\sum \gamma_s tst^{-1} = \sum \gamma_s s.$$

Для этого необходимо и достаточно, чтобы в сумме $\sum \gamma_s s$ каждое s было связано с таким же коэффициентом, как и каждый «сопряженный с s элемент группы» tst^{-1} . Обозначим через k сумму всех различных сопряженных с s элементов группы tst^{-1} , включая и сам элемент s . Таким образом, каждый элемент центра должен иметь форму

$$z = \sum \gamma_k k. \quad (14.5)$$

Центром \mathfrak{R}_g является, следовательно, векторное пространство, число измерений которого q' равно числу различных классов сопряженных элементов группы.

С другой стороны, центр можно определить также из представления \mathfrak{R}_g в виде суммы (14.3). Величины $t = t_1 + \dots + t_q$ в \mathfrak{R}_g коммутируют со всеми величинами \mathfrak{R}_g , когда t_1 коммутирует со всеми матрицами \mathfrak{I}_1 , т. е. является кратным $\lambda_1 e_1$ единичной матрицы e_1 в \mathfrak{I}_1 и когда также $t_2 = \lambda_2 e_2, \dots, t_q = \lambda_q e_q$. Поэтому центр \mathfrak{R}_g определяется совокупностью линейно-независимых величин (e_1, \dots, e_q) , так что число его измерений равно q . Таким образом, имеем

$$q' = q,$$

или число неприводимых представлений равно числу классов сопряженных элементов группы.

1. Примеры

ПРИМЕР 1. (СИММЕТРИЧНАЯ ГРУППА \mathfrak{S}_3). Число элементов $3! = 6$. Классы сопряженных элементов группы: класс (1), класс (1 2), класс (1 2 3); мы имеем, следовательно, три представления. Они уже известны нам из примера 5 § 10. Их степени 1, 1, 2. Действительно,

$$6 = 1^2 + 1^2 + 2^2.$$

Представления первой степени являются симметричным и антисимметричным. Представление второй степени легче всего получить, присоединяя сначала к двум линейно-независимым векторам e_1, e_2 третий вектор e_3 с помощью $e_3 = -e_1 - e_2$ или $e_1 + e_2 + e_3 = 0$ и подвергая затем эти три вектора перестановкам \mathfrak{S}_3 . Это представление второй степени является, очевидно, точным.

ПРИМЕР 2. (СИММЕТРИЧНАЯ ГРУППА \mathfrak{S}_4). Число элементов $4! = 24$. Классы (1), (1 2), (1 2 3), (1 2), (3 4), (1 2 3 4); мы имеем, следовательно, пять представлений. Дополнительная группа $\mathfrak{S}_4/\mathfrak{B}_4 \cong \mathfrak{S}_3$ и поэтому, согласно примеру 1, имеем два представления первой степени и одно второй степени. Это дает три неточных представления \mathfrak{S}_4 (степени 1, 1, 2). Из

$$24 = 1^2 + 1^2 + 2^2 + n_4^2 + n_5^2$$

следует: $n_4^2 + n_5^2 = 18$, т. е. $n_4 = n_5 = 3$.

Мы получаем одно из представлений третьей степени, подвергая перестановкам \mathfrak{S}_4 четыре вектора e_1, e_2, e_3, e_4 , из которых три первых

линейно-независимы, тогда как $e_1 + e_2 + e_3 + e_4 = 0$. Другое представление получаем, меняя знак в относящихся к нечетным перестановкам матрицах полученного ранее представления.

ПРИМЕР 3. (Знакопеременная группа \mathcal{A}_4). Число элементов 12. Классы (1), (2 3), (1 3 2) и (1 2), (3 4). Существуют, следовательно, четыре представления. Дополнительная группа $\mathcal{A}_4/\mathcal{B}_4$ является циклической группой третьего порядка и поэтому имеет три представления первой степени (с корнем третьей степени из 1). Из

$$12 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + n_4^2$$

следует: $n_4 = 3$. Недостающие представления третьей степени являются ничем иным, как обоими вышеприведенными представлениями третьей степени \mathcal{S}_4 , примененными к перестановкам \mathcal{A}_4 . Вышеприведенное представление второй степени \mathcal{S}_4 , примененное к \mathcal{A}_4 , распадается на два комплексно-сопряженных представления первой степени.

2. Обобщение

Теорема Бернсайда имеет место не только для представлений конечных групп, но и для любой неприводимой системы матриц, содержащей наряду с каждым двумя матрицами также и их произведение. Кроме того, имеем следующее обобщение, данное Фробениусом и Шуром: полностью приводимая система матриц, содержащая вместе с каждым двумя матрицами и их произведение и состоящая из неприводимых частей степени n_1, n_2, \dots, n_s (причем эквивалентные части считаются за одну), содержит $n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_s^2$ линейно независимых матриц.

Кольцо группы \mathcal{R}_g является примером «гиперкомплексной системы чисел», т. е. векторного пространства с конечным числом измерений, которое образует кольцо таким образом, что в нем определено умножение, считаемое некоммутативным, но имеющее все обычные свойства умножения (включая ассоциативный закон). Здесь мы рассматриваем только такие гиперкомплексные системы чисел, в которых областью умножения является область комплексных чисел.

Ясно, что теоремы этого параграфа, которые относятся к представлениям кольца \mathcal{R}_g , справедливы не только для колец групп, но и для любой системы гиперкомплексных чисел, являющейся полностью приводимой, т. е. представляется суммами неприводимых левых идеалов и содержит единичный элемент. Поэтому каждая такая система является прямой суммой полных матричных колец и содержит столько же

неприводимых представлений, сколько имеется в разложении матричных колец. Далее можно доказать, что каждое приводимое представление такого кольца целиком распадается на неприводимые. В частности, одно полное матричное кольцо имеет только одно единственное неприводимое представление, образуемое матрицами самого кольца.

Эта теорема может применяться к квантово-механическим вопросам. Например, следуя Дираку, часто ставят задачу определения системы четырех матриц $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$, удовлетворяющих следующим уравнениям:

$$\Gamma_\lambda^2 = 1, \quad \Gamma_\lambda \Gamma_\mu = -\Gamma_\mu \Gamma_\lambda \quad (\lambda \neq \mu). \quad (14.6)$$

Если к Γ_λ присоединить произведения их по две, по три и т. д., то, согласно уравнениям (14.6), все они могут быть выражены через следующие 16 величин

$$1, \Gamma_\lambda, \Gamma_\lambda \Gamma_\mu, \Gamma_\lambda \Gamma_\mu \Gamma_\nu, \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \Gamma_4 \quad (\lambda, \mu, \nu = 1, 2, 3, 4; \lambda < \mu < \nu). \quad (14.7)$$

Если же матрицы неизвестны, а еще только ищутся, то мы сначала строим систему гиперкомплексных чисел с 16 базисными элементами

$$1, \gamma_\lambda, \gamma_{\lambda\mu}, \gamma_{\lambda\mu\nu}, \gamma_{1234}, \quad (\lambda, \mu, \nu = 1, 2, 3, 4; \lambda < \mu < \nu) \quad (14.8)$$

и предполагаем, что эти базисные элементы должны перемножаться между собой точно так же, как и матрицы (14.7), т. е. в соответствии с уравнением (14.6). Этим условием система чисел однозначно определяется. Каждая система матриц (14.7) со свойствами (14.6) дает только одно представление гиперкомплексной системы, и обратно. Таким образом, мы свели поставленный вопрос к вопросу об определении гиперкомплексной системы чисел с помощью матриц.

Согласно Дираку¹, мы знаем, что представление состоит из четырехрядных матриц, причем базисные элементы (14.8) представляются 16 линейно-независимыми матрицами. Поэтому искомая гиперкомплексная система изоморфна с полным матричным кольцом всех четырехрядных матриц. Согласно предыдущим теоремам, следует, что с точностью до эквивалентности существует только одно неприводимое представление (четвертой степени) и что каждое приводимое представление целиком распадается на неприводимые, которые все эквивалентны упомянутому представлению. Это значит, что дираковское представление с точностью до совершенно тривиальных измерений и эквивалентности является единственным.

¹Dirac P. A. M., Proc. Roy. Soc. London A., Bd. 1928. 117. S. 610.

§ 15. Характеры

Как мы знаем, следы $\sum_{\lambda} a_{\lambda\lambda}$ матриц $(\alpha_{\lambda\mu})$ какого-либо представления инварианты. Мы будем обозначать через $S(b)$ или $S_{\mathfrak{D}}(b)$ след матрицы, соответствующей элементу b группы в представлении \mathfrak{D} . Следы матриц неприводимых представлений называются *характерами*.

Сопряженные элементы группы: a и $b^{-1}ab$ имеют тот же самый след, так как

$$S(B^{-1}AB) = S(A).$$

Следы и характеры являются функциями сопряженных систем или «классов». Для каждой системы сопряженных элементов группы они имеют одно и то же значение.

Следы и характеры являются часто употребляемым вспомогательным средством для разложения заданного представления на неприводимые представления. Это разложение производится с помощью «соотношений ортогональности», которые мы сейчас выведем.

Пусть

$$s \rightarrow A(s), \quad s \rightarrow B(s)$$

— два неприводимых представления конечной группы \mathfrak{G} . Если C любая матрица, отображающая пространство второго представления в пространство первого, то сумма

$$P = \sum_t A(t)CB(t^{-1})$$

(суммирование производится по всем элементам группы) является также изображением второго пространства в первом, коммутирующим со всеми элементами s группы

$$A(s)P = A(s) \sum_t A(t)CB(t^{-1}) = \sum_t A(st)CB(t^{-1}s^{-1})B(s) = PB(s).$$

По лемме Шура (§ 13) отсюда следует:

$P = 0$, когда представления $A(t)$ и $B(t)$ неэквивалентны,

$P = \beta E$, когда представления одинаковы.

Выписывая это подробно, получаем

$$\sum_{\lambda, \mu} \sum_t a_{\lambda\lambda}(t)c_{\lambda\mu}b_{\mu\nu}(t^{-1}) = \begin{cases} 0, & \text{когда } A(s) \text{ и } B(s) \text{ неэквивалентны,} \\ \beta\delta_{\lambda\nu}, & \text{когда } A(s) = B(s), \end{cases}$$

или, так как $c_{\lambda\mu}$ совершенно произвольны,

$$\sum_t a_{\varkappa\lambda}(t)b_{\mu\nu}(t^{-1}) = \begin{cases} 0, & \text{когда } A(s) \text{ и } B(s) \text{ неэквивалентны,} \\ \beta_{\lambda\mu}\delta_{\varkappa\nu}, & \text{при } A(s) = B(s), \end{cases} \quad (15.1)$$

Чтобы определить $\beta_{\lambda\mu}$ в случае $A = B$, положим $\varkappa = \nu$ и просуммируем по ν . Вследствие того, что $B(s^{-1})A(s) = A(s^{-1})A(s) = 1$, слева каждый раз входят $\delta_{\lambda\mu}$ и мы получаем

$$\sum_t \delta_{\lambda\mu} = \beta_{\lambda\mu} \sum_\nu \delta_{\nu\nu}.$$

Если h число элементов группы и n степень представления, то мы имеем

$$h\delta_{\lambda\mu} = n\beta_{\lambda\mu}.$$

Следовательно, (15.1) имеет вид

$$\sum_t a_{\varkappa\lambda}(t)b_{\mu\nu}(t^{-1}) = \begin{cases} 0, & \text{когда } A, B \text{ неэквивалентны,} \\ \frac{h}{n}\delta_{\lambda\mu}\delta_{\varkappa\mu}, & \text{при } A = B. \end{cases}$$

Если представление $B(s)$ унитарно, то $B(t^{-1}) = \tilde{B}(t)$, следовательно, $b_{\mu\nu}(t^{-1}) = \bar{b}_{\nu\mu}(t)$ и поэтому

$$\sum_t a_{\varkappa\lambda}(t)\bar{b}_{\nu\mu}(t) = \begin{cases} 0, & \text{когда } A, B \text{ неэквивалентны,} \\ \frac{h}{n}\delta_{\varkappa\nu}\delta_{\lambda\mu}, & \text{при } A = B. \end{cases} \quad (15.2)$$

Это и есть соотношение ортогональности для матричных элементов. Положим $\varkappa = \lambda$; $\nu = \mu$ и просуммируем по λ и μ , тогда мы получаем *соотношение ортогональности для характеров*

$$\sum_t \chi^{(1)}(t)\overline{\chi^{(2)}(t)} = \begin{cases} 0 \\ h. \end{cases} \quad (15.3)$$

Нуль имеет место для характеров неэквивалентных представлений, h для характеров эквивалентных представлений.

Пусть $\chi^{(1)}, \dots, \chi^{(r)}$ характеры различных неэквивалентных представлений и

$$S(t) = \sum_t c_\lambda \chi^{(\lambda)}(t)$$

— след произвольного представления, содержащего c_λ раз представление с номером λ , тогда из (15.3) следует

$$\sum_t S(t)\bar{\chi}^{(\lambda)}(t) = c_\lambda h. \quad (15.4)$$

Это уравнение позволяет вычислить числа c_λ из следа заданного представления и характеров неприводимых представлений. Одновременно мы видим, что след $S(t)$ определяет представление однозначно с точностью до эквивалентности.

В особенности удобно уравнение (15.4), когда речь идет о том, чтобы разложить на неприводимые произведение представлений $\mathfrak{D}_\lambda \times \mathfrak{D}_\mu$. След матрицы произведения $A \times B$

$$\sum_\lambda \sum_\mu a_{\lambda\lambda} b_{\mu\mu} = \left(\sum_\lambda a_{\lambda\lambda} \right) \left(\sum_\mu b_{\mu\mu} \right) = S(A)S(B),$$

следовательно, след представления произведения $\mathfrak{D}_\lambda \times \mathfrak{D}_\mu$ является произведением следов умножаемых представлений.

Обозначим, например, три представления \mathfrak{S}_3 через \mathfrak{J} (идентичное), \mathfrak{A} (антисимметричное) и \mathfrak{U} (представление второй степени), тогда по этому методу получаем

$$\begin{aligned} \mathfrak{J} \times \mathfrak{J} &= \mathfrak{J} & \mathfrak{A} \times \mathfrak{U} &= \mathfrak{J} & \mathfrak{U} \times \mathfrak{U} &= \mathfrak{J} + \mathfrak{A} + \mathfrak{U} \\ \mathfrak{J} \times \mathfrak{A} &= \mathfrak{A} & \mathfrak{A} \times \mathfrak{A} &= \mathfrak{U} \\ \mathfrak{J} \times \mathfrak{U} &= \mathfrak{U}. \end{aligned}$$

ГЛАВА III

Группа вращений и группа Лоренца

§ 16. Линейная группа c_2 , унитарная группа u_2 и их отношение к группе вращений b_3

Возьмем в качестве векторного пространства совокупность бинарных линейных форм $c_1 u_1 + c_2 u_2$ двух переменных u_1 и u_2 . Преобразования A специальной линейной группы c_2 переводят базисные векторы u_1, u_2 в

$$u'_1 = u_1 \alpha + u_2 \gamma$$

$$u'_2 = u_1 \beta + u_2 \delta.$$

Соответствующие матрицы

$$A = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}; \quad \alpha\delta - \beta\gamma = 1.$$

Легко убедиться, что обратное преобразование имеет вид

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} \delta & -\beta \\ -\gamma & \alpha \end{pmatrix}.$$

Если в качестве эрмитовой формы взята единичная форма, то по § 7 унитарное преобразование A обладает следующими свойствами:

$$\tilde{A} = A^{-1} \quad \text{или} \quad \begin{pmatrix} \bar{\alpha} & \bar{\gamma} \\ \bar{\beta} & \bar{\delta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta & -\beta \\ -\gamma & \alpha \end{pmatrix}.$$

Для этого требуется $\bar{\alpha} = \delta, \bar{\beta} = -\gamma$. Следовательно, специальная унитарная группа u_2 состоит из преобразований

$$\left. \begin{matrix} u'_1 = u_1 \alpha - u_2 \bar{\beta} \\ u'_2 = u_1 \beta + u_2 \bar{\alpha} \end{matrix} \right\} \text{ или } \left. \begin{matrix} c'_1 = \alpha c_1 + \beta c_2 \\ c'_2 = -\bar{\beta} c_1 + \bar{\alpha} c_2 \end{matrix} \right\} \text{ при } \alpha \bar{\alpha} + \beta \bar{\beta} = 1. \quad (16.1)$$

Заметим, что при каждом преобразовании с детерминантом 1, при котором векторные коэффициенты (d_1, d_2) ковариантно преобразуются в (c_1, c_2) , выражение $c_2 d_1 - c_1 d_2$ остается инвариантным. Поэтому

коэффициенты $(c_2, -c_1)$ этого выражения преобразуются контравариантно в (c_1, c_2) . Кроме того, в случае унитарной группы u_2 выражение $\bar{c}_1 c_1 + \bar{c}_2 c_2$ остается инвариантным и поэтому также и (\bar{c}_1, \bar{c}_2) преобразуется контравариантно по отношению к (c_1, c_2) . Наконец, $(\bar{c}_2, -\bar{c}_1)$ преобразуется при преобразовании u_2 контравариантно по отношению к $(c_2, -c_1)$, следовательно ковариантно к (c_1, c_2) .

Можно получить представление групп \mathfrak{C}_2 и \mathfrak{U}_2 , в которых базисными векторами служат «мономы» степени v

$$u_1^v, u_1^{v-1} u_2, \dots, u_2^v, \quad (16.2)$$

образующие пространство всех форм

$$c_0 u_1^v + c_1 u_1^{v-1} u_2 + \dots + c_v u_2^v.$$

Эти мономы, очевидно, линейно преобразуются преобразованиями A , так как A переводит $u_1^r u_2^{v-r}$ в выражение

$$u_1'^r u_2'^{v-r} = (u_1 \alpha + u_2 \gamma)^r (u_1 \beta + u_2 \delta)^{v-r},$$

представляющее собой линейную комбинацию мономов (16.2).

Обозначим найденное таким образом представление \mathfrak{C}_2 или \mathfrak{U}_2 через \mathfrak{D}_J , где $J = \frac{1}{2}v$ (это обозначение связано с применениями к спектроскопии). В частности, \mathfrak{D}_0 представляет собой тождественное представление первой степени (при котором единственный базисный вектор остается инвариантным при всех преобразованиях группы); $\mathfrak{D}_{\frac{1}{2}}$ является представлением \mathfrak{C}_2 в самом себе. Представление \mathfrak{D}_J имеет степень $v + 1 = 2J + 1$.

Представление \mathfrak{D}_1 в пространстве полинома

$$c_0 u_1^2 + c_1 u_1 u_2 + c_2 u_2^2$$

обладает свойством оставлять инвариантным «дискриминант»

$$c_1^2 - 4c_0 c_2.$$

Вместо c_0, c_1, c_2 введем новые переменные

$$\left. \begin{aligned} x &= -c_0 + c_2 \\ y &= -i(c_0 + c_2) \\ z &= c_1 \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} x + iy &= 2c_2 \\ x - iy &= -2c_0 \\ z &= c_1 \end{aligned} \right\}, \quad (16.3)$$

тогда

$$x^2 + y^2 + z^2 = (x + iy)(x - iy) + z^2 = c_1^2 - 4c_0c_2.$$

Следовательно, преобразование \mathfrak{D}_1 оставляет инвариантной форму $x^2 + y^2 + z^2$; оно является (комплексным) *вращением*¹.

Чтобы исследовать условия вещественности, заметим, что коэффициенты c_0, c_1, c_2 произвольной квадратичной формы преобразуются так же, как и коэффициенты $a_1b_1, a_1b_2 + a_2b_1, a_2b_2$ специальной формы $(a_1u_1 + a_2u_2) (b_1u_1 + b_2u_2)$. Но при унитарном преобразовании (16.1) u_2, b_1, b_2 преобразуются точно так же, как и $-\bar{a}_2, \bar{a}_1$, следовательно, c преобразуются как

$$-a_1\bar{a}_2, \quad a_1\bar{a}_1 - a_2\bar{a}_2, \quad a_2\bar{a}_1.$$

Таким образом, x, y, z [уравнение (16.3)] преобразуются как

$$a_1\bar{a}_2 + a_2\bar{a}_1; \quad i(a_1\bar{a}_2 - a_2\bar{a}_1); \quad a_1\bar{a}_2 - a_2\bar{a}_2.$$

Но эти три числа вещественны и преобразуются в вещественные числа; следовательно, коэффициенты преобразования тоже должны быть вещественными, т. е. *векторы (x, y, z) претерпевают при вращении \mathfrak{D}_1 группы u_2 вещественные вращения*.

Вещественную группу вращений пространства мы будем обозначать через \mathfrak{b} .

Легко убедиться, что каждое вещественное вращение пространства обязательно встречается в представлении \mathfrak{D}_1 . Для этого достаточно определить вращения, соответствующие специальным унитарным преобразованиям

$$B(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \beta & -\sin \beta \\ \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix}, \quad C(\gamma) = \begin{pmatrix} e^{-i\gamma} & 0 \\ 0 & e^{+i\gamma} \end{pmatrix} \quad (16.4)$$

в представлении \mathfrak{D}_1 находим

$$\left. \begin{aligned} B(\beta) : & \begin{cases} x' = x \cos 2\beta + z \sin 2\beta \\ y' = y \\ z' = -x \sin 2\beta + z \cos 2\beta \end{cases} \\ C(\gamma) : & \begin{cases} x' = x \cos 2\gamma - y \sin 2\gamma \\ y' = x \sin 2\gamma + y \cos 2\gamma \\ z' = z. \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (16.5)$$

¹ Оно не может быть отражением, так как непрерывным образом может быть сведено к тождеству ($\alpha = 1, \beta = 0$).

Мы получаем, следовательно, два вращения вокруг осей y и z на углы 2β и 2γ . Но из таких вращений можно составить любое другое вращение. Поворот с углами Эйлера ϑ , φ , ψ является ничем иным, как произведением Z_φ , Y_ϑ , Z_ψ вращений вокруг осей x , y , z на углы φ , ϑ , ψ . Развернутая формула для матрицы преобразования u_2 , определяющей вращение с заданными углами Эйлера, получается путем умножения матриц $C(\varphi/2)$, $B(\vartheta/2)$, $C(\psi/2)$, определяющих вращения Z_φ , Y_ϑ , Z_ψ :

$$\begin{aligned} C(\varphi/2)B(\vartheta/2)C(\psi/2) &= \\ &= \begin{pmatrix} e^{-\frac{1}{2}i\varphi} & 0 \\ 0 & e^{+\frac{1}{2}i\varphi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \vartheta/2 & -\sin \vartheta/2 \\ \sin \vartheta/2 & \cos \vartheta/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-\frac{1}{2}i\psi} & 0 \\ 0 & e^{+\frac{1}{2}i\psi} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} e^{-\frac{1}{2}i(\varphi+\psi)} \cos \vartheta/2 & -e^{-\frac{1}{2}i(\varphi-\psi)} \sin \vartheta/2 \\ e^{+\frac{1}{2}i(\varphi-\psi)} \sin \vartheta/2 & e^{+\frac{1}{2}i(\varphi+\psi)} \cos \vartheta/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & -\bar{\beta} \\ \beta & \bar{\alpha} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (16.6)$$

Чтобы исследовать точность представления, достаточно выяснить, согласно теореме гомоморфизма (см. § 8), какие преобразования u_2 при представлении \mathfrak{D}_1 дают тождества. Эти преобразования должны оставаться инвариантными произведения u_1^2 , $u_1 u_2$ и u_2^2 , а это имеет место только для двух преобразований

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad -E = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Следовательно, эти два преобразования образуют упоминаемую в теореме гомоморфизма подгруппу \mathfrak{h} . Сопряженные системы \mathfrak{h} состоят только из двух преобразований A и $-A$; следовательно, они определяют то же самое вращение. Поэтому представление неточно. Но если мы ограничимся в группе c_2 такой близкой к единичной матрице E областью, которая для каждой сопряженной системы содержит только одно преобразование, то в этом изображении представление оказывается точным и поэтому однозначно обратимым: каждому вращению D с достаточно малым углом соответствует одно единственное унитарное преобразование A , близкое к тождеству. При непрерывном изменении вращения D непрерывно меняется также и соответствующая матрица A [как можно, например, видеть из развернутого уравнения (16.6)]; но после того, как вращение D пробежало замкнутый путь, соответствующая матрица A должна перейти в $-A$, поэтому матрица A является для всей группы \mathfrak{b} двузначной непрерывной функцией вращения D . На

этом основании говорят, что группа u_2 образует *двузначное представление* вещественной группы вращений \mathfrak{b} .

ЗАМЕЧАНИЕ. Однозначность может быть восстановлена, если в векторном пространстве (u_1, u_2) различие между двумя векторами $c_1u_1 + c_2u_2$ и $\lambda c_1u_1 + \lambda c_2u_2$, отличающимися множителем $\lambda \neq 0$, считается несущественным. Соответственно мы считаем несущественным различие между линейными преобразованиями с матрицами A и λA . Тогда, в частности, матрицы A и $-A$, представляющие одно и то же вращение, не считаются существенно различными. Векторы λu , получающиеся из $u \neq 0$ умножением на произвольное λ , образуют одномерное подпространство, называемое *лучом*. При вышеописанном понимании представления, когда принимается во внимание не преобразование векторов, а только лучей и поэтому A и λA не различаются, говорят о *лучевом представлении* (вместо векторного представления). Если в лучевом представлении элемент a группы соответствует матрице A и $b - B$, то произведению AB соответствует не только AB , но и λAB (с любым λ). Но от лучевого представления можно всегда перейти к конечно-многозначному векторному представлению путем умножения матрицы A на такой множитель λ , чтобы ее детерминант равнялся единице. Множитель λ определяется с точностью до корня из единицы и выбирается так, чтобы единичному элементу соответствовала единичная матрица. Тогда при непрерывном представлении непрерывной группы можно однозначно определить множитель λ в окрестности единицы с помощью непрерывного продолжения; тогда в этой окрестности произведению ab точно соответствует произведение матриц AB .

Представления \mathfrak{D}_J , ($J = 0, \frac{1}{2}, 1, 1\frac{1}{2}, \dots$) являются представлениями \mathfrak{U}_2 , но \mathfrak{U}_2 является двузначным представлением \mathfrak{b} ; следовательно, \mathfrak{D}_J можно рассматривать как максимум двузначное представление \mathfrak{b} ; \mathfrak{D}_0 — тождественное представление; $\mathfrak{D}_{1/2}$ — двузначное представление \mathfrak{b} в u_2 ; \mathfrak{D}_1 — однозначное представление \mathfrak{b} в самом себе.

Ниже будет показано, что представления \mathfrak{D}_J с целочисленным J однозначны относительно \mathfrak{b} , представления же с «полуцелым» J двузначны и что шаровые функции l -того порядка (l — целое) при вращении преобразуются согласно \mathfrak{D}_l . Неприводимость \mathfrak{D}_J представления \mathfrak{U}_2 или \mathfrak{b} мы также докажем позже.

\mathfrak{D}_J -представлению u_2 соответствует инвариантная эрмитова форма

$$\sum_0^v r!(v-r)! \bar{c}_r c_r. \quad (16.7)$$

Доказательство.

Коэффициенты c_r преобразуются точно так же, как и коэффициенты $\binom{v}{r} a_1^{v-r} a_2^r$ специальной формы $(a_1 u_1 + a_2 u_2)^v$, а коэффициент \bar{c}_r преобразуется как $\binom{v}{r} \bar{a}_1^{v-r} \bar{a}_2^r$. Так как $\bar{a}_1 a_1 + \bar{a}_2 a_2$ остается инвариантным, то также остается инвариантным

$$\begin{aligned} v!(\bar{a}_1 a_1 + \bar{a}_2 a_2)^v &= v! \sum_{r=0}^v \binom{v}{r} \bar{a}_1^{v-r} a_1^{v-r} \bar{a}_2^r a_2^r = \\ &= \sum_{r=0}^v r!(v-r)! \binom{v}{r}^2 \bar{a}_1^{v-r} \bar{a}_2^r a_1^{v-r} a_2^r \end{aligned}$$

и это выражение преобразуется как (16.7). ■

Этим доказано, что все \mathfrak{D}_J -представления \mathfrak{u}_2 или \mathfrak{b} унитарны. Векторы

$$\frac{u_1^{v-r} u_2^r}{\sqrt{r!(v-r)!}} \quad (16.8)$$

образуют нормированную ортогональную систему для формы (16.7). Отметим еще, что при вращениях \mathfrak{D}_γ с углом вращения γ вокруг оси z , при котором по (16.4) u_1 умножается на $e^{-\frac{i\gamma}{2}}$, а u_2 на $e^{\frac{i\gamma}{2}}$, вектор (16.8) умножается на $e^{\frac{1}{2}i(v-2r)\gamma}$. Кроме того, при повороте \mathfrak{D}_y вокруг оси y на угол π , при котором u_1 и u_2 , переходят по (16.4) в $-u_2$ и u_1 , произведение $u_1^{v-r} u_2^r$ переходит в $(-1)^{v-r} u_1^r u_2^{v-r}$.

§ 17. Бесконечно малые преобразования и представления группы вращения

В области, близкой к единице, оказывается особенно удобным следующее параметрическое представление вращений. Вращение вокруг (направленной) оси a на угол φ (измеряемый в определенном направлении) представляется вектором длины φ в направлении a , а ортогональные компоненты этого вектора $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ служат в качестве параметров вращения. Тогда пространством параметров является шар радиуса π , в котором диаметрально противоположные точки поверхности отождествляются. Произведение двух вращений $d_\alpha(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$

и $d_\beta(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$ является вращением $d_\beta d_\alpha = d_\gamma$, где $\gamma_\nu = \varphi_\nu(\alpha, \beta)$ аналитическая функция α и β , однозначная вблизи нулевой точки и однозначно разрешимая относительно β . При $\beta = 0, \gamma = 0$, причем обе функциональные матрицы

$$S_\lambda^\nu(\alpha) = \left(\frac{\partial \gamma_\nu}{\partial \beta_\lambda} \right)_{\beta=0} \quad \text{и} \quad T_\lambda^\nu(\alpha) = \left(\frac{\partial \beta_\nu}{\partial \gamma_\lambda} \right)_{\gamma=\alpha}$$

обратны одна другой

$$ST = E.$$

Требуется определить все (одно- или многозначные) представления группы вращений \mathfrak{b} , при которых каждое вращение d_α представляется в области, близкой к единице, линейным преобразованием D_α , матрица которого непрерывно-дифференцируемо зависит¹ от параметров $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, причем для представлений имеет место соотношение

$$D_\beta D_\alpha = D_\gamma = D_{\varphi(\alpha, \beta)}.$$

Мы применяем здесь метод бесконечно малых преобразований Ли–Картана².

Применив к вектору u пространства представлений преобразование D_β , получим вектор $v = D_\beta u$. При $\beta_\nu = 0$ имеем $v = u$. Для бесконечно малого β_ν можно разложить $D_\beta u$, пренебрегая членами выше первого порядка

$$v = D_\beta u = u + \left(\frac{\partial v}{\partial \beta_1} \right)_0 \beta_1 + \left(\frac{\partial v}{\partial \beta_2} \right)_0 \beta_2 + \left(\frac{\partial v}{\partial \beta_3} \right)_0 \beta_3 + \dots$$

Величины $\left(\frac{\partial v}{\partial \beta_\nu} \right)_0$ линейно зависят от u . Поэтому мы полагаем

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \beta_\nu} \right)_0 = I_\nu u \quad (\nu = 1, 2, 3)$$

и будем называть линейные преобразования I_ν ($\nu = 1, 2, 3$) *бесконечно малыми преобразованиями*, с помощью которых представляются *бесконечно малые вращения* вокруг осей X, Y и Z . Вместо I_1, I_2, I_3 пишут также I_x, I_y, I_z .

¹Требования непрерывности (без дифференцируемости) было бы достаточно, и его можно было бы даже заменить еще более слабым. Этот вопрос не имеет, однако, для нас существенного значения.

²Подробное изложение метода и остальные литературные ссылки можно найти в работах Н. Weyl, Math. Z., Bd. 23 (1925); Bd. 24 (1924). В них установлены представления весьма общего класса групп, частным случаем которого являются группы вращения и Лоренца.

Будем исходить из фиксированного вектора u_0 в пространстве представлений и примем

$$u = D_\alpha u_0$$

и

$$v = D_\beta u = D_\beta D_\alpha u_0 = D_\gamma u_0.$$

Здесь $\gamma_\nu = \varphi_\nu(\alpha, \beta)$. Дифференцирование последней формулы по β_ν (если после дифференцирования принять $\beta_\nu = 0$) дает

$$I_\lambda u = \left(\frac{\partial v}{\partial \beta_\lambda} \right)_{\beta=0} = \sum_\nu \left(\frac{\partial v}{\partial \gamma_\nu} \right)_{\gamma=\alpha} \left(\frac{\partial \gamma_\nu}{\partial \beta_\lambda} \right)_{\beta=0} = \sum_\nu \frac{\partial u}{\partial \alpha_\nu} S_\lambda^\nu(\alpha).$$

Решая эти линейные уравнения с помощью обратной матрицы T , получим

$$\frac{\partial u}{\partial \alpha_\nu} = \sum_\sigma I_\sigma u T_\nu^\sigma(\alpha). \quad (17.1)$$

По Ли это выражение является «характеристическим дифференциальным уравнением» представления.

Заметим, что T_ν^σ , зависит только от строения группы вращения, но не от рассматриваемого представления. Так как дифференциальное уравнение (17.1) совместно с начальным условием $u = u_0$ для $\alpha = 0$ целиком определяет величины $u = D_\alpha u_0$, то мы получаем следующее правило:

Представление группы вращений целиком определяется своими бесконечно малыми преобразованиями I_x, I_y, I_z .

Но операции I_x, I_y, I_z не вполне произвольны, а должны удовлетворять «условиям интегрируемости», получающимся из (17.1), если дифференцировать по α_μ и приравнять произведение $\frac{\partial^2}{\partial \alpha_\mu \partial \alpha_\nu}$ и $\frac{\partial^2}{\partial \alpha_\nu \partial \alpha_\mu}$.

После вычислений получаем

$$\sum_\sigma I_\sigma u \left(\frac{\partial T_\nu^\sigma}{\partial \alpha_\mu} - \frac{\partial T_\mu^\sigma}{\partial \alpha_\nu} \right) + \sum_\rho \sum_\sigma I_\rho I_\sigma u (T_\mu^\rho T_\nu^\sigma - T_\nu^\rho T_\mu^\sigma) = 0.$$

Мы применим это соотношение только для $\alpha = 0$.¹ В этом случае T_μ^ρ — единичная матрица и мы получаем

$$- \sum_\sigma I_\sigma u_0 c_{\mu\nu}^\sigma + I_\mu I_\nu u_0 - I_\nu I_\mu u_0 = 0,$$

¹ Впрочем, и для произвольного α после громоздких вычислений мы получим тот же результат.

где для сокращения положено

$$-c_{\mu\nu}^{\sigma} = \left(\frac{\partial T_{\nu}^{\sigma}}{\partial \alpha_{\mu}} - \frac{\partial T_{\mu}^{\sigma}}{\partial \alpha_{\nu}} \right)_{\alpha=0}. \quad (17.2)$$

Ввиду того, что вектор u_0 совершенно произволен, мы получаем

$$I_{\mu}I_{\nu} - I_{\nu}I_{\mu} = \sum_{\sigma} I_{\sigma}c_{\mu\nu}^{\sigma}. \quad (17.3)$$

Вещественные постоянные $c_{\mu\nu}^{\sigma}$ согласно (17.2) зависят только от рассматриваемой группы; их можно определить, если в качестве пространства представлений выбрать, в частности, пространство линейных функций $\psi(x, y, z) = a_1x + a_2y + a_3z$, в котором оператор I_{ν} задается непосредственно (см. § 6). Следовательно, найденное для этого случая перестановочное соотношение (6.3) должно иметь место для любого представления. Оно имеет вид

$$\left. \begin{aligned} I_x I_y - I_y I_x &= I_z \\ I_y I_z - I_z I_y &= I_x \\ I_z I_x - I_x I_z &= I_y \end{aligned} \right\}. \quad (17.4)$$

Это фундаментальное перестановочное соотношение дает основу для определения всех возможных представлений. Для того чтобы поучить их в удобной форме, введем, как в § 6, операторы

$$L_x = iI_x; \quad L_y = iI_y; \quad L_z = iI_z.$$

Далее примем

$$\begin{aligned} L_x + iL_y &= L_p, \\ L_x - iL_y &= L_q. \end{aligned}$$

Перестановочное соотношение (17.4) после вычисления имеет вид¹

$$\begin{aligned} L_z L_p - L_p L_z &= L_p, \\ L_z L_q - L_q L_z &= -L_q, \\ L_p L_q - L_q L_p &= 2L_z. \end{aligned} \quad (17.5)$$

¹Эта форма перестановочного соотношения удобнее потому, что в два первых уравнения входят только два бесконечно малых первичных преобразования (вместо трех, как раньше). Выражения L_p и L_q получаются, естественным образом, при рассмотрении выражения $TL = L_z L - L L_z$ как линейного преобразования T в пространстве линейных комбинаций $L = \lambda L_x + \mu L_y + \nu L_z$ и отнесении его к главным осям. Собственными векторами являются L_p, L_q и L_z , соответствующие собственные значения 1, -1, 0.

Пусть задано представление группы вращений в векторном пространстве \mathfrak{R} (с конечным числом измерений). В нем, естественно, содержится также и представление той абелевой подгруппы, которая складывается из вращений $(0, 0, \gamma)$ вокруг оси z . Это представление, согласно второму примеру § 10, можно разложить на неприводимые и получить ряд базисных векторов v_M , у которых при вращении появляется множитель $e^{iM\gamma}$ (при однозначном представлении M должно быть целочисленным, но этого может и не быть, если представление однозначно только вблизи единицы). Мы имеем соотношение

$$L_z v_M i I_z v_M = i \left(\frac{\partial}{\partial \gamma} D(0, 0, \gamma) v_M \right)_{\gamma=0} = i \left(\frac{\partial}{\partial \gamma} e^{-iM\gamma} v_M \right)_{\gamma=0} = M v_M.$$

Поэтому векторы v_M являются собственными векторами оператора L_z для собственного значения M . Следовательно, мы можем их также получить путем преобразования оператора L к главным осям.

Лемма. Если вектор v относится к собственному значению M оператора L_z , то $L_p v$ относится к собственному значению $(M + 1)$, а $L_q v$ — к собственному значению $(M - 1)$ оператора L_z .

Доказательство.

Из $L_z v = M v$ следует

$$L_z L_p v = (L_p L_z + L_p) v = L_p M v + L_p v = (M + 1) L_p v$$

и соответственно

$$L_z L_q v = (M - 1) L_q v.$$

Этим и доказывается лемма. ■

Отыщем теперь в пространстве \mathfrak{R} вектор v_J , соответствующий наибольшему возможному значению оператора L_z ; (или в случае мнимых собственных значений относящийся к собственному значению с наибольшей вещественной частью). Тогда $L_p v_J$ относится к собственному значению $J + 1$. Но так как J является максимальным возможным значением, то $L_p v_J = 0$ должно быть равно нулю. Далее имеем

$$\begin{aligned} v_{J-1} &= L_q v_J && \text{относится к собственному значению } J - 1, \\ v_{J-2} &= L_q v_{J-1} && \text{относится к собственному значению } J - 2. \end{aligned}$$

Ряд можно продолжить до нулевого вектора, который, в конце концов, должен появиться, так как в пространстве \mathfrak{R} может существовать только конечное число собственных значений.

Легко показать, что при $M = J, J - 1, J - 2, \dots$

$$L_p v_M = \rho_M v_{M+1}, \tag{17.6}$$

где ρ_M — целое число. Эта формула, конечно, правильна для значений больших, чем $M = J$, причем $\rho_J = 0$, так как $L_p v_J = 0$. Мы покажем, что она справедлива при $M = \mu - 1$, если она выполняется при $M = \mu$. Действительно,

$$L_\rho v_{\mu-1} = L_p L_q v_\mu = (I_q I_p + 2I_z) v_\mu = L_q \rho_\mu v_{\mu+1} + 2\mu v_\mu = (\rho_\mu + 2\mu) v_\mu.$$

Этим и доказано (17.6).

Для ρ_M мы получаем рекурсионное равенство

$$\rho_{\mu-1} = \rho_\mu + 2\mu; \quad \rho_J = 0.$$

Решение этого равенства имеет вид

$$\rho_M = J(J+1) - M(M+1). \quad (17.7)$$

Должен существовать один нулевой $v_M = 0$, тогда как следующий член $v_{M+1} \neq 0$, при этом должно иметь место $\rho_M = 0$. Но отсюда следует $M = -(J+1)$, так как уравнение

$$J(J+1) - x(x+1) = 0$$

имеет только корни $x = J$ и $x = -(J+1)$, а значение $M = J$ не может иметь места при $v_J \neq 0$. Таким образом, первым нулевым вектором в ряду $v_J, v_{J-1}, v_{J-2}, \dots$, будет $v_{-(J+1)}$. Число членов ряда $v_J, v_{J-1}, \dots, v_{-J}$ равно $2J+1$, следовательно, $2J+1$ является *целым числом*, а J *половиной целого числа*.

Возможные значения J

$$J = 0, \frac{1}{2}, 1, 1\frac{1}{2}, \dots$$

Чтобы достичь наибольшей симметричности формул, можно снабдить v_M численным множителем и принять

$$L_q v_M = \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} \cdot v_{M-1},$$

тогда имеем

$$\left. \begin{aligned} L_p v_M &= \sqrt{J(J+1) - M(M+1)} \cdot v_{M+1} = \\ &= \sqrt{(J-M)(J+M+1)} \cdot v_{M+1}, \\ L_q v_M &= \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} \cdot v_{M-1} = \\ &= \sqrt{(J+M)(J-M+1)} \cdot v_{M-1}, \\ L_z v_M &= M v_M. \end{aligned} \right\} \quad (17.8)$$

Подпространство $(v_J, v_{J-1}, \dots, v_{-J})$ нашего векторного пространства \mathfrak{R} преобразуется в самого себя операциями L_p, L_q, L_z , а следовательно, и бесконечно малыми вращениями I_x, I_y, I_z . Отсюда следует, что это подпространство преобразуется в самого себя также всеми преобразованиями представления группы вращений, т. е. векторы $v_J, v_{J-1}, \dots, v_{-J}$ определяют инвариантное подпространство \mathfrak{R}_{2J+1} .

Преобразования этого подпространства образуют представление группы вращений, полностью определяемое уравнением (17.8). В пространстве \mathfrak{R}_{2J+1} оператор L_z имеет простые собственные значения $M = J, J-1, \dots, -J$ с собственными векторами v_M . Отметим еще, что все векторы пространства \mathfrak{R}_{2J+1} являются собственными векторами оператора

$$\mathfrak{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = \frac{1}{2}(L_p L_q + L_q L_p) + L_z^2.$$

Из (17.8) после простых вычислений получаем

$$\mathfrak{L}^2 v_M = J(J+1)v_M. \quad (17.9)$$

Пространство \mathfrak{R}_{2J+1} неприводимо. Действительно, если \mathfrak{R}' инвариантное подпространство \mathfrak{R}_{2J+1} и v' собственный вектор L_z в пространстве \mathfrak{R}' , то v' должно совпадать с одним из векторов v_J, \dots, v_{-J} с точностью до множителя (так как в \mathfrak{R}_{2J+1} не содержится других собственных векторов L_z). Преобразования L_q и L_p по (17.8) образуют из $v' = v_M$ все остальные v_M ($M = J, J-1, \dots, -J$). Поэтому все эти v_M принадлежат к \mathfrak{R}' , и \mathfrak{R}' является всем пространством \mathfrak{R}_{2J+1} , что и требовалось доказать.

Определяемое формулами (17.8) представление степени $2J+1$ эквивалентно найденному в предыдущем параграфе представлению, обозначенному через \mathfrak{D}_J .

Действительно, в пространстве $(\dots, u_1^{v-r} u_2^r, \dots)$ представления \mathfrak{D}_J базисные векторы $u_1^{v-r} u_2^r$ при вращениях $(0, 0, \gamma)$ умножаются на $e^{iM\gamma} = e^{\frac{1}{2}i(v-2r)\gamma}$, а следовательно, значения $M = r - \frac{1}{2}v$

($= \frac{1}{2}v - r$) появляются по одному разу. Если векторы по

Величины v_M пространства \mathfrak{R}_{2J+1} должны совпадать с произведениями $u_1^{J+M} u_2^{J-M}$ представления \mathfrak{D}_J с точностью до численного множителя. Вычисляя численный множитель, получим

$$v_M = \frac{u_1^{J+M} u_2^{J-M}}{\sqrt{(J+M)!(J-M)!}}. \quad (17.10)$$

Эти v образуют одновременно, согласно § 16, нормированную ортогональную систему.

Совершенно таким же образом доказываем, что, когда J равно целому числу l , представление \mathfrak{D}_l , определенное формулой (17.8), совпадает с представлением, выраженным с помощью шаровых функций l -го порядка $Y_l^{(m)}$. В самом деле, число последних равно $2l+1$ и поэтому наибольшее собственное значение оператора L_z , $m=l$. Итак, шаровые функции $Y_l^{(m)}$ преобразуются согласно неприводимому представлению \mathfrak{D}_l , т. е. мы можем выбрать нормирующий множитель шаровых функций $Y_l^{(m)}$ таким образом, чтобы для них точно выполнялись уравнения (17.8). Отсюда также следует, что \mathfrak{D}_l является однозначным представлением¹. Например, функции $rY_1^{(1)} = -(x+iy)$, $rY_1^{(0)} = \sqrt{2}z$, $rY_1^{(-1)} = x-iy$ преобразуются по представлению \mathfrak{D}_1 .

Наконец, докажем следующее:

Каждое неприводимое представление эквивалентно одному из представлений \mathfrak{D}_J , определяемых в формуле (17.8). Действительно, пространство \mathfrak{R}_{2J+1} , построенное в пространстве представлений, в случае неприводимости должно совпадать со всем пространством.

Вышеприведенное исследование дает возможность в каждом случае найти разложение любого представления \mathfrak{D} на неприводимые \mathfrak{D}_J . Для этой цели надо только установить в рассматриваемом пространстве собственные векторы оператора L_z и распределить соответствующие собственные значения по их величине. Если J наибольшее входящее сюда целое или половинное собственное значение, то в \mathfrak{D} содержится представление \mathfrak{D}_J , в пространстве которого по одному разу содержатся собственные значения $J, J-1, \dots, -J$. Среди оставшихся собственных значений мы ищем наибольшее значение J' , выделяем представление $\mathfrak{D}_{J'}$ и т. д., пока не будут размещены все собственные значения.

¹Для нецелых значений J представление \mathfrak{D}_J неоднозначно, так как при повороте $(0, 0, \gamma)$ вектор v_J умножается на $e^{-iJ\gamma}$, что при $\gamma = 2\pi$ и $J = \text{целое} + \frac{1}{2}$ дает -1 .

§ 18. Примеры и применения

1. Приведение произведения представлений группы вращений $\mathfrak{D}_j \times \mathfrak{D}_{j'}$

Пространство представления \mathfrak{D}_j обозначим через (u_j, \dots, u_{-j}) , а пространство представления $\mathfrak{D}_{j'}$ — через $(v_{j'}, \dots, v_{-j'})$. Базисными векторами представления $\mathfrak{D}_j \times \mathfrak{D}_{j'}$ являются при этом все произведения $u_m v_{m'}$. Произведение $u_m v_{m'}$ при вращении $0, 0, \gamma$ вокруг оси z умножается на $e^{-i(m+m')\gamma}$ и поэтому оно относится к собственному значению $M = m + m'$ оператора L_z . Возможные значения M выписаны в следующей таблице

$$\begin{array}{ll} (m = j) & M = j + j', j + j' - 1, \dots, j - j'; \\ (m = j - 1) & M = j + j' - 1, j + j' - 2, \dots, j - j' - 1, \\ (m = j - 2) & M = j + j' - 2, \dots, j - j' - 2, \\ \dots & \dots \\ (m = -j) & M = -j + j', \dots, -j - j'. \end{array}$$

Мы можем принять $j \geq j'$. При этом мы видим, что наибольшее значение $M = j + j'$ появляется *один* раз, соседнее меньшее $M = j + j' - 1$ *два* раза и т. д. все время с приращением на единицу до значения $M = j - j'$, соответственно появляющегося $(2j' + 1)$ раз. Все меньшие значения M до $M = -j + j'$ появляются точно таким же образом, т. е. $(2j' + 1)$ раз. На отрицательное значение M в дальнейшем мы не будем обращать внимания.

По правилу §17 следует: представление $\mathfrak{D}_{j+j'}$, отвечающее наибольшему собственному значению, содержится в рассматриваемом представлении $\mathfrak{D}_j \times \mathfrak{D}_{j'}$ *один* раз, его пространство представлений включает по одному разу все собственные значения $M = j + j', \dots, -(j + j')$. После их вычеркивания остается наибольшее значение $M = j + j' - 1$, которое теперь входит *один* раз. Следовательно, представление $\mathfrak{D}_{j+j'-1}$ тоже появляется *один* раз [собственные значения $j + j' - 1, j + j' - 2, \dots, -(j + j' - 1)$]. Продолжая, получим, в конце концов, представление $\mathfrak{D}_{j-j'}$, охватывающее все оставшиеся элементы. Поэтому мы имеем

$$\mathfrak{D}_j \times \mathfrak{D}_{j'} = \mathfrak{D}_{j+j'} + \mathfrak{D}_{j+j'-1} + \dots + \mathfrak{D}_{|j-j'|}. \quad (18.1)$$

Введение «абсолютных значений» $j - j'$ показывает, что формула симметрична относительно j и j' и поэтому имеет место также и

для $j' > j$. Например, имеем

$$\begin{aligned}\mathfrak{D}_0 \times \mathfrak{D}_j &= \mathfrak{D}_j, \\ \mathfrak{D}_1 \times \mathfrak{D}_1 &= \mathfrak{D}_2 + \mathfrak{D}_1 + \mathfrak{D}_0, \\ \mathfrak{D}_1 \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} &= \mathfrak{D}_{1\frac{1}{2}} + \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}}.\end{aligned}$$

Для того чтобы осуществить приведение представления $\mathfrak{D}_j \times \mathfrak{D}_{j'}$ в явном виде, мы должны действительно указать в пространстве произведений $u_m v_{m'}$ такие векторы w_M , которые преобразуются по \mathfrak{D}_J ($J = j + j', j + j' - 1, \dots$). В этом случае мы пишем $U_m, V_{m'}, W_M^J$ вместо $u_m, v_{m'}, w_M$ и по (17.10) полагаем

$$U_m = \frac{u_1^{j+m} u_2^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}}; \quad V_{m'} = \frac{v_1^{j'+m'} v_2^{j'-m'}}{\sqrt{(j'+m')!(j'-m')!}}.$$

Теперь построим для $J = j + j' - \lambda$ ($\lambda = 0, 1, 2, \dots$) выражение

$$A = (u_1 v_2 - u_2 v_1)^\lambda (u_1 x_1 + u_2 x_2)^{2j-\lambda} (v_1 x_1 + v_2 x_2)^{2j'-\lambda}$$

и докажем, что коэффициенты

$$X_M^J = \frac{x_1^{J+M} x_2^{J-M}}{\sqrt{(J+M)!(J-M)!}}$$

в A для $M = J, J - 1, \dots, -J$ представляют собою искомые величины W_M^J .

Доказательство.

Если x_1, x_2 преобразуются контрагредиентно к u_1, u_2 и v_1, v_2 , то выражение A инвариантно и поэтому коэффициенты W_M^J преобразуются контрагредиентно к X_M^J . Но точно так же при преобразовании U_M^J , как $u_1^{J+M} u_2^{J-M}$: $\sqrt{(J+M)!(J-M)!}$ выражение $(u_1 x_1 + u_2 x_2)^{2J} = (2J)! \sum U_M^J X_M^J$ остается инвариантным, следовательно, U_M^J также преобразуется контрагредиентно к X_M^J . Отсюда следует, что W_M^J , как и U_M^J , преобразуются по \mathfrak{D}_J , что и требовалось доказать. ■

Вычисления A проводятся таким образом:

$$\begin{aligned}
 (u_1 v_2 - u_2 v_1)^\lambda &= \sum_{\nu=0}^{\lambda} (-1)^\nu \binom{\lambda}{\nu} (u_1 v_2)^{\lambda-\nu} (u_2 v_1)^\nu, \\
 A &= \sum_m \sum_{m'} \sqrt{(j+m)!(j-m)!(j'+m')!(j'-m')!(J+M)!(J-M)!} \\
 &\quad \sum_{\nu=0}^{\lambda} (-1)^\nu \binom{\lambda}{\nu} \binom{2j-\lambda}{j-m-\nu} \binom{2j'-\lambda}{j'+m'-\nu} U_m V_{m'} X_{m+m'}^J = \\
 &= \lambda!(2j-\lambda)!(2j'-\lambda)! \sum_m \sum_{m'} c_{mm'}^J U_m V_{m'} X_{m+m'}^J, \\
 c_{mm'}^J &= \sum_{\nu} (-1)^\nu \frac{\sqrt{(j+m)!(j-m)!(j'+m')!(j'-m')!(J+M)!(J-M)!}}{(j-m-\nu)!(j+m-\lambda+\nu)!(j'+m'-\nu)!(j'-m'-\lambda+\nu)! \nu! (\lambda-\nu)!} \\
 &\quad [M = m + m']^1.
 \end{aligned} \tag{18.2}$$

Поэтому

$$W_M^J = \rho_J \sum_{m+m'=M} c_{mm'}^J U_m V_{m'}, \tag{18.3}$$

где ρ_J — численный множитель, который, впрочем, может быть выбран произвольно, например, так, чтобы величины W_M^J образовывали нормированную ортогональную систему в унитарном векторном пространстве $U_M V_{m'}$.² Если мы теперь положим $b_{mm'}^J = \rho_J c_{mm'}^J$, то $b_{mm'}^J$ с $m + m' = M$ для каждого фиксированного значения M образует унитарную матрицу B_M , причем J играют роль номеров столбцов, а m или m' — номеров строк. Транспонированная матрица B_M^{-1} по формуле (7.5) одновременно является адьюнгированной матрицей \tilde{B}_M , т. е.

¹ Дробь справа обращается в нуль, если одно из чисел $(j+m-\nu)$ и т. д. в знаменателе отрицательно. Кроме того, $0! = 1$.

² Так как два вектора W_M , относящиеся к различным значениям J , ортогональны друг к другу, то отсюда следует, что каждые два неэквивалентных неприводимых подпространства пространства унитарных представлений $\mathfrak{D}_j \times \mathfrak{D}_{j'}$ строго ортогональны друг к другу, и перпендикулярная проекция одного пространства в другое образует операторный гомоморфизм, имеющий только нулевое изображение. Ортогональность двух W_M с равным J , но различными M , получается таким же образом с помощью представлений подгруппы вращений вокруг оси Z .

уравнения (18.2) могут быть решены относительно $U_m V_{m'}$ следующим образом:

$$U_m V_{m'} = \sum_J \rho_J c_{mm'}^J W_{m+m'}^J. \quad (18.4)$$

Значение чисел ρ_J нас не интересует. Уравнение (18.4) известно под названием ряда *Клебша–Гордона*. Числа $c_{mm'}^J$ определяются целым из (18.2). В частном случае $J = j + j'$ ($\lambda = 0$) уравнение (18.2) упрощается, сводясь к

$$c_{mm'}^J = \sqrt{\frac{(J+M)!(J-M)!}{(j+m)!(j-m)!(j'+m')!(j'-m')!}}$$

и точно так же в частном случае

$$J = j - j' \quad (\lambda = 2j'; \quad j \geq j')$$

$$c_{mm'}^J = (-1)^{j'+m'} \sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!}{(j'+m')!(j'-m')!(J+M)!(J-M)!}}.$$

В нижеприведенной таблице собраны значения $c_{mm'}^J$ для простейших случаев.

2. Применение соотношения (18.1)

Состояние f -электронной системы в силовом поле с центральной симметрией описывается некоторой функцией $\psi(q_1, q_2, \dots, q_f)$. Линейная совокупность собственных функций каждого уровня энергии при вращении линейно преобразуется в самое себя; следовательно, она распадается на отдельные части, преобразующиеся по представлению \mathfrak{D}_J . В этом случае обычно пишут L вместо J и вследствие однозначности представления рассматривают только целые значения L .

В нашем случае оператором бесконечно малого вращения всех электронов вокруг оси z является

$$I_z = - \sum_1^f \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Поэтому $i\hbar I_z = \hbar L_z$ является оператором для z -компоненты момента импульса $\hbar \mathfrak{L}$. Для неприводимой системы собственных функций, преобразующейся по \mathfrak{D}_J , оператор \mathfrak{L}^2 по § 17 имеет собственное значение $L(L+1)$ и L_z собственные значения $M = L, L-1, \dots, -L$. В векторной схеме для момента импульса атома вводят вектор длиной $\hbar L$,

$j'' = \frac{1}{2}$	J	$m' = -\frac{1}{2}$	J	$m' = 1$	$j' = 1$	$m' = -1$
	$j + \frac{1}{2}$	$\sqrt{j+m+1}$	$j+1$	$\sqrt{\frac{(j+m+2)(j+m+1)}{2}}$	$\sqrt{(j+m+1)(j-m+1)}$	$\sqrt{\frac{(j-m+2)(j-m+1)}{2}}$
	$j - \frac{1}{2}$	$-\sqrt{j-m}$	j	$-\sqrt{2(j+m+1)(j-m)}$	$+2m$	$\sqrt{2(j+m)(j-m+1)}$
			$j-1$	$\sqrt{\frac{(j-m)(j-m-1)}{2}}$	$-\sqrt{(j+m)(j-m)}$	$\sqrt{\frac{(j+m)(j+m-1)}{2}}$

Таблица 2

z -компонента которого принимает значения $\hbar M$ ($M = L, \dots, -L$), совершенно аналогично одноэлектронной задаче (см. § 6). Мы говорим о S -, P -, D -, F - и т. д. терминах атома (по аналогии с s -, p -, d - f -, ... и т. д. терминами электрона) для $L = 0, 1, 2, 3$ и т. д. и называем L *азимутальным или угловым квантовым числом*.

При непрерывном изменении потенциала сил (например, при уменьшении взаимного отталкивания электронов) квантовое число L не может меняться, так как представление меняется непрерывно, и поэтому собственные значения \mathfrak{L}^2 не могут изменяться скачкообразно. Можно сначала установить возможные значения L , пренебрегая силами взаимодействия между электронами или, еще лучше, заменяя взаимодействие соответственно выбранным экранированием ядра (см. § 4), и потом уже постепенно ввести это взаимодействие.

Возьмем, например, два электрона. Состояние каждого из них описывается волновой функцией $\psi_{nl}^{(m)}$, которой по § 4 соответствует определенный символ термина ns или np , nd и т. д., в зависимости от значения l . Если бы электроны не отталкивали друг друга, то волновой функцией всей системы являлось бы произведение $\psi_{nl}^{(m)}(q_1)\psi_{n'l'}^{(m')}(q_2)$, преобразующееся при вращении по $\mathfrak{D}_l \times \mathfrak{D}_{l'}$. Разложение представления по (18.1) на неприводимые дает ряд частичных систем, преобразующихся по \mathfrak{D}_L ($L = l+l', l+l'-1, \dots, |l-l'|$). Если мы теперь введем взаимодействие, то по § 8 атомные термы, относящиеся к различным значениям L , должны разделиться; но $(2L+1)$ -кратное вырождение отдельных термов не исчезает и представление \mathfrak{D}_L остается в силе.

В векторной схеме два вектора дли-

ны $\hbar l$ и $\hbar l'$, изображающие моменты импульса обоих электронов, складываются таким образом, что длина $\hbar L$ равнодействующей или равна $\hbar(l + l')$ или меньше на целое число \hbar ; наименьшее значение равнодействующей равно $\hbar(l - l')$, как и должно быть по (18.1).

Например, если $l = l' = 1$ (два p -электрона) и уровни энергии электронов без учета взаимного отталкивания равны E_1 и E_2 , то соединение их дает $E_1 + E_2$. Вследствие отталкивания этот терм должен распасться на термы с $l = 0, 1, 2$, следовательно, на один S -, один P - и один D -терм. Совершенно так же поступают во всех остальных случаях.

Если мы имеем более двух электронов, то формула (18.1) просто применяется несколько раз. Например, для одного s -, одного p - и одного d -электрона вычисление проводится так;

$$\mathfrak{D}_0 \times \mathfrak{D}_1 \times \mathfrak{D}_2 = (\mathfrak{D}_0 \times \mathfrak{D}_1) \times \mathfrak{D}_2 = \mathfrak{D}_1 \times \mathfrak{D}_2 = \mathfrak{D}_3 + \mathfrak{D}_2 + \mathfrak{D}_1;$$

поэтому должны возникнуть один F -, один D - и один P -терм. Полный символ терма состоит из символов отдельных электронов и символа всего терма; например, для системы из трех электронов, два из которых находятся в состоянии $1s$ и один в состоянии $2p$, возникающий терм обязательно является P -термом $1s^2 2pP$.

По определению, состояние S всегда обладает шаровой симметрией, волновая функция остается инвариантной при любом вращении. Прибавление s -электрона не меняет возможных значений L , так как $\mathfrak{D}_l \times \mathfrak{D}_0 = \mathfrak{D}_l$.

Подобного рода исследование ведет к строгому обоснованию правил, выведенных в § 4 приближенным путем для термов таких атомов, как Li, Na, K, состоящих из внешнего электрона и обладающих шаровой симметрией остатка. Ранее мы заменили взаимодействие между внешними электронами и электронами остатка простым экранированием поля ядра и для возможных значений момента импульса внешнего электрона нашли $l = 0, 1, 2, \dots$. Если мы теперь примем, что в отсутствии внешнего электрона атомный остаток обладает шаровой симметрией ($L' = 0$), то для всей системы (с экранированием вместо взаимодействия) получаем значения $L = l$. При введении возмущения (взаимодействие минус экранирование), согласно вышеизложенному, расщепления не появляется, но каждый терм остается $(2l + 1)$ раз вырожденным и преобразуется, как и ранее, по \mathfrak{D}_l . В следующем параграфе мы увидим, что правило отбора $l \rightarrow l \pm 1$, объясняющее распределение термов в серии, также является точным.

Серийный характер линейных спектров не ограничивается водородоподобными спектрами (как-то: спектры Li, Na, K и т. д.). Если в любом атоме квантовые числа n, l всех электронов, кроме одного, неизменны, а главное квантовое число последнего электрона пробегает

ряд возможных значений $n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots$, то для каждого возможного значения общего азимутального квантового числа L возникает серия термов с возрастающими значениями энергии, верхней границей которых является энергия того ионного состояния, которое получается при полном удалении последнего электрона. Примером такой серии для атома He является «главная серия» $1snpP$ ($n = 2, 3, 4, \dots$), границей которой является энергия иона He^+ в основном состоянии (см. рис. 6). Точно так же для углерода C, между прочим, возможны и серии

$$1s^2 2s^2 2p ns P, \quad 1s^2 2s^2 2p np S, \quad 1s^2 2s^2 2p np P, \quad 1s^2 2s^2 2p np D,$$

общей границей которых является ионный терм $1s^2 2s^2 2p P$. Такие серии могут быть большей частью представлены с помощью эмпирической формулы вида

$$E_n = E_\infty - \frac{1}{(n - \varkappa)^2},$$

где E_∞ — энергия иона и где \varkappa при увеличении n быстро достигает постоянного граничного значения. Вопрос о том, какие серии могут комбинировать между собой (и давать серии спектральных линий), решают правила отбора, которые мы выведем в следующем параграфе.

3. Характер отражения

Поле отдельного ядра остается инвариантным не только при пространственных вращениях, но и при отражениях. Все отражения можно получить из вращений и «отражения от начальной точки»

$$x' = -x, \quad y' = -y, \quad z' = -z,$$

коммутирующего со всеми вращениями. Тождественное преобразование совместно с этим отражением образует абелеву группу второго порядка. Вследствие вышеотмеченной коммутируемости эта абелева группа может быть разложена на неприводимые одновременно с группой вращений, т. е. базисные векторы представления (в частности, собственные функции какого-либо уровня энергии) всегда могут быть выбраны таким образом, что при вращении они преобразуются по \mathcal{D}_l и одновременно при отражении S умножаются на $w = \pm 1$. Этот множитель w называется *характером отражения*.

В частности, при одноэлектронной задаче шаровые функции l -го порядка имеют характер отражения, равный $(-1)^l$.

Если внести f электронов с азимутальными квантовыми числами l_1, l_2, \dots, l_f в поле с центральной симметрией и пренебречь их взаимодействием, то собственные функции сведутся к произведению

$$\psi = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\cdots\psi_f(q_f),$$

с характером отражения

$$w = (-1)^{l_1+l_2+\cdots+l_f}. \quad (18.5)$$

Этот характер сохраняется и при учете взаимодействия, хотя собственные функции не являются более произведениями $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_f$. Соответствующий терм называется *четным* или *нечетным* в зависимости от того, является ли $w = +1$ или $w = -1$. Например, из четырех вышеприведенных серий углерода две первых относятся к нечетным, две вторых — к четным термам. Мы скоро увидим, какое следствие получается отсюда для спектров.

§ 19. Правила отбора и интенсивности

Докажем сначала две вспомогательные теоремы из теории групп.

Первая вспомогательная теорема. Пусть два представления $\mathfrak{D}, \mathfrak{D}'$ группы \mathfrak{G} в пространствах $\mathfrak{R} = (u_1, \dots, u_n)$ и $\mathfrak{R}' = (v_1, \dots, v_n)$ определяются совершенно одинаковыми формулами

$$\begin{aligned} au_\mu &= \sum_\lambda u_\lambda \alpha_{\lambda\mu}, \\ av_\mu &= \sum_\lambda v_\lambda \alpha_{\lambda\mu}, \end{aligned}$$

с той разницей, что векторы u_μ образуют линейно-независимый базис для \mathfrak{R} , тогда как v_μ линейно-зависимы. Представление \mathfrak{D} целиком приводимо

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{D}_1 + \cdots + \mathfrak{D}_k. \quad (19.1)$$

Тогда \mathfrak{D}' также целиком приводимо и разложение \mathfrak{D}' получается вычеркиванием некоторых представлений в правой части формулы (19.1).

Доказательство.

Если сопоставить каждому вектору $u = \sum_\lambda c_\lambda u_\lambda$ вектор $v = \sum_\lambda c_\lambda v_\lambda$, то сумме двух векторов также будет соответствовать сумма, а произведению au — произведение av ; таким образом, это соответствие яв-

ляется операторным гомоморфизмом. Следовательно, по теореме 4 § 11, имеем

$$\mathfrak{R}' \cong \mathfrak{r}'_1 + \dots + \mathfrak{r}'_h,$$

где \mathfrak{r}' — некоторое неприводимое подпространство, входящее в разложение \mathfrak{R} . ■

В первую очередь мы применим эту теорему к произведению представлений. Пусть имеются некоторые величины $U_j^{(m)}$ и $V_{j'}^{(m')}$ (собственные функции или что-либо другое), которые преобразуются по \mathfrak{D}_j и $\mathfrak{D}_{j'}$, и мы хотим знать, как будет преобразовываться произведение $U_j^{(m)} V_{j'}^{(m')}$. Если мы заменим U, V таким же количеством независимых переменных u, v , то произведения $u_j^{(m)} v_{j'}^{(m')}$ будут преобразовываться по $\mathfrak{D}_j \times \mathfrak{D}_{j'} = \sum_J \mathfrak{D}_J$; $J = j + j', \dots, |j - j'|$. Если мы опять заменим в этом преобразовании u, v через U, V , то оно сохраняет свою форму, но произведения могут оказаться линейно-зависимыми. Поэтому, согласно нашей вспомогательной теореме, они преобразуются по представлению $\sum \mathfrak{D}_J$, в которое входят *некоторые* из возможных значений $J = j + j', \dots, |j - j'|$ (но возможно и все).

Вторая вспомогательная теорема. *Если замкнутая ортогональная система*

$$\varphi_1^{(1)}, \dots, \varphi_1^{(h_1)}; \quad \varphi_2^{(1)}, \dots, \varphi_2^{(h_2)}; \dots \quad (19.2)$$

определена так, что при каждом λ совокупность функций $\varphi_\lambda^{(1)}, \dots, \varphi_\lambda^{(h_\lambda)}$ при заданной группе преобразований \mathfrak{G} (например, при пространственных вращениях) претерпевает неприводимое представление \mathfrak{D}_λ и, если совокупность функций $\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(h)}$, претерпевающая при той же группе соответствующее целиком приводимое представление \mathfrak{D} , разлагается по ортогональной системе (19.2), то в разложение входят только такие $\varphi_\lambda^{(\nu)}$ представления, \mathfrak{D}_λ которых содержатся в качестве составных частей в представлении \mathfrak{D} .

Доказательство.

Если ψ — линейная комбинация функций $\psi^{(1)} - \psi^{(h)}$, то

$$\psi \sim \sum_1^{h_1} a_{1\nu} \varphi_1^{(\nu)} + \sum_1^{h_2} a_{2\nu} \varphi_2^{(\nu)} + \dots = \omega_1 + \omega_2 + \dots \quad (19.3)$$

Так как ψ однозначно определяет все компоненты $a_{\lambda\nu}$, то, следовательно, ω_1, ω_2 и т. д. также однозначно определяются. Соответствие $\psi \rightarrow \omega_\lambda$

является линейным отображением совокупности $(\psi) = (\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(h)})$ в совокупности $(\psi_\lambda^{(1)}, \dots, \psi_\lambda^{(h_\lambda)})$, так как сумма соответствует сумме, и произведение $\alpha\psi$ соответствует произведению $\alpha\omega_\lambda$. Но к (19.3) можно далее применить преобразование t группы \mathfrak{G} и получить

$$t\psi = t\omega_1 + t\omega_2 + \dots,$$

где $t\omega_\lambda$ является опять линейной комбинацией той же формы, что и ω_λ . Следовательно, в нашем отображении $t\psi$ соответствует $t\omega_\lambda$, т. е. отображение является операторным гомоморфизмом совокупности (ψ) в совокупности (ω_λ) . Эта совокупность (ω_λ) либо состоит из нуля, либо тождественна со всей неприводимой совокупностью $(\varphi_\lambda^{(1)}, \dots, \varphi_\lambda^{(h_\lambda)})$ и преобразуется по \mathfrak{D}_λ . Согласно теоремам § 11 в последнем случае \mathfrak{D}_λ должно являться составной частью разложения представления \mathfrak{D} , что и требовалось доказать. ■

Дополнение ко второй вспомогательной теореме. Будем заменять функцию ψ последовательно функциями $\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(h)}$ и соответственно этому снабдим коэффициенты $a_{1\nu}, a_{2\nu}, \dots$ верхним индексом $\mu = (1, 2, 3, \dots, h)$. Тогда коэффициент $a_{1\nu}^{(\mu)}$ (и точно так же $a_{2\nu}^{(\mu)}$ и т. д.) однозначно определяется теорией групп с точностью до общего множителя ρ_1 , если представления \mathfrak{D} и \mathfrak{D}_1 известны, в предположении, что в разложение представления \mathfrak{D} не входит двух эквивалентных неприводимых составных частей.

Доказательство.

Согласно ранее приведенному доказательству, $a_{1\nu}^{(\mu)}$ образует матрицу операторно-гомоморфного отображения совокупности $(\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(h)})$ в совокупности $(\varphi_1^{(1)}, \dots, \varphi_1^{(h_1)})$. Выберем функции $(\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(h)})$ таким образом, чтобы неэквивалентные неприводимые подсовокупности сводились к $\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(a)}, \psi^{(a+1)}, \dots, \psi^{(a+b)}, \dots$. Если теперь не все $a_{1\nu}^{(\mu)}$ равны нулю, то $(\varphi_1^{(1)}, \dots, \varphi_1^{(h_1)})$ должно быть эквивалентно одной из подсовокупностей ψ , скажем $(\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(a)})$. При соответствующем выборе $(\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(a)})$ обе эквивалентные совокупности не только эквивалентны, но и одинаково преобразуются. Операторный гомоморфизм совокупности $(\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(h)})$ также гомоморфно отображает подсовокупности $(\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(a)})$ и т. д. Тогда по лемме Шура подпространство $(\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(a)})$ отображается с помощью матрицы λE , тогда как все остальные неэквивалентные подсовокупности отображаются нулем. Поэтому матрица отображения однозначно определена с точностью до множителя λ . Это имеет место и тогда, если мы перейдем к другому базису совокупности $(\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(h)})$. ■

Из второй вспомогательной теоремы вытекают правила отбора. В § 4 и § 6 мы получили правила отбора для одного электрона $l \rightarrow l \pm 1$ в случае поля с центральной симметрией, $m \rightarrow m$ или $m \pm 1$ для поля с осевой симметрией.

Правила для m сохраняются также и в случае многих электронов. Как обстоит дело с правилом для l , когда l заменено на L ?

Согласно § 3, интенсивности возникающих линий зависят от коэффициентов a , b , c в разложениях

$$\left. \begin{aligned} X\psi_L^{(m)} &= \sum \psi_{L'}^{(m')} a_{L'L}^{(m'm)}, \\ Y\psi_L^{(m)} &= \sum \psi_{L'}^{(m')} b_{L'L}^{(m'm)}, \\ Z\psi_L^{(m)} &= \sum \psi_{L'}^{(m')} c_{L'L}^{(m'm)}. \end{aligned} \right\} \quad (19.4)$$

Величины слева или, точнее, их линейные комбинации

$$-(X + iY)\psi_L^{(m)}, \quad (X - iY)\psi_L^{(m)}, \quad \sqrt{2}Z\psi_L^{(m)} \quad (19.5)$$

согласно обозначениям на стр. 100 являются произведениями $V_1^{(-1)}U_L^{(m)}$, $V_1^{(1)}U_L^{(m)}$, $V_1^{(0)}U_L^{(m)}$, преобразующимися по $\sum \mathfrak{D}_{L'}$, где L' может принимать одно из значений $L \pm 1$ и L . Поэтому и в правую часть (19.4) также должны входить только эти $\mathfrak{D}_{L'}$. Это дает правило отбора

$$L \rightarrow \begin{cases} L - 1 \\ L \\ L + 1 \end{cases} \quad (0 \rightarrow 0 \text{ запрещено}). \quad (19.6)$$

Совершенно таким же образом, но только значительно проще, получаем правило отбора для характера отражения $w = (-1)^{\sum l_v}$

$$w \rightarrow -w \quad (19.7)$$

или *правило Лапорта*: $\sum l_v$ меняется только на нечетное число. Действительно, если в (19.4) при отражении s , $\psi_L^{(m)}$ умножается на w , то в левой части появляется множитель $-w$, поэтому в правую часть также входят только члены с характером отражения $-w$. Из этого правила вытекает еще, что в случае внешнего электрона и атомного остатка с центральной симметрией, если переходы совершает только внешний электрон, а остаток в первом приближении остается неизменным, то переход $L \rightarrow L$, допускаемый (19.6), оказывается запрещенным. Для

этого случая имеет место старое правило отбора $L \rightarrow L \pm 1$ или, что то же самое, $l \rightarrow l \pm 1$.

Из дополнения ко второй теореме получаем, что коэффициенты (19.4) $a_{L'L}^{(m'm)}$ и т. д. для каждой фиксированной пары значений L, L' однозначно определяются с точностью до множителя $\rho_{L'L}$ (независимого от m и m') с помощью теории групп. Вычисление этих коэффициентов позволяет судить об относительной интенсивности линий, возникающих при нарушении вырождения термов возмущением, не обладающим центральной симметрией (эффект Зеемана или Штарка), в предположении, что возмущение настолько мало, что функции ψ невозмущенной системы могут быть применены для вычисления интенсивностей. Вычисление производится очень легко на основании того соображения, что (18.4), представляет собой разложение произведений $U_m V_{m'}$, которые при $j = L$ и $j' = 1$ имеют совершенно такой же вид, как и наши функции $U_L^{(m)} = \psi_L^{(m)}$ и $V_1^{(1)} = -(X + iY)$, $V_1^{(-1)} = X - iY$, $V_1^{(0)} = Z\sqrt{2}$. Поэтому, согласно второй вспомогательной теореме (дополнение), коэффициенты разложения в произведении $U_L^{(m)} V_1^{(m')}$ для каждого L' должны совпадать с коэффициентами (18.4) с точностью до численного множителя.

Для полного совпадения обозначений заменим в (19.4) символы L, L', m' на j, J, M , т. е. положим

$$\left. \begin{aligned} -(X + iY)\psi_j^{(m)} &= -\sum \psi_J^M (a + ib)_{Jj}^{(Mm)} \\ (X - iY)\psi_j^{(m)} &= \sum \psi_J^M (a - ib)_{Jj}^{(Mm)} \\ \sqrt{2}Z\psi_j^{(m)} &= \sum \psi_J^M \sqrt{2}c_{Jj}^{(Mm)} \end{aligned} \right\}. \quad (19.8)$$

Теперь коэффициенты правой части для каждого J должны быть пропорциональны коэффициентам разложения $c_{m, M-m}^J$ в (18.4).

Поэтому получаем (ср. вторую таблицу на стр. 96)

$$\left. \begin{aligned}
 \text{для } J = j + 1: & \quad (a + ib)_{J,j}^{(m+1,m)} = -\rho\sqrt{(j+m+2)(j+m+1)}, \\
 & \quad (a - ib)_{J,j}^{(m-1,m)} = \rho\sqrt{(j-m+2)(j-m+1)}, \\
 & \quad c_{J,j}^{(m,m)} = \rho\sqrt{(j+m+1)(j-m+1)}; \\
 \text{для } J = j: & \quad (a + ib)_{J,j}^{(m+1,m)} = \sigma\sqrt{(j+m+1)(j-m)}, \\
 & \quad (a - ib)_{J,j}^{(m-1,m)} = \sigma\sqrt{(j+m)(j-m+1)}, \\
 & \quad c_{J,j}^{(m,m)} = \sigma m; \\
 \text{для } J = j - 1: & \quad (a + ib)_{J,j}^{(m+1,m)} = \tau\sqrt{(j-m)(j-m-1)}, \\
 & \quad (a - ib)_{J,j}^{(m-1,m)} = -\tau\sqrt{(j+m)(j+m-1)}, \\
 & \quad c_{J,j}^{(m,m)} = \tau\sqrt{(j+m)(j-m)}.
 \end{aligned} \right\} (19.9)$$

В этих формулах можно опять заменить j, J на L, L' . В случае надобности можно легко из $(a + ib)_{J_j}^{Mm}$ и $(a - ib)_{J_j}^{Mm}$ вычислить $a_{J_j}^{Mm}$ и $b_{J_j}^{Mm}$. Согласно § 3, квадраты этих величин дают вероятности переходов, которым пропорциональны интенсивности соответствующих спектральных линий. Вопрос о направлении поляризации излученного света уже был разобран в § 6.

§ 20. Представления группы Лоренца

Совершенно таким же образом, как мы установили в § 16 и § 17 представления группы вращения \mathfrak{b} , мы найдем теперь представления группы преобразований Лоренца (группа Лоренца).

1. Группа \mathfrak{c}_2 и основное преобразование Лоренца

Будем исходить из группы \mathfrak{c}_2 одномодулярных линейных преобразований в двухмерном пространстве. Так как в дальнейшем нам придется иметь дело с ко- и контравариантными векторами, то мы воспользуемся обозначениями исчисления Ричи¹. Мы обозначим базисные векторы через $\overset{1}{u}, \overset{2}{u}$, а их линейные комбинации через $a_1\overset{1}{u} + a_2\overset{2}{u}$. Формула

¹Тензорного исчисления.

преобразования имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \overset{1}{u}' &= \overset{1}{u} \alpha + \overset{2}{u} \gamma, \\ \overset{2}{u}' &= \overset{1}{u} \beta + \overset{2}{u} \delta, \end{aligned} \right\} \alpha\delta - \beta\gamma = 1. \quad (20.1)$$

Мы введем еще второе векторное пространство $(a_1 \overset{1}{u} + a_2 \overset{2}{u})$, которое преобразуется одновременно с первым, но всегда с комплексно-сопряженной матрицей

$$\left. \begin{aligned} \overset{1}{u}' &= \overset{1}{u} \bar{\alpha} + \overset{2}{u} \bar{\gamma} \\ \overset{2}{u}' &= \overset{1}{u} \bar{\beta} + \overset{2}{u} \bar{\delta} \end{aligned} \right\}. \quad (20.2)$$

Мы уславливаемся отмечать все величины, преобразующиеся по (20.2), пунктирными индексами ($\overset{1}{i}, \overset{2}{i}$ или $1', 2'$).

Если нужно, можно считать $\overset{1}{u}, \overset{2}{u}$ численными переменными, а $\overset{1}{i}, \overset{2}{i}$ комплексно-сопряженными переменными $\overset{1}{i} = \overline{\overset{1}{u}}, \overset{2}{i} = \overline{\overset{2}{u}}$. Иногда мы будем пользоваться этой интерпретацией, иногда будем понимать под $\overset{1}{u}, \overset{2}{u}, \overset{1}{i}, \overset{2}{i}$ четыре совершенно произвольных основных вектора.

Если (a_1, a_2) и (b_1, b_2) два вектора, преобразующиеся по (20.1), то выражение $a_1 b_2 - a_2 b_1$ инвариантно; поэтому вектор $(b_2, -b_1)$ контраградиентен к (a_1, a_2) . Следовательно, мы можем для каждого бинарного вектора (b_1, b_2) построить контраградиентный вектор (b^1, b^2) с компонентами

$$b^1 = b_2, \quad b^2 = -b_1. \quad (20.3)$$

Точно так же для каждого вектора (b_1, b_2) мы определяем контраградиентный вектор $(b^1, b^2) = (b_2, -b_1)$.

Линейное пространство всех билинейных форм

$$c_{11} \overset{1}{u}\overset{1}{u} + c_{12} \overset{1}{u}\overset{2}{u} + c_{21} \overset{2}{u}\overset{1}{u} + c_{22} \overset{2}{u}\overset{2}{u} \quad (20.4)$$

линейно преобразуется в самого себя при преобразованиях (20.1) и (20.2) (т. е. при замене $\overset{\lambda}{u}$ на $\overset{\lambda}{u}'$), причем детерминант

$$|C| = c_{11}c_{22} - c_{12}c_{21}$$

остается инвариантным. Для того чтобы форма (20.4) при интерпретации $\hat{u}, \hat{\bar{u}}$, как комплексно-сопряженных пар переменных, принимала только вещественные значения, $c_{1\dot{2}}$ и $c_{2\dot{1}}$ должны быть вещественными, а $c_{1\dot{2}}, c_{2\dot{1}}$ — комплексно-сопряженными. В дальнейшем мы будем пользоваться этими условиями вещественности; они, очевидно, инвариантны относительно преобразований (20.1).

Введем теперь вещественные переменные x, y, z, t с помощью соотношений

$$\left. \begin{aligned} c_{2\dot{1}} &= x + iy, \\ c_{1\dot{2}} &= x - iy, \\ c_{1\dot{1}} &= z + ct, \\ c_{2\dot{2}} &= -z + ct. \end{aligned} \right\} \quad (20.5)$$

Эти новые переменные, как и $c_{\lambda\dot{\mu}}$, претерпевают при группе (20.2) линейное преобразование. Так как они вещественны и это свойство сохраняется при нашем преобразовании, то коэффициенты преобразования также вещественны.

Далее, квадратичная форма

$$c_{1\dot{1}}c_{2\dot{2}} - c_{1\dot{2}}c_{2\dot{1}} = c^2t^2 - z^2 - x^2 - y^2$$

инвариантна и поэтому речь идет о *вещественном преобразовании Лоренца* для переменных x, y, z, t . Среди получаемых таким образом преобразований Лоренца находятся и все пространственные вращения, так как если в (20.1) и (20.2) специально выбрать $\delta = \bar{\alpha}, \gamma = -\bar{\beta}$, то $2ct = c_{1\dot{1}} + c_{2\dot{2}}$ остается инвариантным. Преобразование (20.1) является унитарным и поэтому \hat{u} и $\hat{\bar{u}}$ (или \hat{u} и $\hat{\bar{u}}$ преобразуется как $u_2, -u_1$, а форма (20.4) преобразуется как

$$-c_{1\dot{2}}\overset{11}{u\bar{u}} + (c_{1\dot{1}} - c_{2\dot{2}})\overset{12}{u\bar{u}} + c_{2\dot{1}}\overset{22}{u\bar{u}} = 2(c_0\overset{11}{u\bar{u}} + c_1\overset{12}{u\bar{u}} + c_2\overset{22}{u\bar{u}}),$$

т. е. переменные x, y, z претерпевают те преобразования, которые были рассмотрены в § 16. Но среди наших преобразований Лоренца встреча-

ются также и следующие:

$$\left. \begin{aligned} c'_{1i} &= \alpha^2 c_{1i}, \\ c'_{2\dot{2}} &= \alpha^{-2} c_{2\dot{2}}, \\ c'_{1\dot{2}} &= c_{1\dot{2}}, \\ c'_{2i} &= c_{2i}, \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} x' &= x, \\ y' &= y, \\ z' &= \frac{1}{2}(\alpha^2 + \alpha^{-2})z + \frac{1}{2}(\alpha^2 - \alpha^{-2})ct, \\ ct' &= \frac{1}{2}(\alpha^2 - \alpha^{-2})z + \frac{1}{2}(\alpha^2 + \alpha^{-2})ct, \end{aligned} \right\} \quad (20.6)$$

при которых новая система (x', y', z', t') движется в направлении z с любой скоростью $v = c \frac{\alpha^4 - 1}{\alpha^4 + 1}$. Из этого преобразования и вращений можно составить все «*собственные преобразования Лоренца*», т. е. все те преобразования, которые не меняют вращательного соотношения между пространственными осями¹. Поэтому наши преобразования дают все собственные преобразования Лоренца: *основная группа Лоренца является представлением группы \mathfrak{C}_2* .

Единственные преобразования (20.1), дающие тождественные преобразования группы Лоренца, определяются матрицами

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad -E = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Поэтому обратная группа \mathfrak{C}_2 является двузначным представлением собственной группы Лоренца.

2. Отражение s и полная группа Лоренца

Согласно вышеизложенному, собственная группа Лоренца как линейная группа с двумя переменными может быть представлена двузначно. Но эти представления не могут быть дополнены без увеличения числа переменных до представления полной *группы Лоренца*, которая получается из основной группы прибавлением отражения s

$$x' = -x, \quad y' = -y, \quad z' = -z, \quad t' = t.$$

¹Т. е. при которых «правая» система координат xyz не переходит в «левую» $x'y'z'$. (Прим. ред.).

Так как отражение s коммутирует со всеми чисто пространственными вращениями, то и представляющая матрица S должна была бы коммутировать со всей унитарной группой U_2 ; так как, однако, U_2 является неприводимой системой преобразований, S должна быть кратна единичной матрице. Поэтому S должна коммутировать со всей группой C_2 . Но отражение s переводит преобразование Лоренца (20.6) в другое, с противоположной скоростью движения системы отсчета; следовательно, матрица S не должна коммутировать с матрицами, относящимися к (20.6). Мы приходим, таким образом, к противоречию.

Можно, однако, получить представление полной группы Лоренца при помощи четырех переменных, если к переменным $\overset{1}{u}, \overset{2}{u}$ добавить еще пунктированные переменные $\overset{1}{\dot{u}}, \overset{2}{\dot{u}}$, рассматривая их, как новые переменные, а не как комплексно-сопряженные с $\overset{1}{u}, \overset{2}{u}$. Как было указано выше, при чисто пространственном вращении $\overset{1}{u}, \overset{2}{u}$ преобразуются как $\overset{2}{u}$ и $-\overset{1}{u}$. Положим $\overset{1}{\dot{u}} = \overset{2}{v}, \overset{2}{\dot{u}} = -\overset{1}{v}$; тогда новые базисные векторы $\overset{2}{v}$ и $\overset{1}{v}$ при пространственном вращении преобразуются точно так же, как и $\overset{1}{u}$ и $\overset{2}{u}$. Преобразования s , коммутирующего со всеми вращениями, мы попробуем представить в следующем виде:

$$s\overset{\lambda}{u} = i\overset{\lambda}{v}, \quad s\overset{\lambda}{\dot{u}} = i\overset{\lambda}{\dot{v}} \quad (\lambda = 1, 2). \quad (20.7)$$

Билинейная форма (20.4) или

$$c_{11}\overset{1}{u}\overset{1}{\dot{v}} - c_{12}\overset{1}{u}\overset{2}{\dot{v}} + c_{21}\overset{2}{u}\overset{1}{\dot{v}} - c_{22}\overset{2}{u}\overset{2}{\dot{v}}$$

при преобразовании s (20.7) переходит в

$$c_{22}\overset{1}{\dot{u}}\overset{2}{v} + c_{12}\overset{1}{\dot{u}}\overset{1}{v} - c_{21}\overset{2}{\dot{u}}\overset{2}{v} - c_{11}\overset{2}{\dot{u}}\overset{1}{v}$$

Поэтому

$$c'_{11} = c_{22}; \quad c'_{22} = c_{11}; \quad c'_{21} = -c_{12}; \quad c'_{12} = -c_{21},$$

а это и есть, согласно (20.5), требуемое отражение

$$x' = -x, \quad y' = -y, \quad z' = -z, \quad t' = +t.$$

Каждое несобственное преобразование Лоренца может быть представлено в виде произведения собственного преобразования Лоренца a

и отражения s . Если теперь с каждым таким произведением as мы свяжем произведение соответствующих матриц, то получим (двухзначное) представление полной группы Лоренца для четырех переменных. Представление (20.7) отражения s имеет еще тот недостаток, что его квадрат равен не E , а $-E$, что связано с двухзначностью представления. Этот недостаток устраняется без потери свойств представлений, если умножить представляющие матрицы всех несобственных преобразований Лоренца на $-i$, т. е., например, вместо (20.7) принять

$$s\overset{\lambda}{u} = v, \quad s\underset{\lambda}{u} = \overset{\lambda}{u},$$

что мы и будем делать в дальнейшем.

Вектор пунктирного пространства $a_1\overset{1}{u} + a_2\overset{2}{u}$, выраженный через новые базисные векторы $v\overset{1}{=} -\overset{2}{u}$, $v\overset{2}{=} +\overset{1}{u}$, обладает компонентами $a\overset{1}{=} -a_2$, $a\overset{2}{=} a_1$. Обозначение соответствует условию (20.3). Компоненты a_1 , a_2 , $a\overset{1}{=}$, $a\overset{2}{=}$ произвольного вектора $a_1\overset{1}{u} + a_2\overset{2}{u} + a\overset{1}{=}v + a\overset{2}{=}v$ часто обозначают a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , но это обозначение не так ясно показывает характер их преобразования.

Полезно отметить, что компоненты a_1 , a_2 , a_3 , a_4 преобразуются совершенно иначе (более того, неэквивалентно), чем компоненты мирового тензора (x, y, z, t) . Помимо двухзначности преобразования a_ν , при заданном преобразовании Лоренца, существенное различие заключается в том, что лоренцовы преобразования мирового тензора образуют неприводимую систему, тогда как соответствующие преобразования величин a_ν распадаются на две подсистемы, соответствующие инвариантным подпространствам $(\overset{1}{u}, \overset{2}{u})$ и $(v\overset{1}{=}, v\overset{2}{=})$.

3. Спинорный анализ

Способ записи ко- и контраградиентных векторов с помощью верхних и нижних значков имеет, как известно, то преимущество, что инвариантность тех или иных соотношений бросается в глаза. Например, система уравнений

$$a_\lambda = \sum c_{\lambda\mu} b^\mu$$

инвариантна относительно группы \mathfrak{C}_2 , так как $c_{\lambda\mu}$, т. е. коэффициенты (20.4) преобразуются так же, как коэффициенты $c_\lambda c_\mu$ развернутой билинейной формы $(c_1\overset{1}{u} + c_2\overset{2}{u})(c_1\overset{1}{u} + c_2\overset{2}{u})$.

Это значит, что матрица $C = (c_{\lambda\dot{\mu}})$ преобразует бинарный вектор вида $(b^{\dot{1}}, b^{\dot{2}})$ в вектор вида (a_1, a_2) . Обратная матрица, умноженная на инвариант $|C| = c_{1\dot{1}}c_{2\dot{2}} - c_{1\dot{2}}c_{2\dot{1}}$, т. е.

$$C' = |C|C^{-1} = \begin{pmatrix} c_{2\dot{2}} & -c_{1\dot{2}} \\ -c_{2\dot{1}} & c_{1\dot{1}} \end{pmatrix},$$

естественно, преобразует обратно бинарный вектор вида (a_1, a_2) в вектор вида $(b^{\dot{1}}, b^{\dot{2}})$.

Согласно (20.5), имеем

$$C = \begin{pmatrix} c_{1\dot{1}} & c_{1\dot{2}} \\ c_{2\dot{1}} & c_{2\dot{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z + ct & x - iy \\ x + iy & -z + ct \end{pmatrix}$$

и поэтому

$$C' = \begin{pmatrix} -z + ct & -(x - iy) \\ -(x + iy) & z + ct \end{pmatrix}.$$

Введем «спиновые матрицы» Паули

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \sigma_x; \quad \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \sigma_y; \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \sigma_z \quad (20.8)$$

и обозначим единичную матрицу через σ_0 , тогда

$$\begin{aligned} C &= x\sigma_x + y\sigma_y + z\sigma_z + ct\sigma_0, \\ C' &= -x\sigma_x - y\sigma_y - z\sigma_z + ct\sigma_0. \end{aligned} \quad (20.9)$$

Обозначим переменные x, y, z, ct через x^1, x^2, x^3, x^0 , матрицы $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \sigma_0$ через $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_0$ и элемент матрицы σ_k через $\sigma_{k\lambda\dot{\mu}}$ ($k = 1, 2, 3, 4$; $\lambda = 1, 2$; $\dot{\mu} = 1, 2$), тогда

$$c_{\lambda\dot{\mu}} = \sum x_{k\lambda\dot{\mu}}^\sigma. \quad (20.10)$$

Полученный результат означает, что *каждое уравнение вида*

$$a_\lambda = \sum_k \sum_{\dot{\mu}} x^k \sigma_{k\lambda\dot{\mu}} b^{\dot{\mu}}$$

остается инвариантным при всех преобразованиях Лоренца, если a_λ и $b^{\dot{\mu}}$ преобразуются согласно вышеописанному двузначному представлению группы Лоренца, а x^k преобразуется по группе Лоренца, тогда как чисто числовые величины, $\sigma_{k\lambda\dot{\mu}}$ при преобразовании не меняются.

Если мы примем $\sigma'_1 = -\sigma_x$, $\sigma'_2 = -\sigma_y$, $\sigma'_3 = -\sigma_z$, $\sigma'_0 = \sigma_0$, то всякое уравнение вида

$$a^{\dot{\mu}} = \sum_k \sum_\lambda x^k \sigma'_k{}^{\dot{\mu}\lambda} b_\lambda \quad (20.11)$$

также оказывается инвариантным относительно всех собственных преобразований Лоренца.

Кроме того, пара уравнений (20.10), (20.11) остается инвариантной при отражении s , преобразующем a_λ в a^λ , b_μ в $+b^\mu$, x^k в $-x^k$ ($k = 1, 2, 3$), так как при таком отражении (20.10) переходит в (20.11), и обратно.

Только что описанные свойства инвариантности, естественно, сохраняются при замене x^k любым другим выражением, преобразующимся как компоненты мирового вектора, как, например

$$\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}, -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}.$$

4. Бесконечно малые преобразования

Мы определим теперь все дифференцируемые представления группы Лоренца с помощью метода бесконечно малых преобразований. Каждое собственное представление собственной группы Лоренца является одновременно собственным представлением группы \mathfrak{c}_2 , и обратно; поэтому мы сначала будем искать представления \mathfrak{c}_2 . В качестве матрицы преобразования \mathfrak{c}_2 мы возьмем

$$A = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha_1 + i\alpha_2 & \alpha_3 + i\alpha_4 \\ \alpha_5 + i\alpha_6 & \delta \end{pmatrix}, \quad (20.12)$$

где

$$\delta = \frac{1 + \beta\gamma}{\alpha} = \frac{1 + (\alpha_3 + i\alpha_4)(\alpha_5 + i\alpha_6)}{1 + \alpha_1 + i\alpha_2},$$

и в качестве параметров вблизи единичной матрицы — вещественные переменные $\alpha_1, \dots, \alpha_6$. Мы определим, как и в § 17, бесконечно малые преобразования I_1, \dots, I_6 произвольного представления так, чтобы они удовлетворяли перестановочному соотношению вида

$$I_\mu I_\nu - I_\nu I_\mu = \sum_\sigma I_\sigma c_{\mu\nu}^\sigma.$$

$c_{\mu\nu}^{\sigma}$ являются вещественными числами, зависящими только от построения группы, и поэтому могут быть определены из какого-нибудь представления, например, из матриц самого \mathfrak{c}_2 . Для этого представления по (20.12) имеем

$$I_1 = \frac{\partial A}{\partial \alpha_1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad I_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad I_5 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix};$$

$$I_2 = \frac{\partial A}{\partial \alpha_2} = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}; \quad I_4 = \begin{pmatrix} 0 & i \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad I_6 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

Получаем следующие перестановочные соотношения с вещественными коэффициентами¹

$$\begin{aligned} I_1 I_3 - I_3 I_1 &= 2I_3 & I_1 I_4 - I_4 I_1 &= 2I_4 & I_2 I_3 - I_3 I_2 &= 2I_4 \\ I_1 I_5 - I_5 I_1 &= -2I_5 & I_1 I_6 - I_6 I_1 &= -2I_6 & I_2 I_5 - I_5 I_2 &= -2I_6 \\ I_3 I_5 - I_5 I_3 &= I_1 & I_3 I_6 - I_6 I_3 &= I_2 & I_4 I_5 - I_5 I_4 &= I_2 \\ I_2 I_4 - I_4 I_2 &= -2I_3 & I_1 I_2 - I_2 I_1 &= 0 \\ I_2 I_6 - I_6 I_2 &= 2I_5 & I_3 I_4 - I_4 I_3 &= 0 \\ I_4 I_6 - I_6 I_4 &= -I_1 & I_5 I_6 - I_6 I_5 &= 0. \end{aligned}$$

Эти соотношения должны также иметь место для любого представления. Их можно упростить введением новых операторов

$$\begin{aligned} I_1 + iI_2 &= 4A_z; & I_3 + iI_4 &= 2A_p; & I_5 + iI_6 &= 2A_q; \\ I_1 - iI_2 &= 4B_z; & I_3 - iI_4 &= 2B_p; & I_5 - iI_6 &= 2B_q. \end{aligned}$$

Вычисление показывает, что все A и B коммутируют между собой

$$A_h B_k - B_k A_h = 0 \quad \text{для } h, k = z, p, q$$

и далее

$$\left. \begin{aligned} A_z A_p - A_p A_z &= A_p \\ A_z A_q - A_q A_z &= -A_q \\ A_p A_q - A_q A_p &= 2A_z \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} B_z B_p - B_p B_z &= B_p \\ B_z B_q - B_q B_z &= -B_q \\ B_p B_q - B_q B_p &= 2B_z \end{aligned} \right\}.$$

Как для A , так и для B мы имеем такие же перестановочные соотношения, как (17.5). Поэтому остаются в силе все выводы, сделанные

¹Что коэффициенты должны быть вещественны, следует из общих соображений § 17. Только при условии вещественности коэффициенты определяются однозначно.

нами из (17.5). Если v_J вектор, относящийся к наивысшему собственному значению J величины A_z , то имеется целый ряд собственных векторов v_M ($-J \leq M \leq J$), преобразующихся с помощью операторов A_h по (17.8) (с A_k вместо L_k). Совокупность всех v_J , относящихся к собственному значению J , является линейным пространством, инвариантным относительно B_k , так как последнее коммутирует с A_z . В этом пространстве можно по тому же принципу найти ряд векторов $v_{JM'}$ ($-J' \leq M' \leq J'$), преобразующихся с помощью B_k по (17.8); каждый такой вектор $v_{JM'}$ при повторном применении оператора A_q дает целый ряд векторов $v_{MM'}$ ($-J \leq M \leq J$). Таким образом мы находим $(2J+1)(2J'+1)$ векторов $v_{MM'}$, для которых имеют место соотношения

$$\left. \begin{aligned} A_p v_{MM'} &= \sqrt{(J-M)(J+M+1)} v_{M+1, M'} \\ A_q v_{MM'} &= \sqrt{(J+M)(J-M+1)} v_{M-1, M'} \\ A_z v_{MM'} &= M v_{MM'} \\ B_p v_{MM'} &= \sqrt{(J'-M')(J'+M'+1)} v_{M, M'+1} \\ B_q v_{MM'} &= \sqrt{(J'+M')(J'-M'+1)} v_{M, M'-1} \\ B_z v_{MM'} &= M' v_{MM'} \end{aligned} \right\} \quad (20.13)$$

и которые определяют неприводимое представление группы \mathfrak{C}_2 . Неприводимость легко получается из тех же соображений, которыми мы пользовались для этой цели в § 17. Если первоначальное представление неприводимо, то $v_{MM'}$ должны обязательно заполнять все пространство; поэтому каждое неприводимое представление эквивалентно заданному (20.13) представлению $\mathfrak{D}_{JJ'}$.

Далее, легко построить систему величин, преобразующихся так же, как и $\mathfrak{D}_{JJ'}$. Для этого мы должны только принять

$$v_{MM'} = \frac{1}{u^{J+M}} \frac{2}{u^{J+M}} \cdot \frac{1}{u^{J'+M'}} \frac{2}{u^{J'+M'}} \cdot \frac{1}{\sqrt{(J+M)!(J-M)!}} \cdot \frac{1}{\sqrt{(J'+M')!(J'-M')!}}$$

Произвольная линейная комбинация этих $v_{MM'}$ дается выражением

$$c_{\lambda \mu \dots \nu \dot{\rho} \dot{\sigma} \dots \dot{\tau}} u^\lambda u^\mu \dots u^\nu u^{\dot{\rho}} u^{\dot{\sigma}} \dots u^{\dot{\tau}},$$

где тензор c симметричен относительно $2J$ индексов λ, \dots, ν и $2J'$ индексов $\dot{\rho}, \dots, \dot{\tau}$.

Следовательно, эти тензоры c образуют ряд величин, которые при применении группы \mathfrak{C}_2 претерпевают неприводимую группу преобразований, и эти величины являются единственными (с точностью до эквивалентности), обладающими этими свойствами.

Я не буду здесь останавливаться на доказательстве (впрочем, не очень трудном), что каждое представление полностью приводимо, и поэтому все возможные величины могут быть написаны в виде сумм величин вышеописанного вида.

В вышеизложенном исследовании определены все виды «величин», линейно преобразующихся при применении (собственной) группы Лоренца. Простейшие величины являются инвариантами или скалярами; далее следуют бинарные векторы (a_1, a_2) и (a_1, a_2) [контраградиентные векторы по (20.3) преобразуются одинаково с коградиентными], далее — тензоры $c_{\lambda\mu}$, которые по (20.4) эквивалентны мировому тензору (четырёхмерному вектору); потом симметричные тензоры $c_{\lambda\mu}$ и $c_{\lambda\dot{\mu}}$ с тремя компонентами и т. д.

Все эти величины обозначают собирательным именем «спиноров», так как они играют роль в теории «вращающегося» электрона (электрона со спином).

Между всеми видами спиноров можно установить соотношения, инвариантные относительно преобразования Лоренца, в которых, как обычно подразумевается, производится суммирование его по верхним или нижним индексам (которые либо *оба* пунктированы, либо *оба* непунктированы). При этом имеют значение также те определенные численные спиноры, все компоненты которых в отдельности инварианты. Такие спиноры нам уже известны, это определенные (20.7) величины $\sigma_{k\lambda\mu}$ (собственно говоря, не чистые спиноры, так как индекс k меняется не от 1 до 2, а от 0 до 3 и преобразуются они подобно мировым тензорам). Эти величины всегда входят в формулы [как в (20.10)] как связывающие члены между спинорами и векторами. С их помощью можно записать (20.4) в виде

$$c_{\lambda\dot{\mu}} = \sigma_{k\lambda\dot{\mu}} x^k.$$

Таким же образом с каждым мировым вектором или мировым тензором с помощью величины σ можно связать спинор. Например,

$$f_{\times\lambda\dot{\mu}\dot{\nu}} = \sigma_{k\times\dot{\mu}} \sigma_{l\lambda\dot{\nu}} F^{kl}. \quad (20.14)$$

Другой простой величиной является чистый спинор $\varepsilon^{\lambda\mu}$ с компонентами

$$\varepsilon^{12} = 1, \quad \varepsilon^{21} = -1, \quad \varepsilon^{11} = \varepsilon^{22} = 0.$$

Точно так же можно определить $\varepsilon_{\lambda\mu}$, $\varepsilon^{\lambda\dot{\mu}}$ и $\varepsilon_{\lambda\dot{\mu}}$. С помощью этих величин строят инварианты, как, например,

$$\varepsilon^{\lambda\mu} a_\lambda b_\mu = a_1 b_2 - a_2 b_1$$

и пишут (20.3) в инвариантном виде

$$b^\lambda = \varepsilon^{\lambda\mu} b_\mu.$$

На доказательстве¹ того, что символов ε и σ достаточно, чтобы записать инвариантно любую инвариантную систему уравнений, связывающую спиноры и мировые тензоры, мы останавливаться не будем и ограничимся следующим примером. Скалярное произведение $x_k y^k$ двух мировых векторов может быть представлено с помощью ε -символики в виде

$$x_k y^k = -\frac{1}{2} \varepsilon^{\kappa\lambda} \varepsilon^{\mu\nu} \xi_{\kappa\dot{\mu}} \eta_{\lambda\dot{\nu}},$$

где $\xi_{\lambda\dot{\mu}} = \sigma_{k\lambda\dot{\mu}} x^k$ и $\eta^{\lambda\mu} = \sigma_{k\lambda\dot{\mu}} y^k$ соответствующие спиноры².

¹Вкратце это доказательство сводится к следующему. Сначала мировые векторы и тензоры заменяются эквивалентными им спинорами [как в (20.14)]. После этой замены символы σ уже не нужны. Каждая инвариантная система уравнений может быть получена путем приравнивания нулю ковариантов (теорема Грама). Все коварианты бинарных тензоров строятся путем символического разложения тензора на «линейные множители» $a_\mu x^\mu$ соответственно $a_{\dot{\mu}} y^{\dot{\mu}}$ и «скобочные символы» $(ab) = a_1 b_2 - a_2 b_1 = \varepsilon^{\lambda\mu} a_\lambda b_\mu$ или, соответственно, $(\dot{a}\dot{b}) \varepsilon^{\dot{\lambda}\dot{\mu}} a_{\dot{\lambda}} b_{\dot{\mu}}$. В этом и заключается доказательство. Применяемые законы теории инвариантов см.: R. Weitzenböck. Invariantentheorie, Groningen, 1923.

²Подробное изложение спинорного анализа с многочисленными примерами и, между прочим, с применением к уравнениям поля Максвелла, дано в Laporte und Uhlenbeck. Phys. Rev., Bd. 37, S. 1380 (1931).

ГЛАВА IV «Вращающийся электрон»

§ 21. Спин

Мы видели в § 6, что употреблявшееся до сих пор волновое уравнение Шредингера с магнитным возмущающим членом в операторе энергии

$$\frac{e}{\mu c} \mathcal{A} p = \varkappa \mathcal{H} \mathcal{L} \quad \left(\mu = \text{масса, } e = \text{заряд, } \varkappa = \frac{e\hbar}{2\mu c} \right)$$

в состоянии объяснить только нормальный эффект Зеемана, когда он имеет место для синглетных термов, но не аномальный эффект. Для объяснения аномального эффекта Зеемана оказалось необходимым, наряду с магнитным моментом движения по орбите, всегда пропорциональным механическому моменту, ввести в атом еще один магнитный момент. По гипотезе Уленбека и Гаудсмита¹, этот момент происходит от наличия у электрона так называемого *спина*, т. е. собственного момента импульса «вращающегося электрона».

Непосредственное механическое действие электронного спина наблюдается при намагничивании ферромагнитных веществ. При этом эксперимент показывает, что изменение механического момента вращения так относится к изменению магнитного момента, как $1 : \frac{e}{\mu c}$ или как $\hbar : 2\varkappa$ вместо $\hbar : \varkappa$, как должно было быть, если бы намагничивание зависело от движения электронов по орбитам. Эту аномалию объясняют тем, что спин является единственной причиной ферромагнетизма, причем магнитный момент «вращающегося электрона» в два раза больше, чем магнитный момент движения по орбите с равным механическим моментом импульса.

Опыт Штерна и Герлаха, при котором пучок атомов серебра в основном состоянии ($l = 0$) проходит в направлении x через магнитное поле, величина которого сильно меняется в направлении z , показывает, что спин *квантован* (так же, как и магнитный момент импульса \mathcal{L}), т. е. что его компоненты в определенном направлении могут принимать

¹Uhlenbeck und Goudsmit. Naturwissenschaften. Bd. 13 (1925) S. 953. Nature Bd. 117 (1926) S. 264.

только дискретные значения на магнитик, момент которого в направлении z равен μ_z ; в этом поле действует сила $\frac{\partial \mathcal{H}_z}{\partial z} \mu_z$. Пучок расщепляется на две части, соответствующие значениям $\mu_z = \pm \kappa$. Если сделать правдоподобное предположение, что только один электрон ответственен за магнитный момент, тогда как спины других электронов взаимно уничтожаются¹, то мы приходим к выводу, что магнитный момент электрона может принимать в любом направлении только значения $\pm \kappa$, а механический момент импульса (спин) — только значения $\pm \frac{1}{2} \hbar$.

Это квантование спина дает возможность объяснить мультиплетное расщепление спектральных термов. В простейшем случае щелочного металла, где только один электрон играет заметную роль, это явление сводится к следующему: в первом приближении уровни совпадают с вычисленными в § 4 значениями энергии для электрона в центральном поле, но, за исключением уровня s , для которого $l = 0$, все они состоят из тонкого дублета. При введении возмущающего поля, не обладающего центральной симметрией, один из членов дублета расщепляется на $2l + 2$, а второй на $2l$ компонент, тогда как в бесспиновой теории должно иметь место расщепление на $2l + 1$ компонент. Можно соединить оба уровня вместе с помощью квантового числа j , принимающего для $(2l + 2)$ -кратно вырожденного уровня значение $l + \frac{1}{2}$ и для второго уровня значение $l - \frac{1}{2}$. Для уяснения положения вещей представим себе, что орбитальный момент импульса $\hbar l$ и спиновый момент импульса $\frac{1}{2} \hbar$ соединяются в равнодействующий $\hbar j$ с $j = l \pm \frac{1}{2}$. Этот общий момент импульса обладает степенью вырождения $2j + 1$ точно так же, как и в «бесспиновом» случае момент импульса $\hbar l$ обладает степенью вырождения $2l + 1$.

Вследствие взаимодействия спина $\frac{1}{2} \hbar$ с орбитальным моментом импульса $\hbar l$ оба терма $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$ разделяются. Строгое обоснование этой «векторной схемы» мы дадим далее. Здесь отметим только, что векторная схема подобного вида качественно хорошо объясняет мультиплетное расщепление сложных спектров.

Ланде эмпирически нашел, что термы $j = l \pm \frac{1}{2}$ в слабом магнитном поле распадаются на $2j + 1$ равноотстоящие компоненты, смещение

¹Между прочим, это предположение подтверждается тем, что ион серебра Ag^+ (так же, как и Na^+ , K^+ и т. д.) не обнаруживает никакого эффекта Зеемана.

которых относительно невозмущенного терма равно

$$g\hbar\mathfrak{J}_z m \left(g = \frac{j+1/2}{l+1/2}; m = j, j-1, \dots, -j \right). \quad (21.1)$$

В случае $l = 0$, когда весь момент импульса определяется спином, $m = \pm 1/2$ и $g = 2$. Произведения $m = \pm 1/2$ на \hbar дают возможные значения z -компоненты момента импульса и множитель $g = 2$ опять подтверждает, что моменту импульса $\hbar m$ соответствует магнитный момент $2\hbar m$.

Мы приходим, таким образом, к следующим гипотезам.

1) Электрон обладает собственным механическим моментом импульса или спином $\frac{1}{2}\hbar$, компоненты которого в любом фиксированном пространственном направлении могут принимать значения только $\pm \frac{1}{2}\hbar$.

2) Энергетическое действие спина, пока не введено внешнее магнитное поле, мало по сравнению с действием электрического заряда.

3) Спины $\frac{1}{2}\hbar$ соответствует магнитный момент \hbar .

§ 22. Волновая функция «вращающегося электрона»

Попробуем перевести эту гипотезу на язык волновой механики. Существование спина кинематически означает, что электрон не просто материальная точка с тремя только степенями свободы x, y, z , но что к ним еще прибавляется (по крайней мере) одна степень свободы спина. В качестве таковой выберем компоненту спина по оси z , выраженную в единицах $\frac{1}{2}\hbar$. Эта z -компонента является переменной σ_z , которая по первой гипотезе предыдущего параграфа может принимать только значения $+1$ и -1 . Согласно Паули¹, мы введем волновую функцию

$$\psi(x, y, z, \sigma_z) = \psi(q, \sigma_z),$$

где координаты q могут меняться во всем пространстве, а σ_z принимает только значение $+1$ и -1 . Эта функция «со спином» равноценна паре функций

$$\psi_1 = \psi(q, 1); \quad \psi_2(q, -1)$$

¹Pauli, W. Z. f. Physik. Bd. 43, S. 601 (1927).

или, как еще лучше сформулировать, она является волновой функцией с двумя «компонентами» ψ_1, ψ_2 , являющимися обычными функциями от координат.

В статистическом толковании волновой механики интеграл $\int \psi_1 \bar{\psi}_1 dv$, взятый по некоторой области пространства, пропорционален вероятности того, что электрон со спином, направленным параллельно положительной оси z , находится в этой части пространства. Точно так же $\int \psi_2 \bar{\psi}_2 dv$ пропорционален вероятности того, что в рассматриваемой области имеется электрон с противоположно направленным спином, тогда как сумма

$$\int (\psi_1 \bar{\psi}_1 + \psi_2 \bar{\psi}_2) dv$$

дает вероятность того, что электрон вообще находится в этой области.

Две компоненты ψ_1, ψ_2 функции ψ можно рассматривать как компоненты вектора в двухмерном векторном пространстве — «спиновом пространстве». Постоянные векторы этого пространства являются параметрами чисел, следовательно, функциями только от спиновых координат. Введем теперь в этом векторном пространстве два каких-нибудь постоянных базисных вектора u_1, u_2 , тогда при их помощи можно выразить все векторы

$$\psi = \omega_1 u_1 + \omega_2 u_2. \quad (22.1)$$

Коэффициенты ω_λ могут зависеть от пространственных координат q . Они получаются из ψ_1, ψ_2 путем линейного преобразования с постоянными коэффициентами.

Согласно второй гипотезе § 21, волновое уравнение для каждой ψ -компоненты ψ_1, ψ_2 или ω_1, ω_2 в первом приближении должно иметь такой же вид, как и уравнение для шредингеровской функции ψ

$$H\omega_\nu = E\omega_\nu.$$

Во втором приближении оператор H содержит небольшие возмущающие члены, связанные со спиновой координатой σ . Следовательно, в первом приближении можно подставить в (22.1) для ω_1 и ω_2 две произвольные собственные функции уравнения Шредингера, принадлежащие к одному и тому же собственному значению H . Число линейно-независимых ψ для каждого уровня энергии теперь увеличивается вдвое: если $\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(h)}$ бесспиновые собственные функции для собственного значения E , то

$$\left. \begin{aligned} &\psi^{(1)} u_1, \psi^{(2)} u_1, \dots, \psi^{(h)} u_1 \\ &\psi^{(1)} u_2, \psi^{(2)} u_2, \dots, \psi^{(h)} u_2 \end{aligned} \right\} \quad (22.2)$$

являются $2h$ линейно-независимыми собственными функциями того же уровня, которые могут переходить друг в друга при учете спинового возмущения. Это удвоение степени вырождения находится в согласии с хорошо известными опытными данными о дублетном расщеплении спектральных термов щелочных металлов; поэтому нет никаких оснований вводить еще степени свободы, кроме σ_z .

Теперь мы должны исследовать, каким образом преобразуется¹ при вращении координатной системы функция $\psi(q, \sigma_z)$, которая до сих пор была определена в частном случае относительно оси z . Подвергнем координатную систему вращению D^{-1} или, что приводит к тем же результатам при неподвижных координатах, подвергнем вращению D пространство «вращающегося электрона»; тогда спиновые функции u_1 и u_2 переходят в спиновые функции Du_1 и Du_2

$$\left. \begin{aligned} Du_1 &= u_1\alpha_{11} + u_2\alpha_{21} \\ Du_2 &= u_1\alpha_{12} + u_2\alpha_{22} \end{aligned} \right\} \quad (22.3)$$

Предположим затем, что в произведении пространственной и спиновой функции $\omega(q)u_\lambda$ оба множителя преобразуются в отдельности, причем u_λ по (22.3), а ω по обычному правилу преобразования пространственных функций

$$\begin{aligned} D(\omega(q)u_\lambda) &= \omega(D^{-1}q)Du_\lambda, \\ Du_\lambda &= \sum u_\lambda\alpha_{\nu\lambda}. \end{aligned} \quad (22.4)$$

Предположим, наконец, что сумма $\omega_1u_1 + \omega_2u_2$ преобразуется снова в сумму $D(\omega_1u_1) + D(\omega_2u_2)$. Приняв

$$D(\omega_1u_1) + D(\omega_2u_2) = \omega'_1u_1 + \omega'_2u_2,$$

получим для новых компонент ω'_1, ω'_2 :

$$\begin{aligned} \omega'_1(q) &= \alpha_{11}\omega_1(D^{-1}q) + \alpha_{12}\omega_2(D^{-1}q), \\ \omega'_2(q) &= \alpha_{21}\omega_1(D^{-1}q) + \alpha_{22}\omega_2(D^{-1}q). \end{aligned}$$

Коэффициенты α_{ik} зависят только от выбора вращеня D . Они определены, собственно говоря, с точностью до постоянного множителя λ , так как умноженная на λ функция ψ представляет то же самое состояние, что и исходная функция. Поэтому мы можем нормировать их так,

¹Вывод этих формул преобразования с помощью теории групп впервые дали J. v. Neumann и E. Wigner, Z. f. Physik Bd. 47, S. 203 (1927).

чтобы детерминант $\alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{12}\alpha_{21}$ равнялся единице (ср. § 16, петит). При этом они определяются с точностью до множителя ± 1 .

Тождественному преобразованию $D = 1$ должна соответствовать единичная матрица $\alpha_{\lambda\mu} = \delta_{\lambda\mu}$. Предположим далее, что в области тождественного преобразования коэффициенты $\alpha_{\lambda\mu}$ непрерывно дифференцируемо зависят от параметров вращения D . Тогда произведение двух вращений с точностью до произвольного множителя λ , равного после нормировки ± 1 , должно соответствовать произведению соответственных преобразований. Следовательно, в формуле (22.3) мы имеем (максимум двузначное) представление группы вращений, удовлетворяющее всем условиям, поставленным в § 17. Но по § 17 с точностью до эквивалентности существует только одно такое представление группы вращений с помощью двурядных матриц, а именно двузначное представление $\mathfrak{D}_{1/2}$, при помощи унитарных матриц

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ -\beta & \alpha \end{pmatrix}$$

с детерминантом, равным единице, заданное в развернутом виде формулой (17.8). Это значит, что при соответственном выборе базисных векторов u_1, u_2 наше представление тождественно с представлением $\mathfrak{D}_{1/2}$.

При помощи этих представлений мы сразу получаем правильное качественное объяснение дублетного расщепления уровней щелочных металлов. А именно, выберем в качестве $\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(h)}$ в (22.2) $2l + 1$ собственных функций $\psi_l^{(m)}$ бесспиновых термов, преобразующихся по \mathfrak{D}_l . Тогда $2l + 1$ произведений (22.2) преобразуются по произведению представлений $\mathfrak{D}_{1/2} \times \mathfrak{D}_l$. Но $\mathfrak{D}_{1/2} \times \mathfrak{D}_l = \mathfrak{D}_{l+1/2} + \mathfrak{D}_{l-1/2}$ (или соответственно $= \mathfrak{D}_{1/2}$ при $l = 0$).

При учете спинового возмущения, которое, естественно, должно быть инвариантно относительно вращения, могут разделиться только термы с $\mathfrak{D}_{l+1/2}$ и $\mathfrak{D}_{l-1/2}$, но никакое другое расщепление невозможно. Терм $\mathfrak{D}_{l+1/2}$ вырожден $(2l + 2)$ -кратно, второй терм $2l$ -кратно. Это вырождение, в согласии с опытом, должно исчезать только при возмущении, не обладающем центральной симметрией. Число $l \pm \frac{1}{2}$, характеризующее представление, обычно обозначают через j и называют *внутренним квантовым числом электрона*.

Для завершения формул преобразования спиновых функций мы должны еще раз указать, как они преобразуются при отражении s

$$x' = -x, \quad y' = -y, \quad z' = -z.$$

Мы предполагаем, что величины u_1, u_2 при s преобразуются линейно так же, как в (22.3), а именно с помощью матрицы S . Так как отражение s коммутирует со всеми вращениями D , то матрица S также должна коммутировать с представлением $\mathfrak{D}_{1/2}$. Но так как последнее неприводимо, то S является кратной единичной матрице

$$S = \lambda E.$$

Значение λ совершенно произвольно, так как умноженная на λ функция ψ представляет то же состояние, что и исходная функция. Для простоты мы выберем $\lambda = 1$; тогда отражению s соответствует тождественное преобразование величин u_1, u_2 .

Для дальнейшего изложения нам понадобятся операторы компонент момента импульса. Употреблявшиеся ранее операторы

$$\hbar L'_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad \text{и т. д.} \quad (22.5)$$

дают нам только момент импульса движения по орбите, но не спина. Чтобы получить выражение для полного момента импульса, вспомним, что по § 6 в бесспиновом случае операторы L_x, L_y, L_z являются l -кратными бесконечно малыми операторами вращения I_x, I_y, I_z . Построим теперь также в случае «вращающегося электрона» для преобразования (22.4) бесконечно малые вращения I_x, I_y, I_z или I_1, I_2, I_3

$$I_x = \left[\frac{\partial}{\partial \alpha_x} D(\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3) \right]_{\alpha=0} \quad (x = 1, 2, 3)$$

и применим их к произведению $\omega(q)u_\lambda$. Согласно правилу дифференцирования произведения имеем

$$I_x(\omega(q)u_\lambda) = (I_x \omega(q))u_\lambda + \omega(q)I_x u_\lambda,$$

или в других обозначениях

$$I_x = I'_x + I''_x,$$

где I'_x является оператором бесконечно малого вращения, применяемого только к $\omega(q)$, т. е.

$$-I'_1 = y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}, \quad -I'_2 = z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}, \quad -I'_3 = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x},$$

тогда как I''_{κ} оператор бесконечно малого вращения, действующий только на u_{λ} ; выражение для него получается из (17.8) при $J = \frac{1}{2}$

$$\begin{aligned} I''_x u_1 &= -\frac{1}{2} i u_1, & I''_y u_1 &= +\frac{1}{2} i u_2, & I''_z u_1 &= -\frac{1}{2} i u_2, \\ I''_x u_2 &= -\frac{1}{2} i u_1, & I''_y u_2 &= -\frac{1}{2} i u_1, & I''_z u_2 &= +\frac{1}{2} i u_2. \end{aligned} \quad (22.6)$$

Воспользуемся теперь для компонент $\hbar M_x$, $\hbar M_y$, $\hbar M_z$ момента импульса $\hbar \mathfrak{M}$ оператором I_{κ} , умноженным на $\hbar i$,

$$M_{\kappa} = i I_{\kappa} = L_{\kappa} + S_{\kappa}; \quad L_{\kappa} = i I'_{\kappa}; \quad S_{\kappa} = i I''_{\kappa}.$$

Первая часть \mathfrak{L} вектора \mathfrak{M} является моментом импульса движения по орбите; вторая — \mathfrak{S} является спином. Добавление ее оправдывается тем, что все три компоненты M_x , M_y , M_z , очевидно, коммутируют с любым оператором энергии, обладающим центральной симметрией, откуда следует закон сохранения для всех этих компонент. Так как этот закон сохранения лежит в основе всех измерений момента импульса, то этого одного достаточно для оправдания добавки к \mathfrak{M} .

Компоненты M_x , M_y , M_z оператора \mathfrak{M} совпадают с операторами $i I_x$, $i I_y$, $i I_z$, употреблявшимися при выводе представления \mathfrak{D}_J и обозначавшимися там через L_x , L_y , L_z . Отсюда следует, что в случае совокупности собственных функций, преобразующейся по \mathfrak{D}_J , оператор $\mathfrak{M}^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$ имеет собственное значение $J(J+1)$, а оператор M_z собственное значение $M (= J, J-1, \dots, -J)$. Следовательно, умноженное на \hbar внутреннее квантовое число j дублетных термов, характеризующее преобразование собственных функций, можно рассматривать как «величину момента импульса», как это уже указывалось в векторной схеме предыдущего параграфа. S_{κ} являются линейными операторами в спиновом пространстве, представленном по формуле (22.6) матрицами

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (22.7)$$

Здесь мы второй раз встречаемся с «матрицами Паули» σ_x , σ_y , σ_z (см. § 20) как с компонентами удвоенного вектора спина \mathfrak{S} .

Выведенные до сих пор формулы имеют место при определенном выборе основных векторов u_1 , u_2 , а именно, как это явствует

из (22.7), u_1 и u_2 являются собственными векторами оператора S_z . Следовательно, u_1 и u_2 представляют состояние, в котором момент импульса $\hbar S_z$ принимает определенные значения $\frac{1}{2}\hbar$ и $-\frac{1}{2}\hbar$. Отсюда следует, что, если рассматривать u_1 и u_2 , как функции спиновой координаты σ_z ,

$$\begin{aligned} u_1(1) &= \rho_1 \neq 0, & u_1(-1) &= 0, \\ u_2(1) &= 0 & u_2(-1) &= \rho_2 \neq 0. \end{aligned}$$

Поэтому функция $\psi = \omega_1 u_1 + \omega_2 u_2$ имеет значение

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \psi(q, +1) = \omega_1(q)\rho_1 \\ \psi_2 &= \psi(q, -1) = \omega_2(q)\rho_2. \end{aligned}$$

$\omega_1\omega_1 + \omega_2\omega_2$ остается инвариантным при любом вращении, но точно так же инвариантно по физическому смыслу $\psi_\nu \bar{\psi}_1\psi_1 + \bar{\psi}_2\psi_2 = |\rho_1|^2\bar{\omega}_1\omega_1 + |\rho_2|^2\bar{\omega}_2\omega_2$. Поэтому $|\rho_1|^2$ должно быть равно¹ $|\rho_2|^2$. Так как они не входят в общий множитель при u_1 и u_2 , то мы можем принять $|\rho_1| = |\rho_2| = 1$. Наконец, так как ψ_1 и ψ_2 , согласно сказанному в начале этого параграфа, определены с точностью до фазовых множителей $e^{i\theta_1}$ и $e^{i\theta_2}$, то мы можем принять $\rho_1 = \rho_2 = 1$ и, следовательно, $\psi_1 = \omega_1$ и $\psi_2 = \omega_2$. Таким образом, проведенное вначале различие между ψ_ν и ω_ν отпадает. Поэтому далее мы будем писать ψ_ν вместо ω_ν .

Мы не можем еще установить волновое уравнение для пары функций (ψ_1, ψ_2) так как еще не знаем дополнительного члена, соответствующего спиновому возмущению (дублетному расщеплению), но мы, конечно, можем на основе третьей гипотезы (§ 21) написать дополнительный магнитный член, соответствующий аномальному эффекту Зеемана. Дополнительный член для магнетика, момент которого равен произведению $\frac{2\kappa}{\hbar}$ на момент импульса, очевидно, имеет вид

$$2\kappa(\mathfrak{H}\mathfrak{S}), \quad (22.8)$$

или для магнитного поля в направлении z

$$\kappa\mathfrak{H}_z\sigma_z; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.^2)$$

¹В противном случае из инвариантности обеих форм $\bar{\omega}_1\omega_1 = \bar{\omega}_2\omega_2$ и $|\rho_1|^2\bar{\omega}_1\omega_1 + |\rho_2|^2\bar{\omega}_2\omega_2$ следует инвариантность отдельных членов $\bar{\omega}_1\omega_1$ и $\bar{\omega}_2\omega_2$, что не имеет места.

²Может показаться странным, что матрица σ_z обозначается точно тем же символом, как и спиновая переменная σ_z в начале этого параграфа. Однако ближайшее рассмотрение показывает, что операция, представляемая матрицей σ_z , является умножением функции $\psi(q, \sigma_z)$ на σ_z . Поэтому использование символа σ_z в обоих случаях совершенно неопасно.

Теперь исследование эффекта Зеемана является чисто вычислительной задачей. Мы вернемся к этому вопросу в § 25, где он будет рассмотрен для общего случая многих тел.

§ 23. Инвариантность уравнения Дирака относительно преобразования Лоренца

Мы преднамеренно дали в § 22 обоснование свойств преобразования волновых функций «вращающегося электрона» независимо от какого-либо частного волнового уравнения. Поэтому эти свойства имеют общий характер и применимы также к случаю многих электронов. Для одноэлектронной задачи Дирак¹ нашел уравнение, которое, как и релятивистское уравнение Шредингера, инвариантно относительно преобразования Лоренца, но кроме того, до некоторой степени автоматически дает правильное описание магнитного действия спина (22.8) и электрического спинового возмущения, являющегося причиной дублетного расщепления энергетических уровней в щелочных и водородных атомах.

Как известно, релятивистское уравнение Шредингера имеет вид

$$(c^{-2}d_t^2 - d_x^2 - d_y^2 - d_z^2)\Psi = \mu^2 c^2 \Psi, \quad (23.1)$$

где

$$d_x = p_x + \frac{e}{c}\mathfrak{A}_x \quad (p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}), \text{ и т. д.,} \quad (23.2)$$

$$d_t = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi,$$

причем φ обозначает электрический (скалярный) и \mathfrak{A} — магнитный потенциал, т. е.

$$\mathfrak{E} = -\nabla\varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t},$$

$$\mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A}$$

$$\text{div } \mathfrak{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0.$$

Приняв в (23.1)

$$\Psi = e^{-ih^{-1}(\mu c^2 + E)t} \psi(x, y, z)$$

¹Dirac, P. A. M., Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 117, (1928); S. 610, Bd. 118, S. 351 (1928). Darwin. C. G., Ebendort, Bd. 118, S. 654 (1928).

и поделив на $2\mu e^{-i\hbar^{-1}(\mu c^2 + E)t}$, получим

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi + \frac{e}{\mu c}(\mathfrak{A}\mathfrak{p})\psi - (E + e\varphi)\psi + \frac{1}{2\mu c^2}(e^2\mathfrak{A}^2 - (E + e\varphi)^2)\psi = 0. \quad (23.3)$$

С точностью до последнего члена, так называемой «релятивистской поправки», это уравнение совпадает с бесспиновым уравнением Шредингера, которым мы до сих пор пользовались. К сожалению, уравнение (23.3) не имеет вида задачи собственных значений, так как E входит в него квадратично. Это обстоятельство связано с тем, что исходное уравнение (23.1) является дифференциальным уравнением второго порядка относительно времени. Это между прочим и заставило Дирака преобразовать уравнение так, чтобы оно свелось к уравнению первого порядка.

Чтобы прийти к уравнению Дирака, заменим сначала функцию Ψ в (23.1) по § 22 парой функций (Ψ_1, Ψ_2) . Затем попробуем в левой части уравнения разложить на два множителя оператор

$$c^{-2}d_t^2 - d_x^2 - d_y^2 - d_z^2.$$

Это достигается (с точностью до малых дополнительных членов, к которым мы еще вернемся) при помощи двухрядных матриц $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ (§ 20). Пользуясь легко проверяемыми соотношениями

$$\begin{aligned} \sigma_x^2 &= 1, & \sigma_y\sigma_z &= i\sigma_x, & \sigma_z\sigma_y &= -i\sigma_x, \\ \sigma_y^2 &= 1, & \sigma_z\sigma_x &= i\sigma_y, & \sigma_x\sigma_z &= -i\sigma_y, \\ \sigma_z^2 &= 1, & \sigma_x\sigma_y &= i\sigma_z, & \sigma_y\sigma_x &= -i\sigma_z, \end{aligned}$$

имеем

$$\begin{aligned} c^{-2}d_t^2 - d_x^2 - d_y^2 - d_z^2 &= \\ &= (c^{-1}d_t - d_x\sigma_x - d_y\sigma_y - d_z\sigma_z)(c^{-1}d_t + d_x\sigma_x + d_y\sigma_y + d_z\sigma_z). \end{aligned}$$

Это разложение справедливо, если все операторы d_t, d_x, d_y, d_z коммутируют между собой, что имеет место только в случае постоянных потенциалов \mathfrak{A}, φ . В результате разложения получается волновое уравнение

$$(c^{-1}d_t - d_x\sigma_x - d_y\sigma_y - d_z\sigma_z)(c^{-1}d_t + d_x\sigma_x + d_y\sigma_y + d_z\sigma_z)\Psi = \mu^2 c^2 \Psi, \quad (23.4)$$

совпадающее с (23.1) только в случае постоянных потенциалов. Предположим, что это разложенное уравнение правильно. В случае непостоянного потенциала операторы d_t, d_x, d_y, d_z не коммутируют между собой, и мы имеем

$$\left. \begin{aligned} d_y d_z - d_z d_y &= \frac{\hbar e}{ic} \left(\frac{\partial \mathcal{A}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathcal{A}_y}{\partial z} \right) = \frac{\hbar e}{ic} \mathfrak{H}_x, \\ d_z d_x - d_x d_z &= \frac{\hbar e}{ic} \left(\frac{\partial \mathcal{A}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathcal{A}_z}{\partial x} \right) = \frac{\hbar e}{ic} \mathfrak{H}_y, \\ d_x d_y - d_y d_x &= \frac{\hbar e}{ic} \left(\frac{\partial \mathcal{A}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathcal{A}_x}{\partial y} \right) = \frac{\hbar e}{ic} \mathfrak{H}_z, \\ d_t d_x - d_x d_t &= \frac{\hbar e}{i} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{A}_x}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = -\frac{\hbar e}{i} \mathfrak{E}_x, \\ d_t d_y - d_y d_t &= \frac{\hbar e}{i} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{A}_y}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) = -\frac{\hbar e}{i} \mathfrak{E}_y, \\ d_t d_z - d_z d_t &= \frac{\hbar e}{i} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{A}_x}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) = -\frac{\hbar e}{i} \mathfrak{E}_z. \end{aligned} \right\} \quad (23.5)$$

Если в (23.4) производить вычисление с помощью этих перестановочных соотношений, то мы получаем следующие дополнительные члены к левой части волнового уравнения (23.1):

$$\frac{\hbar e}{ic} (\mathfrak{E}_x \sigma_x + \mathfrak{E}_y \sigma_y + \mathfrak{E}_z \sigma_z) \Psi - \frac{\hbar e}{c} (\mathfrak{H}_x \sigma_x + \mathfrak{H}_y \sigma_y + \mathfrak{H}_z \sigma_z) \Psi.$$

Если мы хотим ввести соответствующие члены в (23.3), то должны поделить на -2μ . Введем теперь вектор спина \mathfrak{S} с компонентами $\frac{1}{2}\sigma_x, \frac{1}{2}\sigma_y, \frac{1}{2}\sigma_z$ (ср. (22.7)); при этом дополнительные члены в (23.3) принимают вид

$$\frac{\hbar e}{i\mu c} (\mathfrak{E}\mathfrak{S})\psi + \frac{\hbar e}{\mu c} (\mathfrak{H}\mathfrak{S})\psi. \quad (23.6)$$

Магнитный дополнительный член совпадает с (22.8), что говорит о правильности разложения на множители (23.4). Электрический дополнительный член дает «спиновое возмущение» термов в отсутствии внешнего магнитного поля.

Уравнение (23.4), очевидно, эквивалентно следующей паре уравнений

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{1}{c} dt + d_x \sigma_x + d_y \sigma_y + d_z \sigma_z \right) \Psi &= -\mu c \dot{\Psi} \\ \left(\frac{1}{c} dt - d_x \sigma_x - d_y \sigma_y - d_z \sigma_z \right) \dot{\Psi} &= -\mu c \Psi \end{aligned} \right\}, \quad (23.7)$$

где $\dot{\Psi}$ — отличная от Ψ функция¹ с компонентами Ψ^1 и Ψ^2 .

Релятивистская инвариантность уравнения (23.7) сразу обнаруживается, если ввести обозначения § 20 и положить $\frac{1}{c} dt = d_0 = -d^0$, $d_x = d_1 = d^1$ и т. д. При этом уравнения принимают вид

$$\begin{aligned} d^k \sigma'_k{}^{\nu\lambda} \Psi_\lambda &= \mu c \Psi^\nu, \\ d^k \sigma_{k\lambda\nu} \Psi^\nu &= \mu c \Psi_\lambda. \end{aligned} \quad (23.8)$$

Инвариантность этой пары уравнений при собственных и несобственных преобразованиях Лоренца была доказана в § 20.

Уже в § 20 было отмечено, что если хотят дополнить представление \mathfrak{c}_2 собственной группы Лоренца до представления полной группы, то необходимо ввести вторую пару компонент Ψ^ν наряду с Ψ_λ . Иначе выражаясь: введение Ψ^ν необходимо для того, чтобы волновое уравнение было инвариантно не только при собственном преобразовании Лоренца, но и при пространственном отражении. Кроме того, этим введением мы достигаем того, что волновое уравнение (23.8) оказывается линейным относительно $\frac{\partial}{\partial t}$ и принимает форму $\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} + H \right) \Psi = 0$, где H — линейный самосопряженный оператор. Соответственно этому стационарные состояния также определяются уравнением, имеющим вид уравнения линейной самосопряженной задачи собственных значений $H_\psi = E_\psi$, собственные значения которого поэтому, наверное, вещественны. Все эти аргументы говорят в пользу правильности волнового уравнения Дирака так же, как и вывод тонкой структуры водорода в § 24.

Еще непреодоленная трудность заключается в том, что уравнение Дирака (так же, как и релятивистское уравнение Шредингера), кроме положительных значений энергии, обладает и отрицательными порядка $-mc^2$, не имеющими никакого физического смысла. Эта трудность,

¹Функция $\dot{\Psi}$ удовлетворяет дифференциальному уравнению второго порядка, получающемуся из (23.4) при перестановке обоих множителей в левой части. Эта перестановка соответствует изменению знака первого члена в (23.6).

кроме того, усиливается тем, что релятивистская функция Ψ имеет четыре вместо двух компонент. Это означает, что электрон, кроме степени свободы спина, должен обладать и другими, еще не наблюдавшимися, степенями свободы¹.

Во многих исследованиях целесообразно вместо четырех компонент Ψ_λ , Ψ^μ вводить четыре другие компоненты Ψ_λ^s , Ψ_λ^a при помощи

$$\Psi_\lambda^s = \Psi_\lambda + \dot{\Psi}^\lambda, \quad \Psi_\lambda^a = \Psi_\lambda - \dot{\Psi}^\lambda. \quad (\lambda = 1, 2)$$

Точно так же, как Ψ_λ , Ψ^λ соответствуют разложению четырехмерного векторного пространства, связанного с собственной группой Лоренца, на неприводимые подпространства, Ψ_λ^s , Ψ_λ^a соответствуют разложению на неприводимые подпространства, связанные с группой вращения и отражений. Именно при вращении Ψ_λ^s и Ψ_λ^a преобразуются так же, как Ψ_λ и Ψ^λ , тогда как при отражении s

$$s\Psi_\lambda^s = \Psi_\lambda^s; \quad s\Psi_\lambda^a = -\Psi_\lambda^a.$$

Из формулы (23.7) сложением и вычитанием после умножения на c получаем

$$\left. \begin{aligned} (d_t + \mu c^2)\Psi^s + c(d_x\sigma_x + d_y\sigma_y + d_z\sigma_z)\Psi^a &= 0, \\ (d_t - \mu c^2)\Psi^a + c(d_x\sigma_x + d_y\sigma_y + d_z\sigma_z)\Psi^s &= 0. \end{aligned} \right\}$$

Это — уравнения, первоначально установленные Дираком. Для стационарных состояний принимаем

$$\Psi_\lambda^{s,a} = e^{-ih^{-1}Et}\psi_\lambda^{s,a}, \quad (\lambda = 1, 2)$$

где $\Psi_\lambda^{s,a}$ удовлетворяют дифференциальным уравнениям

$$\left. \begin{aligned} (E + e\varphi - \mu c^2)\psi^s &= c(d_x\sigma_x + d_y\sigma_y + d_z\sigma_z)\psi^a, \\ (E + e\varphi + \mu c^2)\psi^a &= c(d_x\sigma_x + d_y\sigma_y + d_z\sigma_z)\psi^s. \end{aligned} \right\} \quad (23.9)$$

Если нас интересуют состояния с положительной энергией, для которых E лежит вблизи μc^2 , то множитель $E + e\varphi + \mu c^2$ очень велик по сравнению с $E + e\varphi - \mu c^2$, так что ψ^a должно быть очень мало по сравнению с ψ^s . Поэтому можно отождествить ψ^s с компонентами функции ψ

¹См. об этом: E. Schroedinger, Berl. Ber. 1931 и V. Fock, Z. f. Physik, Bd. 68, S. 522–534 (1931).

В настоящее время это затруднение блестяще преодолено (см. дополнение 4). (Прим. ред.).

нерелятивистской теории (Паули), тогда как ψ^a до некоторой степени представляют релятивистское возмущение. Дифференциальное уравнение второго порядка для ψ^s , если принять $E = \mu c^2 + E'$, имеет вид

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi^s + \left\{ -E' - e\varphi - \frac{1}{2\mu c^2} (E' + e\varphi)^2 + \frac{e}{\mu c} (\mathfrak{A}\mathfrak{p}) + \right. \\ \left. + \frac{e^2}{2\mu c^2} \mathfrak{A}^2 + 2\kappa (\mathfrak{H} \cdot \mathfrak{S}) \right\} \psi^s - 2\kappa i (\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{S}) \psi^a = 0 \end{aligned} \right\} \quad (23.10)$$

с

$$\psi^a = (E + e\varphi + \mu c^2)^{-1} c (d_x \sigma_x + d_y \sigma_y + d_z \sigma_z) \psi^s.$$

До сих пор не удалось найти удовлетворительного релятивистского волнового уравнения более, чем для одного электрона. Это объясняется тем, что вследствие инвариантности относительно преобразования Лоренца, кроме $3f$ координат f электронов, необходимо ввести в волновое уравнение еще f различных времен; поэтому уравнение не будет обладать желаемой формой

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi + H \Psi = 0.$$

Решение этих затруднений, возможно, будет дано последовательной квантовой механикой волнового поля¹.

§ 24. Электрон в центральном поле по Дираку

По формуле (23.9) дифференциальное уравнение для волновой функции Дирака в электростатическом силовом поле с потенциалом $\varphi(r)$ имеет вид

$$\left. \begin{aligned} (E + e\varphi - \mu c^2) \psi^s &= c(\mathfrak{p}\sigma) \psi^a, \\ (E + e\varphi + \mu c^2) \psi^a &= c(\mathfrak{p}\sigma) \psi^s \end{aligned} \right\} \quad (24.1)$$

с

$$(\mathfrak{p}\sigma) = p_x \sigma_x + p_y \sigma_y + p_z \sigma_z; \quad p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \text{ и т. д.}$$

Мы ставим себе задачей найти совокупность решений ψ (с четырьмя компонентами $\psi_1^s, \psi_2^s, \psi_1^a, \psi_2^a$), преобразующихся по неприводимому

¹См.: W. Heisenberg und W. Pauli, Z. f. Physik, Bd. 56, S. 1 (1929) Bd. 59, S. 168 (1930).

представлению D_j группы вращений и, кроме того, соответствующих определенному характеру отражения w . Введем в спиновом пространстве четыре базисных вектора $u_1^s, u_2^s, u_1^a, u_2^a$ и разложим функцию

$$\psi = \psi_1^s u_1^s + \psi_2^s u_2^s + \psi_1^a u_1^a + \psi_2^a u_2^a$$

по шаровым функциям $Y_l^{(n)}(\theta, \varphi)$. Это дает

$$\psi = \sum f_{ln\lambda}(r) Y_l^{(n)} u_\lambda^s + \sum g_{ln\lambda}(r) Y_l^{(n)} u_\lambda^a = \sum P_l + \sum Q_l. \quad (24.2)$$

Отдельные многочлены P_l и Q_l преобразуются при вращении так же, как и ψ , т. е. по D_j . Но они являются линейными комбинациями функций $Y_l^{(n)} u_\lambda^s$ или $Y_l^{(n)} u_\lambda^a$, преобразующихся по $\mathfrak{D}_l \times \mathfrak{D}_{1/2} = \mathfrak{D}_{l+1/2} + \mathfrak{D}_{l-1/2}$. Следовательно, j должно быть равно $l \pm 1/2$, т. е. j полуцелое число и вместо l рассматриваются только оба значения $j \pm 1/2$, из которых, естественно, одно четное и одно нечетное. Мы будем обозначать эти два значения через l' и l'' , так что $(-1)^{l'} = w$ и $(-1)^{l''} = -w$, чего, понятно, всегда можно достичь.

В (24.2) члены P_l относятся к характеру отражения $(-1)^{l'}$, тогда как члены Q_l к характеру отражения $(-1)^{l'+1}$. Следовательно, если ψ должно относиться к характеру отражения $w = (-1)^{l'}$, то в (24.2) из двух возможных членов P_l входит только $P_{l'}$ и точно так же из обоих Q_l только $Q_{l''}$. Следовательно, $\psi = P_{l'} + Q_{l''}$ или

$$\left. \begin{aligned} \psi^s &= P_{l'} = \sum f_{l'n\lambda}(r) Y_{l'}^{(n)} u_\lambda^s, \\ \psi^a &= Q_{l''} = \sum f_{l''n\lambda}(r) Y_{l''}^{(n)} u_\lambda^a. \end{aligned} \right\}$$

По § 18 линейные комбинации $Y_l^{(n)} u_\lambda$, преобразующиеся по $\mathfrak{D}_{l+1/2}$ или $\mathfrak{D}_{l-1/2}$, равны¹

$$\left. \begin{aligned} W_{l,l+1/2}^{(m)} &= \sqrt{l+m+1/2} Y_l^{(m-1/2)} u_1 + \\ &\quad + \sqrt{l-m+1/2} Y_l^{(m+1/2)} u_2, \\ W_{l,l-1/2}^{(m)} &= -\sqrt{l-m+1/2} Y_l^{(m-1/2)} u_1 + \\ &\quad + \sqrt{l+m+1/2} Y_l^{(m+1/2)} u_2. \end{aligned} \right\} \quad (24.3)$$

¹ Независимо от § 18 легко убедиться в правильности этих соотношений, применив к обеим частям (24.3) операторы M_p, M_q, M_z § 22.

Отсюда следует

$$\left. \begin{aligned} \psi^s &= P_{l'}^{(m)} = f(r)W_{l',j}^{(m)}, \\ \psi^a &= Q_{l''}^{(m)} = g(r)W_{l'',j}^{(m)}. \end{aligned} \right\} \quad (24.4)$$

Этим задача сводится к определению двух функций $f(r)$ и $g(r)$. Подставляя (22.4) в (22.1), получаем дифференциальные уравнения для этих функций

$$\begin{aligned} (E + e\varphi - \mu c^2)f(r)W_{l',j}^{(m)} &= c(\mathfrak{p}\sigma)g(r)W_{l'',j}^{(m)}, \\ (E + e\varphi + \mu c^2)g(r)W_{l'',j}^{(m)} &= c(\mathfrak{p}\sigma)f(r)W_{l',j}^{(m)}. \end{aligned} \quad (24.5)$$

По правилу дифференцирования произведения получаем

$$(\mathfrak{p} \cdot \sigma)f(r)W_{l,j}^{(m)} = f(r)(\mathfrak{p}\sigma)W_{l,j}^{(m)} + f'(r)\frac{\hbar}{i}\varepsilon W_{l,j}^{(m)},$$

где принято

$$\varepsilon = \frac{x}{r}\sigma_x + \frac{y}{r}\sigma_y + \frac{z}{r}\sigma_z.$$

Так как выражения $(\mathfrak{p}\sigma)W_{l',j}^{(m)}$ и $\varepsilon W_{l',j}^{(m)}$ при вращении опять преобразуются по \mathfrak{D}_j , но как функции места относятся к противоположным характерам отражения $-w$, то они могут быть только численными кратными от $\hbar r^{-1}W_{l'',j}^{(m)}$ или, соответственно, $W_{l'',j}^{(m)}$; то же самое имеет место при перестановке l' и l'' . Вычисление не представляет трудности (например, из развернутого выражения (24.3) и формул для шаровых функций) и (при соответствующем выборе множителей пропорциональности при $W_{l,j}$) дает

$$\begin{aligned} \varepsilon W_{j \pm \frac{1}{2}, j}^{(m)} &= W_{j \mp \frac{1}{2}, j}^{(m)}, \\ (\mathfrak{p}\sigma)W_{j + \frac{1}{2}, j} &= -\left(j + \frac{3}{2}\right)\frac{\hbar i}{r}W_{j - \frac{1}{2}, j}, \\ (\mathfrak{p}\sigma)W_{j - \frac{1}{2}, j} &= \left(j - \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar i}{r}W_{j + \frac{1}{2}, j}. \end{aligned}$$

Последние две формулы можно представить в более удобном виде, если

ввести вместо квантовых чисел w, j новое целое число k , определяемое соотношениями

$$k = j + \frac{1}{2} = l' + 1 \quad \text{для } l' = j - \frac{1}{2},$$

$$k = -\left(j + \frac{1}{2}\right) = -l' \quad \text{для } l' = j + \frac{1}{2}.$$

При этом получаем

$$(\mathbf{p}\sigma)W_{l'j} = (k - 1)\frac{\hbar i}{r}W_{l''j} = (1 - k)\frac{\hbar}{ir}W_{l''j},$$

$$(\mathbf{p}\sigma)W_{l''j} = -(k - 1)\frac{\hbar i}{r}W_{l'j} = (1 + k)\frac{\hbar}{ir}W_{l'j},$$

а подставляя в (24.5),

$$(E + e\varphi - \mu c^2)f = \frac{\hbar c}{i}\left(\frac{1 - k}{r}g + g'\right),$$

$$(E + e\varphi + \mu c^2)g = \frac{\hbar c}{i}\left(\frac{1 + k}{r}f + f'\right).$$

Интересующихся определением пары функций f, g и собственных значений E я отсылаю к учебной литературе. Вычисление дает в согласии с опытом тонкую структуру водорода, термы He^+ , а также дублетное расщепление термов наиболее легких щелочных металлов. Благодаря тому, что $\psi^s = P_{l'}$, l' является обычным азимутальным квантовым числом l , значение которого $k - 1$ для $k > 0$ и $-k$ для $k \leq 0$. В случае чисто кулоновского поля (H, He^+) для каждого главного квантового числа n термы с равным $j = |k| - \frac{1}{2}$ и различными $l = j \pm \frac{1}{2}$, совпадают (см. рис. 3).

Рассмотренную в этом параграфе задачу можно решать по методу возмущений, исходя из дифференциального уравнения (23.10) и рассматривая в нем члены с $(E' + e\varphi)^2$ и $(\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{S})$ как возмущающие члены. Этот способ особенно полезен в случае некулоновского поля. Член $(E' + e\varphi)^2$ дает только смещение термов, не зависящее от ориентации спина, второй член

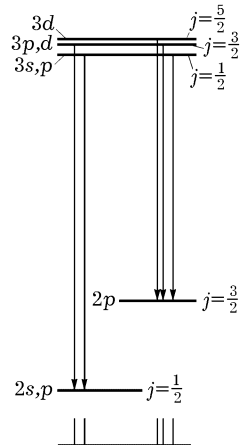


Рис. 3. Тонкая структура линии α .

$$-2\chi i(\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{S})\psi^a = -\chi i(\mathfrak{E} \cdot \sigma)(E' + e\varphi + 2\mu c^2)^{-1}c(\mathbf{p} \cdot \sigma)\psi^s$$

является причиной дублетного расщепления. Если пренебречь $E' + e\varphi$ по сравнению с $2\mu c^2$, то получаем

$$-\frac{\chi i}{2\mu c}(\mathfrak{E} \cdot \sigma)(\mathfrak{p} \cdot \sigma)\psi^s = -\frac{\chi i}{2\mu c}\{(\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{p}) + i([\mathfrak{E}\mathfrak{p}] \cdot \sigma)\}\psi^s.$$

Для расщепления важен только второй член в скобках. Так как

$$\mathfrak{E} = -\frac{\mathfrak{r}}{r} \frac{d\varphi}{dr} \quad \text{и} \quad [\mathfrak{r} \cdot \mathfrak{p}] = \mathfrak{L},$$

то расщепляющий член запишется

$$-\frac{\chi}{2\mu cr} \frac{\partial \varphi}{\partial r} (\mathfrak{L} \cdot \sigma)\psi^s = -\frac{\chi}{\mu cr} \frac{\partial \varphi}{\partial r} (\mathfrak{L} \cdot \mathfrak{S})\psi^s. \quad (24.6)$$

Теперь имеем

$$2(\mathfrak{L}\mathfrak{S}) = (\mathfrak{L} + \mathfrak{S})^2 - \mathfrak{L}^2 - \mathfrak{S}^2 = \mathfrak{M}^2 - \mathfrak{L}^2 - \mathfrak{S}^2,$$

$$2(\mathfrak{L} \cdot \mathfrak{S})\psi^s = \left\{ j(j+1) - l(l+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right\} \psi^s = (k-1)\psi^s,$$

с $k = l + 1$ или $-l$, как и выше. Непосредственно отсюда можно вычислить расщепление.

Формула (24.6) дает также выражение, применимое для взаимодействия орбитальных моментов импульса и их спинов в задаче многих электронов, если поле, в котором движется электрон, не слишком отклоняется от центрального поля.

§ 25. Задача многих электронов. Мультиплетная структура. Эффект Зеемана

Вернемся к нерелятивистской теории. Состояние системы, состоящей из f электронов, изображается функцией

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_f, \sigma_1, \dots, \sigma_f),$$

где q_h — пространственные координаты, σ_h — спиновые координаты h -го электрона, определенные по отношению к оси z . Если мы введем в спиновом пространстве первого электрона базисные векторы u_1, u_2 ,

как в § 22, точно так же для второго электрона v_1, v_2 и т. д., то нашу функцию можно записать в виде

$$\psi(q_1, \dots, q_f, \sigma_1, \dots, \sigma_f) = \sum_{\lambda, \dots, \nu} \psi_{\lambda\mu\dots\nu}(q) u_\lambda v_\mu \dots w_\nu. \quad (25.1)$$

Вместо одной функции $\psi(q, \sigma)$ можно также положить в основу систему функций $\psi_{\lambda\mu\dots\nu}$ от одного q .

При пространственных вращениях функции (25.1) преобразуются так, что каждая пара основных векторов, например u_1, u_2 , преобразуется по представлению $\mathfrak{D}_{\frac{1}{2}}$ группы вращений, тогда как $\psi_{\lambda\mu\dots\nu}$ преобразуются как обычные функции координат. Следовательно, произведения $u_\lambda v_\mu \dots w_\nu$ преобразуются по представлению $\mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \dots \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}}$.

При отражении s , u_λ, v_μ остаются инвариантными. Если мы имеем систему собственных функций

$$\psi^{(1)}(q), \dots, \psi^{(k)}(q)$$

бесспинового уравнения Шредингера, принадлежащих собственному значению E , то $k \cdot 2^f$ произведений

$$\psi^{(\alpha)} u_\lambda v^\mu \dots w_\nu \quad (25.2)$$

удовлетворяют уравнению Шредингера с пренебрежением возмущающими спиновыми членами. Чтобы убедиться, что эти $(k \cdot 2^f)$ -кратные термы расщепляются при учете спина, исследуем сначала, как они преобразуются при вращении. $\psi^{(\alpha)}$ могут преобразовываться по \mathfrak{D}_L (S -, P -, D - и т. д. термы см. § 17). Поэтому произведения (25.2) преобразуются по представлению

$$\mathfrak{D}_L \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \dots \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}}. \quad (25.3)$$

Разложив это представление на неприводимые, получаем неприводимые подпространства, которые при последующем спиновом возмущении могут разделяться.

Разложение представления (25.3) целесообразно начинать с произведений множителей

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} &= \mathfrak{D}_0 + \mathfrak{D}_1, \\ \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} &= \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} + \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} + \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \\ &\dots \end{aligned}$$

и потом полученный таким образом каждый отдельный терм \mathfrak{D}_S умножить на \mathfrak{D}_L , согласно уравнению

$$\mathfrak{D}_L \times \mathfrak{D}_S = \sum \mathfrak{D}_J \quad (J = L + S, \dots, |L - S|). \quad (25.4)$$

Поэтому в векторной схеме сначала складывают между собой спины $\frac{1}{2}\hbar$ отдельных электронов в равнодействующий спин $\hbar S$, который складывается затем с общим орбитальным моментом $\hbar L$ в равнодействующую $\hbar J^1$, компонента которой в направлении z может принимать значения $\hbar M$ ($M = J, J-1, \dots, -J$). L называют *азимутальным квантовым числом*, S — *спиновым числом*, J — *внутренним числом*, M — *магнитным числом*. Числа S, J — целые для четного числа электронов, в противном случае полуцелые.

Различные термы \mathfrak{D}_J , получающиеся из произведения (25.4) при разложении на неприводимые представления с учетом спинового возмущения, соединяются в *мультиплеты*. Если термы с наибольшими J расположены наиболее высоко, то мультиплет называется *нормальным*, в противном случае *обращенным*².

Если $L \geq S$, то по (25.4) число термов в мультиплете (*мультиплетность*) равно $2S+1$. Но если $L < S$, то мультиплетность «проявляется не полностью», имеется только $2L+1$ термов, в частности, в случае $L = 0$ (S -терм) только один терм (синглет). Все же в случае $S = \frac{1}{2}$ *всегда*

¹Этот вид связи практически предпочтителен в том случае, когда мультиплетное расщепление мало по сравнению с расщеплением термов вследствие взаимодействия электронов, описанного в § 18, п. 2, т. е. когда имеет место случай Рессель-Сандерсовской *связи*. Если имеют место другие виды связи, например, так называемая (i, j) -связь, при которой взаимодействие между спином и движением по орбите отдельного электрона преобладает над всеми другими взаимодействиями, то сначала орбитальные импульсы $\hbar l$ отдельных электронов складываются с их спинами $\frac{1}{2}\hbar$ по схеме

$$\mathfrak{D}_l \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} = \mathfrak{D}_{l+\frac{1}{2}} + \mathfrak{D}_{l-\frac{1}{2}},$$

после чего представления отдельных электронов \mathfrak{D}_j перемножаются между собой. Понятно, что в результате получаются те же значения J , что и при Рессель-Сандерсовской связи, но иначе расположенные.

²В следующей главе будет показано, что из различных теоретически возможных значений S , получающихся при умножении $\mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \dots$, в действительности обнаруживается только одно, связанное, однако, с полным мультиплетом (25.4), характеризующим совокупностью всех теоретически возможных значений J . В случае двух электронов (например, гелия) теоретически ожидаемое существование синглета ($\mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} \times \mathfrak{D}_{\frac{1}{2}} = \mathfrak{D}_0 + \mathfrak{D}_1$) в непосредственной близости к триплету в действительности не имеет места.

говорят о дублетном терме, для $S = 1$ о триплетном и т. д. Поэтому различают

$$\left. \begin{array}{l} \text{Синглетные термы } {}^1S, {}^1P, {}^1D, \dots (S = 0), \\ \text{Дублетные термы } {}^2S, {}^2P, {}^2D, \dots \left(S = \frac{1}{2}\right), \\ \text{Триплетные термы } {}^3S, {}^3P, {}^3D, \dots (S = 1), \\ \text{и т. д. Символ } {}^2P \text{ читается: «дублет } P\text{»}. \end{array} \right\} \quad (25.5)$$

Эта терминология основывается на правиле отбора для S , которое мы вскоре выведем. Компоненты одного и того же мультиплетета различаются написанным справа внизу индексом J . Например, терм 3P состоит из компонент ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$.

Нетрудно определить поведение собственных функций (25.2) при отражении s от начала координат, так как u_λ и т. д. при этом остаются инвариантными; если $\psi^{(\alpha)}$ относится к характеру отражения

$$w = (-1)^{l_1 + \dots + l_f},$$

то произведение (25.4) также относится к этому характеру и поэтому не меняется при введении спинового возмущения. Имеются следующие точные правила отбора.

$$\left. \begin{array}{l} J \rightarrow J - 1, J, J + 1 \quad (\text{кроме } 0 \rightarrow 0) \\ M \rightarrow M - 1, M, M + 1 \\ w \rightarrow -w \end{array} \right\} \quad (25.6)$$

с теми же дополнениями, относительно интенсивности и поляризации испускаемого света, которые мы установили в § 19. Для доказательства нужно только в § 19 повсюду заменить L на J ; доказательство основывается исключительно на свойствах представления \mathfrak{D}_L .

Правило отбора для J показывает, какие переходы возможны между термами различных мультиплетностей. Интенсивности испускаемых при этом спектральных линий, как легко убедиться, приближенно пропорциональны $(2J + 1)(2J' + 1)$, т. е. произведению степеней вырождения исходного и конечного уровней. На рис. 4 показаны разрешенные комбинации внутри некоторых дублетных термов, а также положение и интенсивность линий.

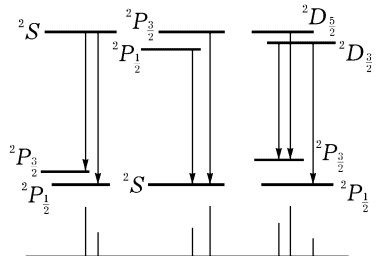


Рис. 4. Нормальные дублеты.

Правило отбора для w является ни чем иным, как правилом Лапорта (см. § 19). Правило отбора для M вступает в силу при аксиально-симметричном возмущении, уничтожающем $(2J + 1)$ -кратное вырождение вращения (эффект Зеемана или Штарка). Отношение интенсивностей при небольшом расщеплении линий, вызванном возмущением такого вида, можно получить из уравнения (19.9).

Кроме того, пока мультиплетное расщепление (действие спина) мало, следовательно, в особенности для легких элементов, имеет место правило отбора

$$\begin{aligned} L &\rightarrow L - 1, \quad L, \quad L + 1 \quad (\text{кроме } 0 \rightarrow 0) \\ S &\rightarrow S. \end{aligned} \tag{25.7}$$

В самом деле, если приближенные собственные функции (25.2), помноженные на x , y или z , разложить по тем же самым функциям, то произведения $u_\lambda v_\mu \dots$ остаются неизменными, а функции $x\psi^{(\alpha)}$ и т. д. разлагаются по $\psi^{(\beta)}$; поэтому в разложение входят те же члены $\psi^{(\beta)}$, что и в случае отсутствия спинового возмущения, и поэтому они должны удовлетворять старым правилам для L , тогда как спиновые функции $u_\lambda v_\mu \dots$, а также их линейные комбинации, относящиеся к представлению \mathfrak{D}_S , остаются при разложении неизменными.

При действии спинового возмущения (в особенности для тяжелых элементов) могут появляться линии, запрещенные правилом (25.7). Так, например, у тяжелых элементов очень распространены комбинации между триплетными и синглетными термами.

Правило $S \rightarrow S$ означает, что весь спектр элемента распадается на различные системы линий, к которым относятся системы термов с одинаковыми значениями S . По схеме (25.5) эти системы термов называются синглетными, дублетными, ... системами. Между различными системами, как уже отмечалось, сообразно обстоятельствам, возможны интеркомбинации.

ПРИМЕР. Для наиболее легких атомов с двумя оптическими электронами (He, Be, Mg) синглетная и триплетная системы разделены и не комбинируют между собой (см. рис. 6), S -термы в обеих системах синглетны, кроме термина 3S (произносится: «триплет S »), который принадлежит к термам триплетной системы. Величину мультиплетного расщепления можно высчитать с помощью допустимых предположений об энергии взаимодействия спинового и орбитального движения¹.

¹См.: W. Heisenberg, Z. f. Physik, Bd. 39, S. 499 (1926), а также S. Goudsmit, Phys. Rev., Bd. 31, S. 946 (1928).

1. Аномальный эффект Зеемана

Возмущающий член волнового уравнения, линейный относительно напряженности магнитного поля, для однородного поля \mathfrak{H}_z , параллельного оси z , по § 22 имеет вид

$$\kappa\mathfrak{H} \cdot (\mathfrak{L} + 2\mathfrak{S}) = \kappa\mathfrak{H} \cdot (\mathfrak{M} + \mathfrak{S}) = \kappa\mathfrak{H}_z(M_z + S_z).$$

Предположим сначала, что возмущение мало по сравнению с мультиплетным расщеплением (слабое магнитное поле). Тогда по теории возмущений для совокупности \mathfrak{R}_{2J+1} собственных функций, относящихся к какой-либо линии (терму) мультиплетта, надо образовать выражение $(M_z + S_z)\psi_J^{(M)}$, разложить его по $\psi_J^{(M')}$ и отыскать в разложении члены $\psi_J^{(M')}$, относящиеся к той же совокупности \mathfrak{R}_{2J+1} . Ввиду того, что $M_z\psi_J^{(M)} = M\psi_J^{(M)}$, нам остается лишь вычислить $S_z\psi_J^{(M)}$. Если мы присоединим сюда еще $S_x\psi_J^{(M)}$ и $S_y\psi_J^{(M)}$, то получим $3(2J+1)$ функций, преобразующихся по $\mathfrak{D}_1 \times \mathfrak{D}_J$, которые мы должны разложить по $\psi_J^{(M')}$. Согласно § 19, при таком разложении все коэффициенты, относящиеся к пространству \mathfrak{R}_{2J+1} , однозначно определяются с помощью теории групп с точностью до общего множителя. Обозначая S'_x, S'_y, S'_z операторы, получающиеся из S_x, S_y, S_z , если в разложении отбросить все члены, не относящиеся к пространству \mathfrak{R}_{2J+1} , и обозначая операторы через M'_x, M'_y, M'_z , построенные аналогичным образом, S'_x, S'_y, S'_z должны совпадать с M'_x, M'_y, M'_z с точностью до множителя β .

$$S'_x = \beta M'_x, \quad S'_y = \beta M'_y, \quad S'_z = \beta M'_z.$$

Отсюда следует

$$(M'_z + S'_z)\psi_J^{(M)} = (1 + \beta)M'_z\psi_J^{(M)} = (1 + \beta)M\psi_J^{(M)},$$

где $\psi_J^{(M)}$ являются в первом приближении собственными функциями возмущенной задачи и $(1 + \beta)M\kappa\mathfrak{H}_z$ магнитное расщепление.

Для определения множителя расщепления $g = 1 + \beta$ мы воспользуемся следующим искусственным приемом. Образует скалярное произведение

$$(\mathfrak{S}'\mathfrak{M}') = (\mathfrak{M}'\mathfrak{S}') = \beta\mathfrak{M}'^2 = \beta J(J+1).$$

Кроме того, мы имеем

$$\mathfrak{L}^2 = (\mathfrak{M} - \mathfrak{S})^2 = \mathfrak{M}^2 - \mathfrak{M}\mathfrak{S} - \mathfrak{S}\mathfrak{M} + \mathfrak{S}^2.$$

Ограничиваясь в последнем уравнении слева и справа той частью оператора, которая относится к пространству \mathfrak{R}_{2J+1} , и замечая, что все линии мультиплетта приближенно относятся к собственному значению $L(L+1)$ оператора \mathfrak{L}^2 и к собственному значению $S(S+1)$ оператора \mathfrak{S}^2 , получаем (при малом мультиплетном расщеплении)

$$L(L+1) = J(J+1) - 2\beta J(J+1) + S(S+1),$$

отсюда вычисляем β и

$$g = 1 + \beta = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L-1)}{2J(J+1)}.$$

Эта формула находится в согласии с опытом [см. эмпирические уравнения Ланде (21.1) для $S = \frac{1}{2}$]. Совместно с правилами отбора $M \rightarrow M+1$, M , $M-1$ и правилами интенсивности она определяет типичное расщепление Зеемана, возникающее при каждом из квантовых скачков $L \rightarrow L'$, $S \rightarrow S'$, $J \rightarrow J'$. На рис. 5 представлены два примера этого расщепления. Линии, поляризованные параллельно магнитному полю, направлены на рисунке вверх, остальные — вниз. Для сравнения обоих случаев нормальный эффект Зеемана изображен в равном масштабе.

Если магнитное расщепление величины того же порядка, что и мультиплетное расщепление (сильное магнитное поле), то оба возмущения надо рассматривать одновременно. На линейную совокупность $(2L+1)(2S+1)$ собственных функций

$$\psi_L^{(m)} w_S^{(m')}$$

действует магнитное возмущение W

$$W \psi_L^{(m)} w_S^{(m')} = \kappa \mathfrak{H}_z (L_z + 2S_z) \psi_L^{(m)} w_S^{(m')} = \kappa \mathfrak{H}_z (m + 2m') \psi_L^{(m)} \psi_S^{(m')}$$

и центрально-симметричное спиновое возмущение V , собственными функциями которого являются линейные комбинации

$$\psi_J^{(M)} = \sum_m c_{mm'}^J \psi_L^{(m)} w_S^{(m')} \quad (m + m' = M)$$

(см. (18.3)) и собственные значения которого можно более или менее эмпирически определить из положения мультиплетных термов

$$V\psi_J^{(M)} = \varepsilon_J\psi_J^{(M)}.$$

Поэтому нам известна матрица для V , отнесенная к базису $\psi_J^{(M)}$. Для того чтобы вычислить общее возмущение $V+W$, надо сначала отнести V к старому базису $\psi_L^{(m)}\psi_S^{(m')}$. Обозначим через Q матрицу $c_{mm'}^J = c_{mm'}^{JM}$ (с J и M как индексами столбцов, m и m' как индексами строк) и диагональную матрицу ε_J через R , тогда матрица для V , отнесенная к старому базису, имеет вид

$$QRQ^{-1}.$$

Поэтому, если W — диагональная матрица для $\varkappa\mathfrak{H}_z(m+2m')$, то вековое уравнение напишется в виде

$$|W + QRQ^{-1} - \zeta E| = 0, \tag{25.8}$$

или, если умножить на детерминант $|Q|$,

$$|WQ + QR - \zeta Q| = 0. \tag{25.9}$$

Решение этого уравнения облегчается тем, что все рассматриваемые матрицы распадаются на составные части, соответствующие отдельным значениям $M = m + m'$. Каждому M соответствуют определенные возможные значения J как индекса столбца и столько же пар значений m, m' как индексов строк. Частичный детерминант, относящийся к определенному значению, имеет по (25.9) вид

$$|\varkappa\mathfrak{H}_z(m+2m')c_{mm'}^J + c_{mm'}^J(\varepsilon - \zeta)| = 0. \tag{25.10}$$

Числа $c_{mm'}^J$ берутся из (18.2). В случае дублетов все уравнения (25.10) линейны или квадратичны и поэтому легко решаются¹.

Разложив точно так же уравнение (25.8) на частичные уравнения, относящиеся к различным значениям M , и заметив, что сумма корней

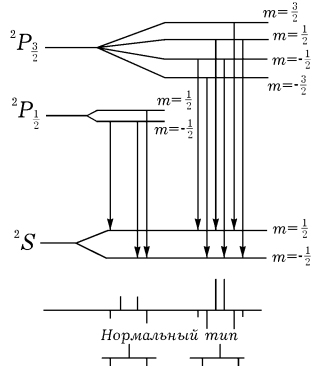


Рис. 5. Типы расщепления при эффекте Зеемана.

¹Heisenberg, W., и P. Jordan, Anwendung der Quantenmechanik auf das Problem der anomalen Zeemanefekte, Z. f. Physik, Bd. 37 (1926), S. 263.
Darwin K., Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 118 (1928), S. 264.

равна следу матрицы $W + QRQ^{-1}$, легко находим следующее правило суммы. Сумма расщеплений $(\zeta - \varepsilon_J)$ для каждого значения является линейной функцией от напряженности поля \mathfrak{H}_z вида

$$\varkappa \mathfrak{H}_z \sum_{m+m'=M} (m + 2m').$$

Коэффициенты при $\varkappa \mathfrak{H}_z$ должны, понятно, совпадать с ранее найденным для слабого поля значением $M \sum g(J)$.

В случае очень сильного поля, когда магнитное расщепление велико по сравнению с мультиплетным расщеплением ε_z , можно в первом приближении совершенно пренебречь ε_J и пользоваться в качестве собственных функций $\psi_L^{(m)} \psi_S^{(m')}$ и в качестве собственных значений $m + 2m'$. Для этого случая имеют место правила отбора

$$\begin{aligned} m &\rightarrow m + 1, \quad m, \quad m - 1, \\ m' &\rightarrow m', \end{aligned}$$

причем мы получаем нормальный эффект Зеемана. При очень сильных полях аномальный эффект Зеемана превращается в нормальный (*эффект Пашена-Бака*). Спиновое возмущение, понятно, вызывает дополнительное расщепление термов.

ГЛАВА V

Перестановочная группа и запрет Паули

§ 26. Резонанс одинаковых частиц¹

Стационарное состояние системы из двух электронов (без спина) при пренебрежении энергией взаимодействия описывается функцией вида

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2), \quad (26.1)$$

где ψ_1 и ψ_2 собственные функции отдельных электронов. Если E_1 и E_2 собственные значения отдельных электронов, то $E = E_1 + E_2$ является собственным значением, относящимся к (26.1). Но к тому же собственному значению принадлежит и другая собственная функция, получающаяся из (26.1) при перестановке (1 2) электронов

$$\psi' = (1\ 2)\psi = \psi_1(q_2)\psi_2(q_1). \quad (26.2)$$

Будем теперь рассматривать взаимодействие как возмущение. Так как энергия взаимодействия коммутирует с перестановкой (1 2), то они должны одновременно преобразовываться к главным осям. Преобразование перестановки (1 2) к главным осям дает следующие линейные комбинации

$$\begin{aligned} \psi_s &= \psi + (1\ 2)\psi \\ \psi_a &= \psi - (1\ 2)\psi. \end{aligned}$$

Эти симметричная и антисимметричная функции относятся к обоим различным представлениям первой степени перестановочной группы \mathfrak{S}_2 . Вследствие взаимодействия электронов термы, соответствующие ψ_s и ψ_a , разделяются, однако сами функции остаются при этом симметричными или антисимметричными, так как любое возможное возмущение действует на оба электрона по одному и тому же закону; поэтому симметричная функция ψ_s переходит опять в симметричную и точно также антисимметричная функция ψ_a опять в антисимметричную функцию.

¹Heisenberg W., Z. f. Physik, Bd. 38, S. 411 (1926).

Обозначая энергию взаимодействия через W (и, следовательно, полную энергию через $H = H_0 + W$), представим разложение $W\psi$ в ряд следующим образом:

$$W\psi = w\psi + w'\psi' + \dots; \quad w = (\psi, W\psi); \quad w' = (\psi', W\psi).$$

Произведя операцию (1 2), получим

$$W\psi' = w\psi' + w'\psi + \dots.$$

Если к этим собственным значениям не принадлежат никакие другие функции, то по теории возмущений расщепление на термы находится путем преобразования матрицы

$$\begin{pmatrix} w & w' \\ w' & w \end{pmatrix}$$

к главным осям. Как уже отмечалось, этого можно достичь вводя линейные комбинации $\psi + \psi' = \psi_s$ и $\psi - \psi' = \psi_a$. Тогда

$$W(\psi + \psi') = (w + w')(\psi + \psi') + \dots,$$

$$W(\psi - \psi') = (w - w')(\psi - \psi') + \dots.$$

Следовательно (в первом приближении), значения термов равны

$$\text{для } \psi_s: E_1 + E_2 + w + w',$$

$$\text{для } \psi_a: E_1 + E_2 + w - w'.$$

Таким образом, термы лежат по обеим сторонам среднего значения

$$E_1 + E_2 + w = (\psi, H_0\psi) + (\psi, W\psi) = (\psi, H\psi),$$

равного среднему значению энергии в состоянии ψ . Расщепление равно удвоенному «обменному интегралу»

$$w' = (\psi', W\psi).$$

Так как электростатическая энергия взаимодействия $W = \frac{e^2}{r_{12}}$, то

$$w' = e^2 \int \frac{\bar{\psi}'\psi}{r_{12}} dq = e^2 \int \frac{\bar{\psi}'_1(q_2)\bar{\psi}'_2(q_1)\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)}{r_{12}} dq.$$

Множитель $\frac{1}{r_{12}}$ имеет наибольшее значение, когда q_2 почти равно q_1 , но тогда числитель почти равен положительному выражению $\psi_1(q_1)\bar{\psi}_1(q_1)\psi_2(q_1)\bar{\psi}_2(q_1)$. Поэтому считают, что для атома обменный интеграл, как правило, должен быть положительен. Отсюда следует, что симметричный терм (ψ_s) лежит, вообще говоря, выше антисимметричного (ψ_a).

Мы можем различать между собой симметричное и антисимметричное состояния по «характеру симметрии» $\chi = \pm 1$, который определяется выражением

$$(1\ 2)\psi = \chi\psi.$$

Когда оба электрона находятся в одинаковых состояниях $\psi_1 = \psi_2$, то возможно только симметричное состояние ψ_s системы, так как $\psi_a = 0$.

Легко установить правило отбора для характера симметрии χ . Симметричная и соответственно антисимметричная собственная функция при умножении на $\sum x$, $\sum y$ или $\sum z$ дает всегда опять такую же функцию; в разложение подобной функции в ряд могут входить соответственно только симметричные или только антисимметричные члены. Следовательно, правило отбора гласит

$$\chi \rightarrow \chi.$$

Для гелия вычисление (без спина) дает порядок величины симметричных и антисимметричных термов в согласии с опытом¹.

Согласно § 25, каждый терм должен в свою очередь расщепляться на триплет и синглет. В действительности симметричные термы дают только синглеты, а антисимметричные только триплеты (см. рис. 6). С причиной этого явления мы познакомимся ниже. Симметричные термы комбинируют только между собой точно так же, как и антисимметричные. В основном состоянии гелия оба электрона находятся на наиболее низком уровне, следовательно, $\psi_1 = \psi_2$ и $\chi = 1$.

Подобные соотношения имеют место и для молекулы H_2 (и также для He_2 , N_2 , O_2 и т. д.). Собственная функция ψ содержит координаты двух электронов и двух ядер. При перестановке ядер симметричная функция умножается на множитель $\chi = 1$, а антисимметричная на множитель -1 . Здесь переходы возможны только посредством сил, зависящих от ядерного момента, магнитное действие которого крайне мало. Следовательно, до некоторой степени можно различать два вида молекул водорода: симметричные и антисимметричные, обладающие различными спектрами (орто- и пароводород).

¹Helsenberg W., Z. f. Physik, Bd. 39, S. 499 (1926).

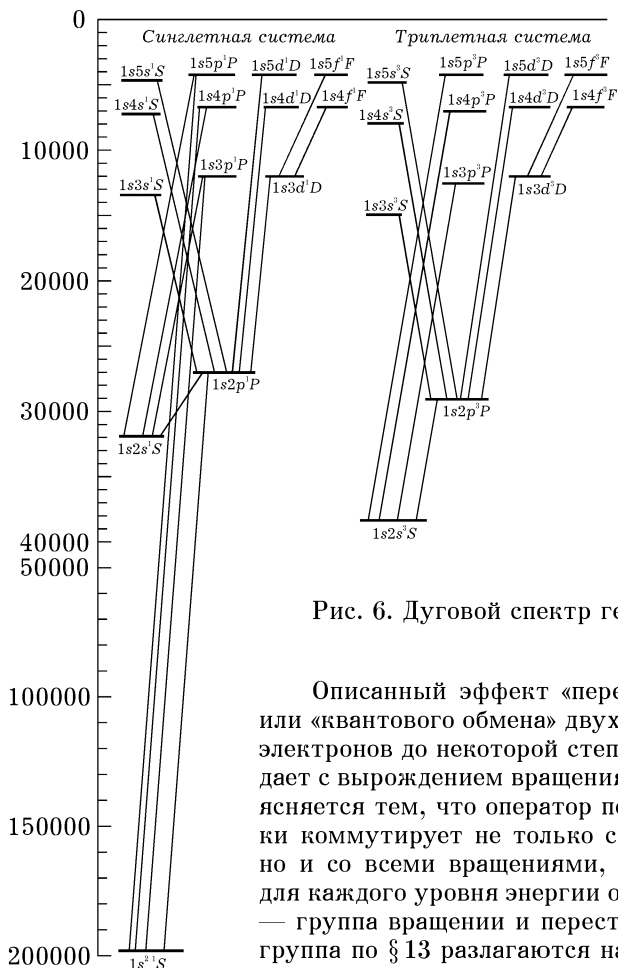


Рис. 6. Дуговой спектр гелия

Описанный эффект «перестановки» или «квантового обмена» двух или более электронов до некоторой степени совпадает с вырождением вращения. Это объясняется тем, что оператор перестановки коммутирует не только с энергией, но и со всеми вращениями, а поэтому для каждого уровня энергии обе группы — группа вращения и перестановочная группа по § 13 разлагаются на неприводимые совместно. В случае двух электронов это означает, что симметричные

и антисимметричные собственные функции для каждого уровня энергии образуют совокупности, инвариантные при вращениях, и в отдельности разлагаются на неприводимые по группе вращений.

ψ -функцию отдельного электрона без спина мы будем в дальнейшем обозначать символом $\psi(nlm|q)$, где n — главное квантовое число, l внутреннее и m или m' магнитное квантовое число. Рассмотрим теперь два электрона, опять пренебрегая сначала их взаимодействием

ем. Образует из двух инвариантных относительно вращения совокупностей собственных функций $\psi(nl|q_1)$ и $\psi(n'l'|q_2)$ отдельных электронов $(2l+1)(2l'+1)$ произведения

$$\psi = \psi(nlm|q_1)\psi(n'l'm'|q_2), \quad (26.3)$$

а также транспонированные произведения $(1\ 2)\psi$. Мы получим при этом для $n \neq n'$ или $l \neq l'$ совокупность $2(2l+1)(2l'+1)$ (приближенных) собственных функций, соответствующих одному и тому же собственному значению $E = E_1 + E_2$. Суммы $\psi + (1\ 2)\psi$ и разности $\psi - (1\ 2)\psi$ определяют две линейных частичных совокупности $(2l+1)(2l'+1)$ соответственно симметричных и антисимметричных функций. При вращении обе совокупности преобразуются так же, как и совокупности (ψ) и $(1\ 2)(\psi)$, из которых они образовались согласно представлению

$$\mathfrak{D}_l \times \mathfrak{D}_{l'} = \mathfrak{D}_{l+l'} + \mathfrak{D}_{l+l'-1} + \dots + \mathfrak{D}_{|l-l'|} = \sum \mathfrak{D}_L. \quad (26.4)$$

Вследствие взаимодействия между электронами симметричные и антисимметричные термы, а также термы с различными значениями L разделяются, и мы получаем для каждого данного в (26.3) значения L один симметричный и один антисимметричный терм. Как правило, симметричный терм лежит выше, чем антисимметричный.

Положение несколько осложняется, когда оба электрона «находятся на одинаковых орбитах», т. е. когда $n = n'$ и $l = l'$. В этом случае произведения $(1\ 2)\psi$ могут быть получены не только перестановкой q_1 и q_2 в (26.3), но также перестановкой m и m' , т. е. $(1\ 2)\psi$ уже содержится в совокупности (26.3) и в совокупности имеется только $(2l+1)^2$ линейно независимых собственных функций.

При фиксированных индексах n, l симметричная функция имеет вид

$$\psi + (1\ 2)\psi = \psi(m|q_1)\psi(m'|q_2) + \psi(m'|q_1)\psi(m|q_2),$$

и антисимметричная

$$\psi - (1\ 2)\psi = \psi(m|q_1)\psi(m'|q_2) - \psi(m'|q_1)\psi(m|q_2),$$

Мы можем считать, что в симметричном случае $m \geq m'$, а в антисимметричном $m > m'$. Собственное значение оператора L_z для обеих вышенаписанных функций равно $M = m + m'$. Рассмотрим, например,

случай $l = 2$. Тогда возможные значения M в симметричном случае равны

$$\begin{aligned} (m = 2) \quad M &= 4, 3, 2, 1, 0 \\ (m = 1) \quad M &= \quad 2, 1, 0, -1 \\ (m = 0) \quad M &= \quad \quad 0, -1, -2 \\ (m = -1) \quad M &= \quad \quad \quad -2, -3 \\ (m = -2) \quad M &= \quad \quad \quad \quad -4; \end{aligned}$$

в антисимметричном случае

$$\begin{aligned} (m = 2) \quad M &= 3, 2, 1, 0 \\ (m = 1) \quad M &= \quad 1, 0, -1 \\ (m = 0) \quad M &= \quad \quad -1, -2 \\ (m = -1) \quad M &= \quad \quad \quad -3. \end{aligned}$$

Отсюда видно, что два наибольших значения $M = 4, 3$ (соответственно $M = 3, 2$ в другом случае) встречаются один раз, два следующие $M = 2, 1$ (соответственно $1, 0$) встречаются дважды, следующие $M = 0$ трижды. Отрицательные значения M нас не интересуют. Соединяя значения M в ряды $L, L-1, \dots, -L$, при этом, начиная, согласно правилам § 17, с наибольшего M , мы получим для симметричных собственных функций представление

$$\mathfrak{D}_{2l} + \mathfrak{D}_{2l-2} + \dots + \mathfrak{D}_0 \quad (\text{в нашем случае } \mathfrak{D}_4 + \mathfrak{D}_2 + \mathfrak{D}_0),$$

а для антисимметричных собственных функций — представление

$$\mathfrak{D}_{2l-1} + \mathfrak{D}_{2l-3} + \dots + \mathfrak{D}_1 \quad (\text{в нашем случае } \mathfrak{D}_3 + \mathfrak{D}_1).$$

Для многоэлектронной задачи положение вещей соответственно сложнее. К симметричному и антисимметричному представлению прибавляются еще и другие возможные представления группы перестановок (см. пример в § 14). Единственные представления первой степени — это симметричное и антисимметричное, а все другие — представления высших степеней. Не имеет, однако, никакого смысла углубляться в этот вопрос, пока мы не знаем закона, так называемого запрета Паули, сильно ограничивающего число возможностей.

§ 27. Запрет Паули и периодическая система элементов¹

Напомним сначала следующие факты. Возможные состояния оптического электрона в экранированном поле ядра, расположенные в ряд по возрастающим энергиям, определяются таким образом:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, \dots \quad (\text{см. рис. 2 и 6}).$$

В кулоновском поле (H, He⁺) положение терма определяется одним только главным квантовым числом, но чем более отличается поле от кулоновского, тем ниже сдвигаются прежде всего *s*-, а затем и *p*-термы. Если атомный остаток всегда имеет заряд, равный заряду водородного ядра, то вообще при возрастании заряда ядра всегда увеличивается отклонение от кулоновского поля.

Будет ли следующим после *3p* терм *3d* или *4s*, зависит от свойств экранирования. Для многовалентных ионов *3d* расположено ниже, но для атомных остатков с единичным зарядом низшим термом является большей частью *4s*. Положение наиболее глубоких термов *1s*, *2s*, *2p*, *3s* настолько сильно различается, что в большинстве случаев можно предсказать значение главного квантового числа из порядка величины ионизационной энергии.

Можно ожидать, что в невозбужденном атоме все электроны находятся на наинизшем уровне, следовательно, в состоянии *1s*. В действительности, однако, это не так, и имеют место совершенно другие соотношения, связанные с существованием периодической системы элементов.

Периодическая система элементов начинается следующим образом:

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	1.H							
2.He	3.Li	4.Be	5.B	6.C	7.N	8.O	9.F	
10.Ne	11.Na	12.Mg	13.Al	14.Si	15.P	16.S	17.Cl	
18.Ar	19.K	20.Ca	21.Sc	22.Ti	23.V	24.Cr	25.Mn	26.Fe 27.Co 28.Ni

Основным состоянием H, а также He⁺ является наинизшая *s*-орбита с главным квантовым числом $n = 1$, следовательно, орбита *1s*. Переход к следующему элементу Li состоит в увеличении заряда ядра на единицу и прибавлении одного нового электрона, играющего роль валентного электрона.

¹См.: F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente. Berlin, 1927.

Но, как видно из рис. 2, этот электрон в основном состоянии находится не на орбите $1s$, а на орбите $2s$ (терм $1s$ должен лежать ниже, чем основное состояние H и даже He!).

Точно так же у Be оба валентных электрона находятся в основном состоянии на орбитах $2s$, как следует из энергии ионизации этих электронов. Оптические электроны следующих далее элементов B, C, N, O, F не находятся ни на низших орбитах $1s$, ни на следующих $2s$, а на $2p$ -орбитах. Для неона число электронов возрастает до $2 + 2 + 6$, и наиболее легко отделяемые электроны находятся все еще на $2p$ -орбитах (что можно заключить из медленного увеличения ионизационного потенциала).

Следующий элемент Na (как и Li) обладает водородоподобным спектром; наинизшим термом оптического электрона является терм, лежащий выше, чем основной терм $2s$ лития. Следовательно, это (по меньшей мере) $3s$ терм. Следующий элемент Mg обладает двумя $3s$ электронами, и далее во второй строке периодической системы повторяется то, что мы видели в первой.

Для калия в третьей строке снова понижается ионизационный потенциал; основным термом тогда является s -терм, лежащий выше, чем основной терм натрия, а поэтому мы приписываем высшему электрону главное квантовое число 4.

Это слоеобразное строение атомов подтверждается рентгеновской спектроскопией. Весь опытный материал удовлетворяет следующему *правилу Стонера*. На каждой s -орбите (с определенным квантовым числом) имеется два электрона, на каждой p -орбите — шесть, т. е. на каждой орбите с определенными квантовыми числами n и l имеется максимум $2(2l + 1)$ электронов¹.

В соответствии с этим у гелия с двумя электронами полностью занята орбита $1s$, для бериллия с $2 + 2$ электронами орбиты $1s$ и $2s$, для неона с $2 + 2 + 6$ электронами $1s$, $2s$ - и $2p$ -орбиты, для магния заняты еще $3s$ -орбиты, для аргона $3s$ - и $3p$ -орбиты, в соответствии с тактом периодической системы. Калий и кальций аналогичны натрию и магнию, в них замещаются $4s$ -орбиты. Но, начиная от скандия, ход иной, чем в первых двух периодах, так как здесь в конкуренции начинают принимать участие $3d$ -электроны. Сначала прибавляется десять $3d$ -электронов, далее шесть $4p$ -электронов, так что оба эти слоя заняты 16 электронами. Благородным газом Xe с 36 электронами кончается первый «большой период» системы. Тогда начинается второй, изменяющийся совершенно аналогично. После появления f -электронов (группа редких земель) предыдущий порядок совершенно теряется, как это и должно быть из химических данных.

¹Stoner E. C., Phil. Mag., Bd. 48 (1924), S. 719.

Для того чтобы объяснить правило Стонера, Паули¹ установил *запрет эквивалентных орбит*: в атоме не может быть двух электронов, находящихся в одинаковых квантовых состояниях, т. е. обладающих одинаковыми квантовыми числами (n, l, j, m) . Следовательно, при заданных n, l значение $j = l \pm 1/2$ и $m = j, j - 1, \dots, -j$, а всего возможно $(2l + 2) + 2l = 2(2l + 1)$ комбинаций, как и требует правило Стонера.

В данной здесь форме запрет Паули не инвариантен относительно вращения. Возьмем, например, случай двух s -электронов с собственными функциями

$$\psi^{(1)} = \psi(q)u_1, \quad \text{и} \quad \psi^{(2)} = \psi(q)u_2$$

(спин соответственно параллелен или антипараллелен оси Z). Согласно запрету Паули (при пренебрежении взаимодействием электронов), для пары электронов запрещены собственные функции²

$$\psi^{(1)}(1)\psi^{(1)}(2) \quad \text{и} \quad \psi^{(2)}(1)\psi^{(2)}(2),$$

тогда как, например,

$$\psi^{(1)}(1)\psi^{(2)}(2)$$

разрешены. При операции L_q (см. § 17), связанной с бесконечно малым вращением ($L_q = iL_x + I_y$) это разрешенное произведение переходит в

$$\psi^{(1)}(1)\psi^{(1)}(2),$$

т. е. в запрещенное.

Мы получим запрет инвариантный относительно вращения, если добавим: собственные функции системы электронов должны быть (как функции координат места и спина) антисимметричны, т. е. при каждой перестановке двух электронов их знак меняется.

В нашем случае единственной дозволенной собственной функцией является

$$\psi^{(1)}(1)\psi^{(2)}(2) - \psi^{(2)}(1)\psi^{(1)}(2).$$

В общем случае, чтобы из f собственных функций электронов ψ_1, \dots, ψ_f построить антисимметричную собственную функцию, образуют знакопеременную сумму

$$\psi = \sum \delta_P P \psi_1(q_1, \sigma_1) \psi_2(q_2, \sigma_2) \dots \psi_f(q_f, \sigma_f), \quad (27.1)$$

¹Pauli W., Z. f. Physik, Bd. 31, 765 (1925).

²1 стоит вместо аргумента q_1, σ_{1z} , точно так же 2 вместо q_2, σ_{2z} и т. д.

где P проходит все перестановки и $\delta_P = \pm 1$ в зависимости от того, является ли P четной или нечетной перестановкой. Легко убедиться, что сумма (27.1) является единственной антисимметричной линейной комбинацией ее членов. Выражение (27.1) равно нулю, когда два ψ равны между собою (или вообще в случае линейной зависимости между ψ); поэтому запрещение эквивалентных квантовых чисел является следствием антисимметрии. Из временного уравнения Шредингера

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + H\psi = 0$$

легко получаем, что функция ψ , бывшая вначале антисимметричной, всегда остается таковой, так как все электроны одинаковым образом входят в оператор энергии H .

Следовательно, запрет Паули всегда имеет место, так как он не нарушается никакими физическими возмущениями.

Полезно заметить, что в качестве квантовых чисел отдельного электрона (даже при пренебрежении взаимодействием и спиновым возмущением) вместо n, l, j, m можно выбрать (n, l, m_l, m_s) ($m_s = \pm \frac{1}{2}$; $m_l = l, l-1, \dots, -l$).

Действительно, простейшими собственными функциями отдельного электрона являются произведения

$$\psi(nlm_l)u_\lambda \quad \left(m_s = \frac{1}{2} \text{ для } u_1; m_s = -\frac{1}{2} \text{ для } u_2 \right) \quad (27.2)$$

и антисимметричное выражение (27.1) можно построить из *любой* системы f линейно-независимых функций ψ отдельных электронов.

Теперь мы рассмотрим случай, когда в собственную функцию (27.1) объединено максимальное число $f = 2(2l + 1)$ электронов с одинаковыми квантовыми числами n, l . Подвергнем одновременно вращению D орбитальные координаты q_1, \dots, q_f ; тогда ψ_ν преобразуются линейно и выражение (27.1) остается неизменным (с точностью до множителя). Отсюда следует, что вся инвариантная относительно вращения совокупность, к которой принадлежит функция ψ , состоит из одного члена, т. е. речь идет об S -терме ($L = 0$). То же самое имеет место, когда мы производим вращение D спиновых координат. Поэтому спиновое число $S = 0$ и, следовательно, $J = 0$. Таким образом, *заполненный $2(2l + 1)$ электронами слой всегда обладает шаровой симметрией и не имеет результирующего спина*. Как мы уже говорили, из таких замкнутых оболочек состоят атомы He, Be, Ne, Mg, Ar, Ca в основном состоянии, а также «атомные остатки» атомов щелочных металлов Li, Na, K. В соответствии с этим названные выше атомы и ионы в основном состоянии обладают только 1S -термом.

В особенности «замкнуты», т. е. с трудом разрушаются или деформируются, заполненные оболочки тогда, когда возможно большее число электронов связано наиболее прочно, т. е. расположено возможно ближе к ядру. Это имеет место в случае элементов

He (два $1s$ -электрона),
 Ne (два $1s$ -, два $2s$ -, шесть $2p$ -электронов),
 Ar (то же самое и два $3s$ - и шесть $3p$ -электронов),

т. е. для инертных газов. Соответственно этому последние не образуют никаких химических соединений¹.

То, что для бериллия (два $1s$ и два $2s$ -электрона) из группы щелочно-земельных металлов эта замкнутость еще не наступает, объясняется тем, что $2s$ -электроны при относительно малом заряде ядра — 4 не так тесно связаны, как, например, $1s$ -электроны в He.

Но если прибавляется еще шесть $2p$ -электронов с тем же главным квантовым числом 2, то все электроны оказываются связанными прочно, так что никакой другой электрон не может присоединиться, и мы получаем благородный газ неон.

Можно было бы думать, что в следующем благородном газе Ar, кроме двух $3s$ - и шести $3p$ -электронов, имеется место для десяти $3d$ -электронов. Но в действительности их там нет, так как для d -электрона экранирование ядра остальными электронами является довольно полным, и поэтому d -электроны испытывают сравнительно малое притяжение к ядру². Соответственно этому в следующих за аргоном элементах K, Ca, ... сначала образуется не $3d$ -оболочка, а оболочка $4s$ (для K и Ca). Только после заполнения оболочек $4s$, $3d$ и $4p$ мы снова приходим к благородному газу, а именно, ксенону.

За инертным газом всегда следует щелочный и щелочно-земельный металл, в которых соответственно один или два добавочных электрона слабо связаны и поэтому сравнительно легко отделяются; этим объясняется легкость образования одновалентных ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и двухвалентных ионов Be^{++} , Mg^{++} , Cu^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} . Замкнутый остаток Li, Na, K и т. д. обладает шаровой симметрией ($L = 0$, $S = 0$, $J = 0$) и его присутствие не повышает числа термов в спектре, образуемом внешним электроном. Поэтому все эти металлы обладают «водородоподобным спектром». То же самое имеет место для «искровых спектров» ионов Be^+ , Mg^+ , Ca^+ и т. д.

¹Спектроскопически обнаружена молекула He₂. Но она не очень стабильна и возникает только из возбужденных атомов гелия, а не из двух атомов гелия в основном состоянии.

²Чем больше l , тем меньше «проникает орбита в атом» или, точнее по квантовой механике, тем далее от ядра лежит наибольшее значение функции ψ .

Как мы видим, запрет Паули объясняет строение периодической системы, а также типичные химические и спектроскопические свойства элементов, например, инертных газов, щелочных и щелочно-земельных металлов, которые иначе были бы совершенно непонятны. В следующем параграфе мы подробнее разберем, какой вид, согласно запрету Паули, имеют спектры термов различных элементов.

§ 28. Собственные функции атомов с учетом запрета Паули

Собственная функция многоэлектронной системы не обязательно должна быть антисимметричной только в пространственных или только в спиновых координатах. Например, в случае двух электронов ψ функция может быть либо симметрична, либо антисимметрична в пространственных координатах, но тогда в спиновых координатах она должна быть, наоборот, соответственно антисимметричной или симметричной, так что при перестановке пространственных и спиновых координат обоих электронов знак функции ψ меняется.

Если для спиновых функций обоих электронов в отдельности ввести базисные векторы u_1, u_2 и v_1, v_2 , то антисимметричной спиновой функцией пары электронов является только

$$u_1v_2 - u_2v_1.$$

Так как при вращении она преобразуется сама в себя, то для нее $S = 0$. В качестве симметричных спиновых функций могут служить выражения

$$u_1v_1, \quad u_1v_2 + u_2v_1, \quad u_2v_2.$$

Они определяют линейную совокупность функций, инвариантных относительно вращения. Для наших трех функций собственные значения оператора S_z равны

$$m_s = 1, 0, -1.$$

Поэтому наша совокупность должна преобразовываться по \mathfrak{D}_1 , т. е. для нее $S = 1$.

Принимая во внимание, что вследствие запрета Паули антисимметричной спиновой функции должна соответствовать симметричная функция координат, мы приходим к следующему выводу: *в случае двух электронов симметричной функции координат соответствует спиновая функция с $S = 0$ и поэтому синглетный терм, тогда как антисимметричной функции координат соответствует спиновая функция с $S = 1$ и поэтому триплет.*

Этим объясняется отмеченный в § 26 факт, что для гелия симметричным собственным функциям соответствуют только синглетные, а антисимметричным — только триплетные термы. То же самое имеет место для всех атомов, обладающих двумя электронами вне замкнутой оболочки, как, например, Be, Mg, Ca и т. д. Основным состоянием этих атомов всегда является 1S -терм, так как, когда оба электрона находятся на низших дозволенных s -орбитах, собственная функция обязательно должна быть симметрична.

При более чем двух электронах вопрос о том, каким образом преобразуются собственные функции при перестановках одних только пространственных или одних только спиновых координат, становится значительно более сложным вследствие появления нелинейных представлений перестановочной группы. Представим сначала собственные функции (пренебрегая спиновым возмущением) в виде произведений

$$\psi_b(q_1, \dots, q_j) u_\lambda v_\mu \dots w_\nu, \quad (28.1)$$

или их линейных комбинаций, где ψ_b собственная функция, построенная с учетом электростатического взаимодействия, но без учета спина. Выражения (28.1) для каждого уровня энергии удовлетворяют четырех, коммутирующим между собой, группам линейных преобразований:

- вращению пространства q ,
- вращению спинового пространства,
- перестановке q_1, \dots, q_f ,
- перестановке u, v, \dots, w .

Первый метод исследования поведения функций (28.1) относительно этих групп с учетом принципа Паули заключается в том, что сначала осуществляют приведение обеих коммутирующих групп преобразований для пространственных координат, т. е. располагают собственные функции в виде прямоугольника, строки которого преобразуются согласно какому-нибудь неприводимому представлению \mathfrak{D}_L группы вращений, а столбцы согласно неприводимому представлению Δ перестановочной группы (см. § 13). Столбцы нумеруются при помощи чисел $m_L (= L, L-1, \dots, -L)$. В общем случае каждому уровню энергии отвечает только один такой прямоугольник (в противном случае имеется «случайное вырождение»).

Затем такое же приведение проводится для спиновых функций; оно тоже дает прямоугольник с номерами столбцов $m_S = S, S-1, \dots, -S$ и представлениями \mathfrak{D}_S и Δ' . Наконец, среди полученных таким образом пространственных и спиновых функций ищем функции, удовлетворяющие принципу Паули, т. е. антисимметричные относительно перестановок. Произведения пространственных и спиновых функций,

преобразующихся по представлениям Δ и Δ' , очевидно, удовлетворяют произведению представлений $\Delta \times \Delta'$, следовательно, речь идет о том, содержит ли это произведение представлений $\Delta \times \Delta'$ при приведении антисимметричное представление \mathfrak{A} в качестве составной части. Согласно теореме, изложенной в § 12, этот вопрос эквивалентен вопросу о том, имеется ли в произведении $\Delta \times \Delta' \times \mathfrak{A}$ тождественное представление, или вопросу о том, содержится ли в произведении $\Delta \times \mathfrak{A}$ представление $\tilde{\Delta}'$, контраградиентное к Δ' . Так как представление $\Delta \times \mathfrak{A}$ неприводимо, то $\tilde{\Delta}'$ содержится в нем только тогда, когда

$$\Delta \times \mathfrak{A} = \tilde{\Delta}' \quad \text{или} \quad \Delta = \tilde{\Delta}' \times \mathfrak{A}. \quad (28.2)$$

Если эти соотношения между представлениями Δ и Δ' имеют место, то в пространстве произведения либо имеется антисимметричная собственная функция, либо не существует никакой функции. А именно, когда эти соотношения удовлетворяются для каждого столбца прямоугольника орбитальных функций (\mathfrak{D}_L, Δ) и каждого столбца спинового прямоугольника, то можно построить антисимметричную орбитальную функцию $\psi^{(m_L, m_S)}$, и так как это имеет место для каждой пары столбцов, то m_L принимает все значения $L, L-1, \dots, -L$, а m_S все значения $S, S-1, \dots, -S$. Таким образом, в целом получаем мультиплетный терм, преобразующийся по $\mathfrak{D}_L \times \mathfrak{D}_S$ и удовлетворяющий принципу Паули.

Этот «первый метод» использовался в первых работах о применении теории групп к линейчатым спектрам. Для полного использования этого метода (для классификации возможных термов и вычисления в первом приближении их собственных значений) необходимо фактически установить представления Δ и Δ' , вычислить их характеры и их отношения к представлениям \mathfrak{D}_L и \mathfrak{D}_S . Интересующихся проведением этих вычислений я отсылаю к книге Г. Вейля¹.

Но имеется и другой принципиально более старый метод, успешно примененный Слетером² и нуждающийся в более простых вспомогательных средствах, в частности, не нуждающийся в теории представлений перестановочной группы. Он заключается в том, что вместо того, чтобы рассматривать перестановки только орбит или только спинов, те и другие переставляются одновременно так, что с самого начала ограничиваются антисимметричными собственными функциями

$$\sum \delta_P P \psi_b(q_1, \dots, q_f) u_\lambda v_\mu \dots w_\nu; \quad \delta_P = \begin{cases} +1 & \text{для четного } P, \\ -1 & \text{для нечетного } P. \end{cases} \quad (28.3)$$

¹Weyl H., Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2 изд. 1931; см. также: Никольский. Квантовая механика молекул.

²Slater J. C., Phys. Rev., Bd. 34, S. 1293 (1929).

Эти антисимметричные собственные функции должны переходить в антисимметричные как при вращениях пространства q , так и при вращениях спинового пространства. Поэтому в пространстве функций (28.3) можно привести обе коммутирующие между собой группы преобразований, вызываемых этими вращениями, и получать каждый раз прямоугольник, строки которого преобразуются согласно пространственному вращению \mathfrak{D}_L , а столбцы согласно спиновому вращению \mathfrak{D}_S . Понятно, что при одновременном спиновом и пространственном вращении весь прямоугольник удовлетворяет преобразованию $\mathfrak{D}_L \times \mathfrak{D}_S = \sum \mathfrak{D}$.

Совершенно так же, как в § 25, термы \mathfrak{D}_J отделяются друг от друга при спиновом возмущении, и мы видим, что *запрет Паули не запрещает части мультиплета, а либо весь мультиплет оказывается запрещенным, либо весь — дозволенным*. Теперь попытаемся ответить с помощью второго метода на вопрос, какие мультиплеты могут возникнуть из заданных электронных термов?

Пренебрегая сначала взаимодействием между электронами, мы можем в (28.3) заменить функции ψ_b произведениями

$$\psi_b = \psi(n_1|q_1)(n_2|q_2) \dots (n_f|q_f).$$

Здесь квантовое число n_γ обозначает тройку чисел (n, l, m_l) . Функция ψ_b может быть определена более точно перечислением входящих в нее троек чисел (n, l, m_l) . Для того чтобы указать, на какое произведение $u_\lambda v_\mu \dots w_\nu$ множится функция ψ_b в (28.3), мы будем добавлять в каждой скобке знак $+$ или $-$ в соответствии со значениями $m_s = +\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$ (следовательно, $+$ для множителя u_1 , $-$ для множителя u_2). Например, собственная функция

$$\sum \delta_P P \psi(2\ 1\ 1|q_1) \psi(2\ 1\ 0|q_2) \psi(2\ 1\ 0|q_3) u_1 v_1 w_2 \quad (28.4)$$

может быть представлена символом

$$(2\ 1\ 1\ +) (2\ 1\ 0\ +) (2\ 1\ 0\ -).$$

Так как знак функции (28.4) не имеет значения, то не имеет значения и последовательность символов (n, l, m_l, m_s) . Два электрона с одинаковыми символами (n, l, m_l, m_s) не должны встречаться, так как тогда сумма (28.4) даст нуль.

Если для различных электронов заданы n и l и мы можем варьировать m_l и m_s , то получаем целый ряд символов. Для каждого символа мы можем вычислить суммы $M_L = \sum m_l$ и $M_S = \sum m_s$ и перечислить

все входящие сюда пары чисел M_L, M_S . Например, в случае трех $2p$ -электронов этот перечень имеет вид¹

	M_L	M_S
(2 1 1 +) (2 1 0 +) (2 1 - 1 +)	0	$\frac{3}{2}$
(2 1 1 +) (2 1 0 +) (2 1 1 -)	2	$\frac{1}{2}$
(2 1 1 +) (2 1 0 +) (2 1 0 -)	1	$\frac{1}{2}$
(2 1 1 +) (2 1 0 +) (2 1 - 1 -)	0	$\frac{1}{2}$
(2 1 1 +) (2 1 - 1 +) (2 1 1 -)	1	$\frac{1}{2}$
(2 1 1 +) (2 1 - 1 +) (2 1 0 -)	0	$\frac{1}{2}$
(2 1 1 +) (2 1 - 1 +) (2 1 - 1 -)	-1	$\frac{1}{2}$
(2 1 0 +) (2 1 - 1 +) (2 1 1 -)	0	$\frac{1}{2}$
(2 1 0 +) (2 1 - 1 +) (2 1 0 -)	-1	$\frac{1}{2}$
(2 1 0 +) (2 1 - 1 +) (2 1 - 1 -)	-2	$\frac{1}{2}$

Теперь мы соединим полученные пары значений (M_L, M_S) в двойные ряды ($M_L = L, L-1, \dots, -L; M_S = S, S-1, \dots, -S$). Мы начнем при этом с наибольшего значения S в M_S и будем искать наибольшее соответствующее значение L в M_L . В нашем случае наибольшее значение $L = 0, S = \frac{3}{2}$. Соответствующий двойной ряд охватывает значения $M_L = 0$ и $M_S = \pm \frac{3}{2}$. Вычеркнем из таблицы эти значения и среди оставшихся опять разыщем наибольшее значение M_S ; это будет $S = \frac{1}{2}$ и, соответственно, $L = 2$, что даст ряд с $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$ и $M_S = \pm \frac{1}{2}$. Таким образом, три $2p$ -электрона дают следующие термы:

$${}^4S(L = 0, S = \frac{3}{2}), \quad {}^2D(L = 2, S = \frac{1}{2}), \quad {}^2P(L = 1, S = \frac{1}{2}).$$

Понятно, что этот результат не зависит от главного квантового числа 2. Вообще, если назвать *эквивалентными* такие электроны, кото-

¹Отрицательные значения M_S в таблице пропущены, так как они являются только повторением положительных значений с обратным знаком.

рым соответствуют одинаковые квантовые числа n, l , то из вышеприведенных вычислений получим: три эквивалентных p -электрона приводят к термам ${}^4S, {}^2D, {}^2P$.

Во всех случаях вычисление проводится совершенно одинаковым образом. В случае двух электронов мы, понятно, получим уже известный нам результат, а именно: два неэквивалентных электрона (n, l) и (n', l') образуют, во-первых, симметричный относительно орбит синглетный терм с $L = l + l', l + l' - 1, \dots, |l - l'|$ и, во-вторых, антисимметричный относительно орбит триплетный терм с теми же значениями L . Наоборот, два эквивалентных электрона (n, l) образуют только симметричный синглетный терм с $L = 2l, 2l - 2, \dots, 0$ и антисимметричный триплетный терм с $L = 2l - 1, 2l - 3, \dots, 1$.

Как правило, триплетные термы лежат ниже синглетных.

Прежде чем устанавливать соответствующие законы для совокупности более чем двух электронов, мы сформулируем некоторые общие правила, естественно получающиеся при применении вышеизложенного метода.

Правило 1. Целиком заполненная оболочка (n, l) , где встречаются по одному разу все пары чисел $m_l = l, l - 1, \dots, -l$, $m_s = s, \dots, -s$, не увеличивает числа термов, а просто входит, не меняясь, во все строки перечисления символов и не влияет на величины M_L и M_S , так как для нее $\sum m_l = 0$ и $\sum m_s = 0$.

Благодаря этому правилу для любого атома принимается в расчет сравнительно небольшое число электронов, находящихся вне заполненных оболочек. Эти электроны называются валентными электронами.

Правило 2. Если имеются две (или более) неэквивалентных группы эквивалентных электронов (после отбрасывания замкнутых оболочек), то сначала вычисляют величины $\sum m_l$ и $\sum m_s$ для каждой группы в отдельности. Таким образом получаются определенные пары значений M'_L, M'_S для первой группы и M''_L, M''_S для второй. После этого всеми возможными способами образуют суммы $M_L = M'_L + M''_L$ и $M_S = M'_S + M''_S$, из которых описанным выше образом составляются двойные ряды ($M_L = L, L - 1, \dots, -L, M_S = S, S - 1, \dots, -S$). Вместо этого, очевидно, можно отыскивать двойные ряды (L', S') и (L'', S'') для обеих групп в отдельности и потом соединять каждое L' с каждым L'' по правилу $L = L' + L'', L' + L'' - 1, \dots, |L' - L''|$ и точно так же каждое S' с каждым S'' по формуле $S = S' + S'', S' + S'' - 1, \dots, |S' - S''|$. Оба способа приводят к одинаковым результатам.

ПРИМЕР. Какие термы получаются в атоме азота (7 электронов), в котором заполнены орбиты $1s$ и $2s$ и вне их находятся два $2p$ - и один $3s$ -электрон? Оба $2p$ -электрона дают термы 3P ($L' = S' = 1$);

1D ($L' = 2, S' = 0$) и 1S ($L' = 0, S' = 0$). Комбинируя их с $3s$ -электроном ($l = 0, s = \frac{1}{2}$), мы получаем термы ${}^4P, {}^2P, {}^2D, {}^2S$. В качестве символа терма мы имеем, например, для 4P -терма $1s^22s^22p^23s^4P$ или, короче, если мы отбросим замкнутые оболочки как само собой разумеющиеся, $2p^23s^4P$. Терм является триплетным, но относящимся к кватртетной системе (см. § 25).

С помощью правила 2 мы вообще можем очень легко охватить все возможности, если только известны различные возможности для случая эквивалентных электронов. Эквивалентных s -электронов имеется самое большее два, p -электронов шесть и т. д. Мы уже обсуждали случаи одного, двух или трех эквивалентных p -электронов. При рассмотрении четырех символов (n, l, m_s, m_l) для четырех эквивалентных p -электронов можно облегчить работу тем, чтобы вместо четырех таких символов каждый раз писать только два недостающих до замкнутой оболочки. А именно, так как для замкнутой оболочки $\sum m_l$ и $\sum m_s$ всегда равны нулю, то для двух недостающих электронов эти суммы всегда имеют противоположное значение, чем для других четырех электронов. Поэтому достаточно рассмотреть только два электрона и потом изменить знаки у M_L и M_S . Но при этом изменении знаков двойные ряды ($M_L = L, L - 1, \dots, -L; M_S = S, S - 1, \dots, -S$) не меняются, т. е. четыре эквивалентных p -электрона дают точно такое же многообразие термов, как и два.

Несомненно такие же соотношения имеют место и в других случаях. Таким образом, мы получаем следующее правило.

Правило 3. *Четыре эквивалентных p -электрона дают то же многообразие термов как и два, пять эквивалентных p -электронов — такое же многообразие, как и один. Точно так же шесть эквивалентных d -электронов дают то же, что и четыре, семь то же, что и три, восемь то же, что и два и девять то же, что и один d -электрон.*

Я сопоставлю здесь возможные термы для важнейшего случая эквивалентных s -, p -, d -электронов

$$\begin{array}{ll}
 s^2 & : {}^1S. \\
 s^1 & : {}^2S. \\
 p^6 & : {}^1S. \\
 p^1 \text{ или } p^5 & : {}^2P. \\
 p^2 \text{ или } p^4 & : {}^3P, {}^1D, {}^1S.
 \end{array}$$

1D ($L' = 2, S' = 0$) и 1S ($L' = 0, S' = 0$). Комбинируя их с $3s$ -электроном ($l = 0, s = \frac{1}{2}$), мы получаем термы ${}^4P, {}^2P, {}^2D, {}^2S$. В качестве символа терма мы имеем, например, для 4P -терма $1s^22s^22p^23s^4P$ или, короче, если мы отбросим замкнутые оболочки как само собой разумеющиеся, $2p^23s^4P$. Терм является триплетным, но относящимся к кватртетной системе (см. § 25).

С помощью правила 2 мы вообще можем очень легко охватить все возможности, если только известны различные возможности для случая эквивалентных электронов. Эквивалентных s -электронов имеется самое большее два, p -электронов шесть и т. д. Мы уже обсуждали случаи одного, двух или трех эквивалентных p -электронов. При рассмотрении четырех символов (n, l, m_s, m_l) для четырех эквивалентных p -электронов можно облегчить работу тем, чтобы вместо четырех таких символов каждый раз писать только два недостающих до замкнутой оболочки. А именно, так как для замкнутой оболочки $\sum m_l$ и $\sum m_s$ всегда равны нулю, то для двух недостающих электронов эти суммы всегда имеют противоположное значение, чем для других четырех электронов. Поэтому достаточно рассмотреть только два электрона и потом изменить знаки у M_L и M_S . Но при этом изменении знаков двойные ряды ($M_L = L, L - 1, \dots, -L; M_S = S, S - 1, \dots, -S$) не меняются, т. е. четыре эквивалентных p -электрона дают точно такое же многообразие термов, как и два.

Несомненно такие же соотношения имеют место и в других случаях. Таким образом, мы получаем следующее правило.

Правило 3. *Четыре эквивалентных p -электрона дают то же многообразие термов как и два, пять эквивалентных p -электронов — такое же многообразие, как и один. Точно так же шесть эквивалентных d -электронов дают то же, что и четыре, семь то же, что и три, восемь то же, что и два и девять то же, что и один d -электрон.*

Я сопоставлю здесь возможные термы для важнейшего случая эквивалентных s -, p -, d -электронов

$$\begin{aligned}
 s^2 & : {}^1S. \\
 s^1 & : {}^2S. \\
 p^6 & : {}^1S. \\
 p^1 \text{ или } p^5 & : {}^2P. \\
 p^2 \text{ или } p^4 & : {}^3P, {}^1D, {}^1S.
 \end{aligned}$$

§ 29. Приближенное вычисление энергии

Полное пренебрежение взаимодействием электронов не дает удовлетворительного приближения для уровней энергии и собственных функций атома. Значительно лучшее приближение получается, если для каждого отдельного электрона действие других электронов соответствующим образом заменяется экранированием поля ядра. Очень точное выражение для этого экранирования получается по Хартри¹ с помощью «метода самосогласованного поля». В этом методе потенциал экранированного поля определяется следующим образом. Для каждого отдельного электрона ищут потенциал экранированного поля таким образом, что если при помощи численного интегрирования определить собственные функции $\psi_\alpha(q)$ отдельного (α -го) электрона, затем составить общую плотность заряда

$$-e \sum_{\alpha \neq \nu} \bar{\psi}_\alpha \psi_\alpha$$

и усреднением по всем электронам, кроме ν -го, «размазать» равномерно эту плотность заряда по каждой шаровой поверхности $r = \text{const}$, то этот заряд и ядро вместе дадут для ν -го электрона как раз исходное потенциальное поле. Это «самосогласованное» поле путем последовательных приближений можно определить достаточно точно. Найденные таким образом значения энергии (которые мы обозначаем через E_0) во всех рассчитанных случаях дают хорошее совпадение с наблюдаемыми собственными значениями и поэтому считают, что произведение электронных собственных функций Хартри

$$\psi_b = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\dots\psi_f(q_f) \quad (29.1)$$

представляет применимое приближение для собственной функции системы. Это предположение подтверждается теоретическими соображениями о порядке величины недиагональных членов матрицы энергии соответствующей функции (29.1)².

Для того чтобы точнее вычислить атомные термы и их расщепление вследствие взаимодействия (без спина), мы применим теорию возмущений, используя функцию (29.1) в качестве первого приближения. При этом целесообразно выбрать экранированное поле, а следовательно, и ψ -функции несколько иначе, чем это делает Хартри, а именно

¹Hartree, D. R., Proc. Cambr. Phil. Soc., Bd. 24, S. 89 (1928); см. также: Френкель. Волн. механика Т. II.

²Gaunt J. A., Proc. Cambr. Phil. Soc., Bd. 24, S. 328 (1928). Slater J. S., Physic. Rev., Bd. 32, S. 339 (1928). Дальнейшее развитие этого метода см. у В. Фока.

так, чтобы для всех электронов и всех состояний было выбрано одно и то же (среднее) экранирующее поле. Для этого надо добиться, чтобы функции (29.1) и функции, получающиеся из них перестановкой аргументов, были собственными функциями одного и того же, «невозможного» оператора

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{\alpha} \Delta_{\alpha} + \sum_{\alpha} \left(-\frac{e^2 Z}{r_{\alpha}} + eU(r_{\alpha}) \right),$$

[$U(r)$ — экранированный потенциал],

и при этом образовывали ортогональную систему, что необходимо для теории возмущений. Теперь мы запишем собственные функции ψ_b точнее

$$\psi_b = \psi(n_1|q_1)\psi(n_2|q_2)\dots\psi(n_f|q_f), \quad (29.2)$$

где каждое n_{ν} сокращенно обозначает три квантовых числа (n, l, m_l). Если в (29.2) варьировать квантовое число m_l и, кроме того, переставлять электроны, то получается система функций ψ_b , которые можно различать друг от друга по номеру b и которые все относятся к одному и тому же собственному значению E_0 оператора H_0 . Если мы теперь примем, что этот терм E_0 расположен настолько далеко от соседних термов, что их взаимное возмущение не играет роли, то расщепление этого терма по теории возмущений определяется преобразованием матрицы возмущения (ω_{ab}) к главным осям. Оно может быть найдено путем применения оператора возмущения (взаимодействие минус экранирование)

$$W = \sum_{\alpha, \lambda} \frac{e^2}{r_{\alpha, \lambda}} - \sum_{\lambda} eU(r_{\lambda})$$

к ψ_b и разложения по собственным функциям H_0

$$W\psi_b \sim \sum \omega_{ab}\psi_a + \dots, \quad (29.3)$$

причем в правую часть входят только такие члены, которые принадлежат к системе ψ_b .

Рассмотрим теперь какой-либо член оператора W , например, член $\frac{e^2}{r_{12}}$. Если (29.2) умножить на это выражение, то множители $(n_3|q_3)\dots(n_f|q_f)$ остаются неизменными; следовательно, надо только разложить произведение

$$\frac{e^2}{r_{12}}\psi(n_1|q_1)\psi(n_2|q_2)$$

по произведениям $\psi(n'_1|q_1)\psi(n'_2|q_2)$, причем принимаются во внимание только те члены, которые получаются из $\psi(n_1|q_1)\psi(n_2|q_2)$ путем изменения квантовых чисел m_i или перестановки q_1 и q_2 . Коэффициенты разложения равны

$$A(n'_1 n'_2 | n_1 n_2) = \iint \bar{\psi}(n'_1|q_1) \bar{\psi}(n'_2|q_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi(n_1|q_1) \psi(n_2|q_2) dq_1 dq_2. \quad (29.4)$$

Аналогично образуются выражения $A(n'_\lambda n'_\mu | n_\lambda n_\mu)$. Еще легче вычислить члены (29.3), получающиеся из экранированного потенциала $U(r_\lambda)$; выражение $-eU(r_\lambda)\psi(n_\lambda|q_\nu)$ каждый раз разлагают по $\psi(n_\lambda|q_\lambda)$, причем независимый от r множитель $Y_l^{(m)}$ (шаровая функция l -го порядка) в $\psi(n_\lambda|q_\nu)$ не меняется и принимается во внимание только член с равными главными квантовыми числами $n' = n$. Поэтому единственный отличающийся от нуля коэффициент разложения равен

$$B(n_\lambda) = B(n_\lambda | n_\lambda) = - \int \bar{\psi}(n_\lambda|q_\lambda) eU(r_\lambda) \psi(n_\lambda|q_\lambda) dq_\lambda, \quad (29.5)$$

где интеграл даже может быть заменен интегралом только по r_λ , и поэтому не зависит от квантового числа m .

Сложение всех этих выражений A и B дает элементы ω_{ab} матрицы возмущения, собственные значения которой ζ_ν определяют исправленные значения энергии $E_\nu = E_0 + \zeta_\nu$.

Для того чтобы осуществить преобразование этой матрицы (ω_{ab}) к главным осям, введем вместо ω_b новые линейные комбинации, определяющиеся из приведения групп вращений и перестановок. Из этих линейных комбинаций мы опять будем пользоваться только теми, которые удовлетворяют принципу Паули. При этом можно применить оба метода предыдущего параграфа: либо сначала приводить бесспиновые функции (29.2) и после этого вводить запрет Паули, либо по Слетеру сразу вводить спин и образовывать антисимметричные линейные комбинации. В обоих методах избегают при помощи исследования следов подробного вычисления правильных линейных комбинаций матриц. В первом методе для этого пользуются характером симметричной группы, во втором этого не нужно. Здесь мы будем пользоваться вторым, более простым методом Слетера.

Мы вводим, кроме пространственных координат q , спиновые координаты σ_z . Вместо чисто пространственных функций $\psi(n|q)$, определяющихся тремя квантовыми числами (n, l, m_l) , появляются пространственно-спиновые функции $\psi(n, m_s | q, \sigma_z) = \psi(n|q) \cdot u_\lambda$, определяющиеся четырьмя квантовыми числами (n, l, m_l, m_s) . Мы будем писать для

этих четырех квантовых чисел (n, l, m_l, m_s) символ ρ , а для пространственных и спиновых координат q, σ_z символ x . Тогда вместо (29.2) мы имеем

$$\psi_\beta = \psi(\rho_1|x_1)\psi(\rho_2|x_2)\dots\psi(\rho_f|x_f). \quad (29.6)$$

Номер β стоит для сокращения вместо ряда символов $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_f$. Из (29.3) при умножении на спиновые функции $u_\lambda v_\mu \dots$ получаем

$$W\psi_\beta = \sum \omega_{\alpha\beta}\psi_\alpha + \dots, \quad (29.7)$$

где $\omega_{\alpha\beta}$ представляют собою суммы выражений вида

$$A(\rho'_\lambda \rho'_\mu | \rho_\lambda \rho_\mu) = \begin{cases} A(n'_\lambda n'_\mu | n_\lambda n_\mu) & \text{для } m'_{s\lambda} = m_{s\lambda}, m'_{s\mu} = m_{s\mu} \\ 0 & \text{в остальных случаях} \end{cases} \quad (29.8)$$

и

$$B(\rho_\lambda | \rho_\lambda) = B(n_\lambda | n_\lambda).$$

Если мы применим теперь к аргументам x_1, \dots, x_f в (29.6) перестановку P или, что то же самое, применим к символам ρ_1, \dots, ρ_f квантовых чисел перестановку P^{-1} , то из ψ_β получается функция $P\psi_\beta$, опять принадлежащая к системе ψ_β и поэтому обозначаемая через $\psi_{P\beta}$.

Образуем теперь антисимметричную линейную комбинацию

$$\Psi_\beta = \sum_P \delta_P P\psi_\beta.$$

Из (29.7) при применении коммутирующего с W оператора $\sum \delta_P P$ получаем

$$W\Psi_\beta = \sum \omega_{P\alpha,\beta}\Psi_\alpha + \dots$$

Здесь в правую часть может входить несколько раз один и тот же член Ψ_α , так как, кроме Ψ_α , в правую часть входят также $\Psi_{P\alpha} = \delta_P \Psi_\alpha$ с коэффициентами $\omega_{P\alpha,\beta}$.

Объединение всех этих членов дает

$$W\Psi_\beta = \sum \Psi_\alpha \Omega_{\alpha\beta}; \quad \Omega_{\alpha\beta} = \sum_P \delta_P \omega_{P\alpha,\beta}. \quad (29.9)$$

Для дальнейшего целесообразно заменить оператор возмущения полным оператором энергии $H = H_0 + W$. Его матрица $(\theta_{\alpha\beta})$ совпадает с $(\Omega_{\alpha\beta})$ с точностью до диагональных членов

$$\theta_{\beta\beta} = \Omega_{\beta\beta} + E_0. \quad (29.10)$$

Преобразование матрицы H к главным осям существенно упрощается при помощи таких соображений. Если в левой части (29.7) функции ψ_β относятся к определенным собственным значениям $M_L = \sum m_l$ и $M_S = \sum m_s$ операторов L_z и S_z , то и все члены справа относятся к тем же значениям. Поэтому матрица $(\Omega_{\alpha\beta})$, а, значит, также и матрица энергии H распадаются на столько частичных матриц $H(M_L, M_S)$, сколько имеется значений пар (M_L, M_S) . Для каждой пары значений (M_L, M_S) мы образуем след матрицы $H(M_L, M_S)$

$$\text{Sp}(M_L, M_S) = \sum_{\substack{\sum m_l = M_L \\ \sum m_s = M_S}} \theta_{\beta\beta}. \quad (29.11)$$

Этот след для матрицы $H(M_L, M_S)$, преобразованной к диагональной форме, должен иметь то же значение. Но каждому терму энергии E_ν соответствуют определенные квантовые числа L и S и $(2L+1)(2S+1)$ собственных функций

$$\Psi_{L,S}^{(M_L, M_S)} \quad (-L \leq M_L \leq L, -S \leq M_S \leq S),$$

которым соответствует диагональный член E_ν матрицы $H(M_L, M_S)$, преобразованной к диагональной форме. Итак, след $\text{Sp}(M_L, M_S)$ матрицы $H(M_L, M_S)$ равен сумме всех термов E_ν , для которых $L \geq |M_L|$ и $S \geq |M_S|$

$$\text{Sp}(M_L, M_S) = \sum_{\substack{L \geq |M_L| \\ S \geq |M_S|}} E_\nu(L, S). \quad (29.12)$$

Так как следы в левой части известны, то мы имеем в (29.12) линейную систему уравнений для определения терма E_ν . В частности, когда каждой паре значений (L, S) соответствует *только* один терм $E_\nu(L, S)$, как это обычно имеет место, система уравнений (29.12) оказывается достаточной для определения всех E_ν .

Диагональные члены $\theta_{\beta\beta}$, из которых образуется $S(M_L, M_S)$ берутся из (29.9) и (29.10):

$$\theta_{\beta\beta} = \Omega_{\beta\beta} + E_0 = \sum_P \delta_P \omega_{P\beta, \beta} + E_0. \quad (29.13)$$

Для того чтобы их вычислить, ищем в правой части (29.7) члены с $\alpha = P\beta$ или $\psi_\alpha = P\psi_\beta$. Но в правую часть (29.7) в действительности входят только такие члены, в которых не более чем два квантовых

символа ρ_λ, ρ_μ , фигурирующие в ψ_β , переходят в ρ'_λ, ρ'_μ . Поэтому перестановки P могут быть либо тождествами ($\rho'_\lambda = \rho_\lambda, \rho'_\mu = \rho_\mu$), либо транспозициями ($\lambda\mu$) ($\rho'_\lambda = \rho_\mu, \rho'_\mu = \rho_\lambda$). Таким образом, в действительности в (29.13) встречаются только члены

$$\left. \begin{aligned} \omega_{\beta\beta} &= \sum_{\lambda,\mu} A((\rho_\lambda, \rho_\mu | \rho_\lambda, \rho_\mu) + \sum_{\lambda} B(\rho_\lambda | \rho_\lambda)), \\ \omega_{(\lambda\mu)\beta,\beta} &= A(\rho_\lambda \rho_\mu | \rho_\mu \rho_\lambda). \end{aligned} \right\} \quad (29.14)$$

Согласно (29.8), последний член — «обменный интеграл» только тогда отличается от нуля, когда спины λ -того и μ -того электронов параллельны, тогда как первый член $\omega_{\beta\beta}$ не зависит от спина и представляет собою среднее значение W энергии возмущения в состоянии ψ_β . Член $B(\rho_\lambda | \rho_\lambda)$ не зависит от квантового числа m_l . Поэтому мы объединим его с членом E_0 из (29.13) в одно выражение

$$I = E_0 + \sum_{\lambda} B(\rho_\lambda, \rho_\lambda).$$

Далее положим

$$J(\rho, \rho') = A(\rho\rho' | \rho\rho'); \quad K(\rho, \rho') = A(\rho\rho' | \rho'\rho),$$

тогда по (29.13)

$$\theta_{\beta\beta} = \theta(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_f) = I + \sum_{\lambda,\mu} J(\rho_\lambda, \rho_\mu) - \sum_{\lambda,\mu} K(\rho_\lambda, \rho_\mu). \quad (29.15)$$

В этом выражении члены $I + \sum J$ дают среднюю энергию состояния ψ_β . Как указывалось в § 26, обменный интеграл K большей частью положителен. Так как в сумме $\sum K$ принимаются во внимание только пары электронов с одинаково направленным спином, то $\sum K$ имеет наибольшее значение, когда возможно больше спинов направлено в одну сторону, следовательно, для наибольших значений M_S и S . Этим объясняется эмпирическое правило, что термы с наибольшей мультиплетностью $2S + 1$ большей частью расположены наиболее низко. В остальном положение терма в каждом отдельном случае получается из уравнения (29.12).

ПРИМЕР. Два электрона, один из которых находится на s -орбите. Например, $ns, n'p$ (в случаях $ns, n's$ или $ns, n'd$ и т. д. схема вычисления точно такая же). Возможные термы ${}^1P, {}^3P$. Соответствующие значения

термов обозначаются таким же образом. Для того чтобы удовлетворить уравнениям (29.12), выбираем $M_L = 0$ и $M_S = 0$ и 1. Тогда мы получаем из (29.12)

$$\text{Sp}(0, 0) = {}^1P + {}^3P,$$

$$\text{Sp}(0, 1) = {}^3P.$$

Согласно (29.11) и (29.15), выписывая полностью символы $\rho_\lambda = (nlm_l m_s)$, получаем

$$\text{Sp}(0, 1) = \theta(n\ 0\ 0\ +, n'\ 1\ 0\ +) = I + J(n\ 0\ 0, n'\ 1\ 0) - K(n\ 0\ 0, n'\ 1\ 0),$$

$$\begin{aligned} \text{Sp}(0, 0) &= \theta(n\ 0\ 0\ +, n'\ 1\ 0\ -) + \theta(n\ 0\ 0\ -, n'\ 1\ 0\ +) = \\ &= 2\theta(n\ 0\ 0\ -, n'\ 1\ 0\ +) = \\ &= 2I + 2J(n\ 0\ 0, n'\ 1\ 0). \end{aligned}$$

Отсюда следует

$${}^3P = I + J - K,$$

$${}^1P = I + J + K.$$

Таким образом, разность обоих термов, как и в § 26, равна удвоенному обменному интегралу.

Исследование более сложных случаев облегчается следующими вспомогательными рассуждениями. Когда мы рассматриваем замкнутую оболочку и еще один электрон x_f (с квантовыми числами n, l, m_l, m_s), то из каждой собственной функции электрона $\psi(\rho_f, x_f)$ получается только одна собственная функция ψ_β системы, энергия которой E_ν не зависит от квантовых чисел $M_S = m_s$ и $M_L = m_l$. Частичные матрицы $H(M_L, M_S)$ содержат только по одному элементу $\theta_{\beta\beta} = I + \sum J - \sum K = E_\nu$, следовательно, $\sum J - \sum K$ должно быть независимо от m_l и m_s . Слагающие в $\sum J$ и $\sum K$, описывающие взаимодействие электронных пар внутри замкнутой оболочки, не зависят от m_l и m_s , так как они не связаны с квантовыми числами внешнего электрона. Поэтому сумма членов $\sum J - \sum K$, описывающих взаимодействие внешнего электрона x_f с электронами замкнутой оболочки, не зависит от квантовых чисел m_l, m_s этого внешнего электрона. Этот закон сохраняет силу и тогда, когда, кроме одного электрона и замкнутой оболочки, имеются и другие электроны, так как значения интегралов J и K , относящихся всегда только к двум электронам, не меняются в присутствии других электронов. Члены в $\sum J$ и $\sum K$, относящиеся к таким

электронным парам, у которых один или оба электрона находятся в замкнутой оболочке, прибавляют постоянный член ко всем матричным элементам $\theta_{\beta\beta}$, а поэтому и ко всем термам энергии E_ν , т. е. присутствие замкнутой оболочки влияет на положение системы термов, но не на расщепление их. В связи с этим для вычисления расщепления можно ограничиться электронными парами, лежащими вне замкнутой оболочки. Вычисление интегралов J и K , а также рассмотрение дальнейших примеров читатель найдет в работе Слетера¹.

§ 30. Чисто спиновые функции и их преобразования при вращениях и перестановках

Во «втором методе», употреблявшемся в § 28 и § 29, остались нерешенными два вопроса: к какому представлению группы перестановок относятся собственные функции, получающиеся в том случае, если совершенно не учитывать спин, и на какие спиновые функции мы должны их помножить, чтобы получить действительные (антисимметричные) волновые функции?

Для того чтобы ответить на эти вопросы, мы должны возвратиться к «первому методу», т. е. разделить пространственные и спиновые функции, и для обеих в отдельности осуществить приведение представления групп вращения и перестановок. Из § 25 мы знаем, что принимается во внимание только два представления Δ и Δ' , между которыми имеет место соотношение (28.2). Поэтому достаточно определить Δ' , и мы сможем ограничиться чисто спиновыми функциями.

Все спиновые функции f электронов выражаются линейно через 2^f произведения

$$u_\lambda v_\mu \dots t_\nu \quad (\lambda \mu, \dots = 1, 2). \quad (30.1)$$

Следовательно, они образуют 2^f -мерное векторное пространство \mathfrak{R} , линейно преобразующееся в самого себя, во-первых, при перестановках электронов, и во-вторых, при вращении пространства или, что то же самое, при одновременном унитарном преобразовании пар переменных $u_\lambda, v_\mu, \dots, t_\nu$. Следовательно, мы имеем в \mathfrak{R} представление π группы перестановок \mathfrak{S}_f и представление δ унитарной группы u_2 . Согласно § 13, приведение этих обоих представлений происходит одновременно, так как операторы обеих групп коммутируют между собой.

¹Slater J. C., Phys. Rev, Bd 34, S. 1293 (1929).

См. также: Я. И. Френкель. Волновая механика. Т. II.

Больше того, можно утверждать, что

все матрицы T , коммутирующие с матрицами системы π , являются линейными комбинациями матриц системы δ .

Доказательство.

Преобразование T дается выражением

$$T u_{\lambda} v_{\mu} \dots t_{\nu} = \sum c_{\lambda' \lambda, \mu' \mu, \dots, \nu' \nu} u_{\lambda'} v_{\mu'} \dots t_{\nu'}. \quad (30.2)$$

Если T коммутирует с преобразованием, получающимся при перестановке букв u, v, \dots, w , то коэффициенты $c_{\lambda' \lambda, \mu' \mu, \dots, \nu' \nu}$ должны переходить в самих себя при перестановках пар индексов. Будем писать один индекс l вместо пары индексов λ, λ' , точно так же m вместо μ, μ' и т. д. Тогда $c_{l, m, \dots, n}$ должны быть симметричны относительно всех индексов.

Система δ состоит из всех преобразований, получающихся из

$$u'_{\lambda} = \sum c_{\lambda' \lambda} u_{\lambda'}; \quad v'_{\mu} = \sum c_{\mu' \mu} u_{\mu'}; \quad \dots$$

с

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ -\bar{\beta} & \bar{\alpha} \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \alpha \bar{\alpha} + \beta \bar{\beta} = 1.$$

Это дает

$$u'_{\lambda} u'_{\mu} \dots w'_{\nu} = \sum c_{\lambda' \lambda} c_{\mu' \mu} \dots c_{\nu' \nu} u_{\lambda'} v_{\mu'} \dots w_{\nu'},$$

т. е. преобразование (30.2) с коэффициентами

$$c_{\lambda' \lambda, \mu' \mu, \dots, \nu' \nu} = c_{\lambda' \lambda} c_{\mu' \mu} \dots c_{\nu' \nu},$$

или короче

$$c_{lm \dots n} = c_l c_m \dots c_n. \quad (30.3)$$

Надо доказать, что все симметричные $c_{lm \dots n}$ являются линейными комбинациями выражений $c_{lm \dots n}$ из (30.3) или что все линейные уравнения

$$\sum \gamma_{lm \dots n} c_{lm \dots n} = 0, \quad (30.4)$$

имеющие место для частного случая $c_{lm \dots n}$ (30.3), имеют место и для всех симметричных $c_{lm \dots n}$.

Положим

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= \alpha = a_1 + ia_2, & c_{12} &= \beta = a_3 + ia_4, \\ c_{21} &= \bar{\alpha} = a_1 - ia_2, & c_{22} &= -\bar{\beta} = -a_3 + ia_4. \end{aligned} \right\} \quad (30.5)$$

Если имеет место уравнение

$$\sum \gamma_{lm\dots n} c_l c_m \dots c_n = 0, \quad (30.6)$$

то, подставляя в него (30.5), мы получим уравнение, справедливое для всех вещественных a_1, a_2, a_3, a_4 с $a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2 = 1$. Вследствие своей однородности это уравнение имеет по-прежнему место и тогда, когда все a_k умножаются на один общий множитель λ . Следовательно, уравнение является тождеством относительно a_1, a_2, a_3, a_4 , и поэтому все его коэффициенты исчезают. Наоборот, из этих коэффициентов можно вычислить коэффициенты (30.6) так, чтобы из (30.5) однозначно определить a_k . Следовательно, коэффициенты в (30.6) тоже исчезают. Таким образом, имеет место уравнение

$$\sum_P P \gamma_{lm\dots n} = 0,$$

где P пробегает все перестановки индексов. Но отсюда следует равенство (30.4) для любой $c_{lm\dots n}$, симметричной относительно индексов, что и требовалось доказать. ■

Система матриц, коммутирующих с π , которую мы обозначим через σ , тоже состоит из линейных комбинаций матриц δ . Если подпространство векторного пространства инвариантно относительно σ , то оно инвариантно относительно δ , и наоборот. Если затем оно неприводимо относительно σ , то оно неприводимо и относительно δ . Если, наконец, два подпространства эквивалентны относительно σ , то они также эквивалентны относительно δ , и наоборот.

Согласно § 13, система δ находится очень легко. Если привести представление π и расположить базисные векторы в прямоугольники

$$\begin{array}{cccccc} V_{11} & \cdots & V_{1n} & & V'_{11} & \cdots & V'_{1n'} \\ \vdots & & \vdots & ; & \vdots & & \vdots & ; \dots ; \\ V_{k1} & \cdots & V_{kn} & & V'_{k'1} & \cdots & V'_{k'n'} \end{array} \quad (30.7)$$

все строки которых одинаково и неприводимо преобразуются группой π , тогда столбцы этого прямоугольника при преобразовании δ преобразуются совершенно произвольно, но одинаковым образом. Отсюда следует также, что столбцы этого прямоугольника определяют эквивалентные представлению δ неприводимые пространства представлений, причем столбцы различных прямоугольников претерпевают неэквивалентные преобразования. Каждому неприводимому представлению

группы перестановок, содержащемуся в π , с помощью прямоугольника (30.7) приводится в соответствие определенное неприводимое представление группы \mathfrak{u}_2 или группы вращений \mathfrak{b} . Так как различные неприводимые представления можно различать по их *спиновому числу* S , то числа могут одновременно служить для того, чтобы различать неприводимые составные части π . Каждому S (при заданном числе электронов f) соответствует совершенно определенное, содержащееся в π , неприводимое представление Δ' перестановочной группы, и различным S соответствуют различные представления. В дальнейшем мы будем обозначать это представление Δ' через Δ'_S . Для S принимаются во внимание только значения $S = \frac{f}{2} - g$ (g — целое число $\leq \frac{f}{2}$).

Для того чтобы выписать прямоугольники (30.7) более подробно, мы определим сначала для каждого $S = \frac{f}{2} - g$ такие величины в векторном пространстве \mathfrak{R} , которые преобразуются, согласно группе \mathfrak{u}_2 , по представлению \mathfrak{D}_S . Мы можем поступить так же, как в § 18. Вводим контраградиентную пару переменных x_1, x_2 и образуем из g «скобочных множителей» вида $u_1 v_2 - u_2 v_1$ и $f - 2g$ «линейных множителей» вида $u_1 x_1 + u_2 x_2$ инвариантное выражение

$$B = (u_1 v_2 - u_2 v_1) \dots (p_1 q_2 - p_2 q_1) (r_1 x_1 + r_2 x_2) \dots (t_1 x_1 + t_2 x_2). \quad (30.8)$$

Тогда коэффициенты W_M^S монома

$$X_M^S = \frac{x_1^{S+M} x_2^{S-M}}{\sqrt{(S+M)!(S-M)!}}$$

преобразуются в \mathfrak{R} по представлению \mathfrak{D}_S . Другие столбцы мы находим перестановкой букв от u до t . Из всех выражений, полученных перестановкой, мы сохраняем только систему линейно-независимых выражений. Каждая строка полученного таким образом прямоугольника при перестановке преобразуется согласно представлению Δ'_S .

ПРИМЕР. Для $f = 3$ в 2^3 -мерном пространстве произведений $u_\lambda v_\mu w_\nu$ мы имеем следующие прямоугольники:

$$S = \frac{3}{2} : \begin{array}{c} \sqrt{3} u_1 v_1 w_1 \\ u_1 v_1 w_2 + u_1 v_2 w_1 + u_2 v_1 w_1 \\ u_1 v_2 w_2 + u_2 v_1 w_2 + u_2 v_2 w_1 \\ \sqrt{3} u_2 v_2 w_2 \end{array},$$

$$S = \frac{1}{2} : \begin{array}{|cc|} \hline (u_1 v_2 - u_2 v_1) w_1 & (u_1 w_2 - u_2 w_1) v_1 \\ \hline (u_1 v_2 - u_2 v_1) w_2 & (u_1 w_2 - u_2 w_1) v_1 \\ \hline \end{array}.$$

Отметим, что спиновые функции W_M^S , являющиеся коэффициентами (30.8), характеризуются тем, что они антисимметричны относительно первых g электронных пар и симметричны относительно остальных $f - 2g$ электронов. В векторной схеме представляют себе, что спины в g парах всегда направлены противоположно, а спины остальных $f - 2g$ электронов направлены в одну сторону. Соответственно этому результирующий спин равен

$$S = \frac{f - 2g}{2} = \frac{1}{2}f - g.$$

Из нашего построения представления Δ'_S следует, что все матричные элементы этого представления являются рациональными числами. Отсюда следует, что представление Δ'_S эквивалентно своему комплексно-сопряженному или контраградиентному представлению Δ'_S (см. § 12). Вследствие этого соотношение (28.2) сводится к

$$\Delta_S = \Delta'_S \times \mathfrak{A}.$$

На основе предыдущего материала вычисление характера представления $\Delta'_S \mathfrak{G}_f$ не представляет трудностей. Достаточно двояко определить след преобразования AP в пространстве \mathfrak{R} , где A особое унитарное преобразование вида

$$u_1 = \zeta u_1; \quad u_2 = \zeta^{-1} u_2$$

и P перестановка: один раз, положив в основу «прямоугольный базис» (30.7) и второй раз, положив в основу базис $u_\lambda v_\mu \dots w_\nu$. Результат вычисления следующий. Когда перестановка P букв $uv \dots$ распадается на циклические перестановки $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$ букв и когда $\chi'_S(P)$ представляет собой характер P в представлении Δ'_S , то имеют место формулы

$$\begin{aligned} \sum \chi'_S(P) (\zeta^{2S} + \zeta^{2S-2} + \dots + \zeta^{-2S}) &= \\ &= (\zeta^{\alpha_1} + \zeta^{-\alpha_1}) (\zeta^{\alpha_2} + \zeta^{-\alpha_2}) \dots (\zeta^{\alpha_k} + \zeta^{-\alpha_k}), \end{aligned}$$

где суммирование производится по всем $S = \frac{1}{2}f - g$. Умножив обе части на $\zeta^f (1 - \zeta^2)$ и положив $\zeta^2 = z$, мы видим, что $\chi'_S(P)$ является коэффициентом при z^g в полиноме

$$(1 + z^{\alpha_1})(1 + z^{\alpha_2}) \dots (1 + z^{\alpha_k})(1 - z).$$

Для того чтобы получить отсюда характер представления Δ_S , достаточно помножить характеры нечетных перестановок на -1 .

Упомянем еще, что применявшийся в этом параграфе метод исследования преобразования произведения $u_\lambda v_\mu \dots t_\nu$ при перестановках и линейных преобразованиях ряда переменных $uv \dots$ применим (с некоторыми модификациями) и в том случае, когда речь идет о ряде из n переменных (вместо двух) $(\lambda, \mu, \dots, \nu = 1, 2, \dots, n)$. Если мы выберем $n \geq f$, то в представление π перестановочной группы \mathfrak{S}_f входит по крайней мере один раз в качестве составной части каждое неприводимое представление \mathfrak{S}_f . Этим пользуются для представления характера симметричной группы. Дальнейшее развитие этих соображений читатель найдет в оригинальных работах Шура и Вейля¹.

¹Schur I., Dissertation Berlin, 1901; Weyl H., Math. Z., Bd. 23, 271 (1925). Schur I., Sitzungsber., Berlin 1927. S. 58. Weyl H., Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2. Aufl., Kap. V.

ГЛАВА VI

Молекулярные спектры¹

§ 31. Квантовые числа молекулы

Для получения приближенного представления о возможных энергетических термах молекулы и для решения вопроса о ее устойчивости представим сначала молекулу как систему из двух *неподвижных центров* k, k' и f электронов с координатами от q_1 до q_f в поле обоих силовых центров. Представим себе ядра k и k' , расположенными на оси Z , на расстоянии $\beta\rho$ и $\beta'\rho$ от центра тяжести, где

$$\beta = \frac{M'}{M^0 + M'}, \quad \beta' = \frac{M^0}{M^0 + M'};$$

M^0, M' — массы ядер, ρ — расстояние между ядрами. Мы получаем, таким образом, задачу двух центров, удовлетворяющую группе инверсий относительно оси Z , представления которой уже были определены в § 10 (пример 3). Мы имеем следующие результаты. Собственные функции $\varphi_{\pm\Lambda}$ характеризуются *аксиальным квантовым числом* Λ , смысл которого заключается в том, что при вращении $(0, 0, \gamma)$ появляется у функции $\varphi_{\pm\Lambda}$ множитель $e^{\mp i\Lambda\gamma}$. В случае $\Lambda = 0$ существует два вида собственных функций φ_0^+ и φ_0^- , у которых при отражении s_y ($y' = -y$) появляются множители $+1$ и -1 , и мы пишем соответственно $\Lambda = 0^+$ и $\Lambda = 0^-$. Соответствующие представления (первой степени) группы инверсий обозначаются через \mathfrak{A}_0^+ и \mathfrak{A}_0^- . Наоборот, при $\Lambda > 0$ для каждого собственного значения имеются две собственные функции φ_Λ и $\varphi_{-\Lambda}$, переходящие друг в друга при отражении s_y и подчиняющиеся вместе неприводимому представлению второй степени \mathfrak{A}_Λ .

Термы с $\Lambda = 0^+, 0^-, 1, 2, 3, \dots$ обозначают греческими буквами $\Sigma^+, \sigma^-, \Pi, \delta, \Phi$, соответствующими ранее употреблявшимся для атомных термов латинским буквам S, P, D, F, \dots . При учете спина эти термы дают дальнейшее расщепление, к которому мы вернемся позже.

¹Более подробное изложение теории молекулярных спектров см.: Р. Крониг. Полосатые спектры и строение молекул. Перевод с английского. ОНТИ, 1935. Эта книга Кронига и настоящая глава дополняют друг друга, так как рассмотрение с помощью теории групп, изложенное здесь, отсутствует у Кронига.

При бесконечно малом вращении I_z получаем $I_z\varphi_\Lambda = -i\Lambda\varphi_\Lambda$, откуда $L_z\varphi_\Lambda = iI_z\varphi_\Lambda = \Lambda\varphi_\Lambda$, т. е. $\hbar L_z$ -компонента момента импульса в состоянии φ_Λ обладает точным значением $\hbar\Lambda$. Остальные компоненты $\hbar L_x$, $\hbar L_y$ понятно, не являются постоянными. В векторной схеме это описывается прецессией мгновенного вектора момента импульса вокруг линии, соединяющей ядра, причем его Z -компонента остается постоянной и равной $\hbar\Lambda$.

Но в действительности молекула является не системой с двумя неподвижными ядрами, а системой из двух движущихся ядер k , k' и f движущихся электронов. Если мы поместим центр тяжести в начале координат, то остаются движущимися фиктивное ядро (см. § 3) с координатой q_0 и f электронов q_1, \dots, q_f . Вся задача инвариантна относительно вращения и собственные функции при вращении подчиняются представлению \mathfrak{D}_K с характером отражения $w = \pm 1$. Вопросы, на которые мы должны ответить, заключаются в следующем. Какие соотношения существуют между собственными функциями $\varphi_{\pm\Lambda}$ задачи двух центров и собственными функциями $\psi_K^{(m)}$ свободно вращающейся молекулы? Какое соотношение существует между квантовым числом Λ и квантовыми числами K, m, w ? Какое соотношение между значением энергии $E(\rho)$ задачи двух центров с расстоянием между ядрами ρ и действительными значениями энергии при переменном расстоянии между ядрами?

Будем вначале пренебрегать спином. Совокупность собственных функций свободной молекулы, преобразующаяся при вращении по \mathfrak{D}_K , охватывает $2K + 1$ функций

$$\psi^{(m)}(q_0, q_1, \dots, q_f).$$

Здесь q_0 (как q_* в § 3) обозначает координаты фиктивного ядра, находящегося на расстоянии ρ от центра тяжести в направлении kk' .

Точку $(0, 0, \rho)$ на оси Z , в которую переходит точка q_0 при соответствующем вращении D , мы обозначим через Q .

Если при вращении D функция $\psi^{(m)}$ переходит в ${}^t\psi^{(m)}$, то

$$\begin{aligned} \psi^{(m)}(q_0, \dots, q_f) &= {}^t\psi^{(m)}(Dq_0, \dots, Dq_f) = \\ &= \sum a_{gm}(D)\psi^{(g)}(Dq_0, \dots, Dq_f), \end{aligned}$$

где $a_{gm}(D)$ обозначают элементы матрицы, представляющей D в представлении \mathfrak{D}_K .

Выберем теперь вращение D так, чтобы $Dq_0 = Q$; тогда

$$\psi^{(m)}(q_0, \dots, q_f) = \sum_g a_{gm}(D)\psi^{(g)}(Q, Dq_1, \dots, Dq_f). \quad (31.1)$$

Эта основная для дальнейшего формула переводит функцию ψ в $2K + 1$ функции

$$\psi_Q^{(g)} = \psi^{(g)}(Q, q_1, \dots, q_f) \quad (g = K, K - 1, \dots, -K),$$

у которых число степеней свободы меньше на две.

Понятно, что вращение D заданием точек q_0 и Q определяется не полностью, а может быть заменено на $D_\gamma D$, где D_γ вращение $(0, 0, \gamma)$, оставляющее точку Q инвариантной. Вращение D_γ в представлении \mathfrak{D}_K описывается диагональной матрицей с элементами $e^{-im\gamma}$. Заменяя в (31.1) D на $D_\gamma D$, получаем

$$\psi^{(m)}(q_0, \dots, q_f) = \sum_g e^{-ig\gamma} a_{gm}(D) \varphi^{(g)}(Q, D_\gamma D q_1, \dots, D_\gamma D q_f).$$

Для того чтобы это выражение совпадало с (31.1), должно иметь место соотношение

$$e^{-ig\gamma} \psi^{(g)}(Q, D_\gamma q_1, \dots, D_\gamma q_f) = \psi^{(g)}(Q, q_1, \dots, q_f),$$

или

$$D_\gamma \psi_Q^{(g)} = e^{-ig\gamma} \psi_Q^{(g)} \quad (31.2)$$

Наше исследование показывает, что свойство (31.2) функций $\psi_Q^{(g)}$ является достаточным для того, чтобы функции (31.1) зависели только от координат $q_0 - q_f$, но не от выбора D .

Легко убедиться в том, что при любом выборе функций $\psi_Q^{(g)}$, соответствующем условию (31.2), функции (31.1) действительно определяют линейную совокупность, преобразующуюся при вращении по представлению \mathfrak{D}_K .

При заданном Q функции $\psi_Q^{(g)}$ являются собственными функциями свободной молекулы при определенном положении ядер на оси Z . Допустим теперь, что эти функции с точностью до множителя, зависящего от ρ , приближенно совпадают с собственными функциями φ_Λ задачи двух центров, описанной в начале этого параграфа.

В следующем параграфе мы покажем подробнее, что это предположение справедливо, если только масса ядер велика по сравнению с массой электронов. Предварительно удовлетворимся соображением, что при изучении движения электронов значительно более тяжелые ядра можно считать покоящимися. Так как у функции $\psi_Q^{(g)}$ при вращении D появляется множитель $e^{-ig\gamma}$, то должно иметь место соотношение $g = \pm\Lambda$. Вообще функции φ_Λ с различными Λ могут принадлежать

к совершенно различным значениям энергии. Таким образом, не имеет смысла объединять $\varphi_{\pm\Lambda}$ с различными Λ в выражении (31.1) в качестве приближения для $\varphi^{(g)}$. Поэтому мы предположим, что в правой части уравнения (31.1) все $\varphi_Q^{(g)}$ приближенно равны нулю, за исключением самого большого двух из них, относящихся к значению $g = \pm\Lambda$, и приближенно описываемых выражениями $f_+(\rho)\varphi_\Lambda$ и $f_-(\rho)\varphi_{-\Lambda}$. Понятно, при этом $K \geq \Lambda$. В случае $\Lambda = 0$ мы соответственно полагаем $\varphi_Q^{(g)} = f(\rho)\varphi_0$. Связь между функциями $f_+(\rho)$ и $f_-(\rho)$ легко определить из свойств совокупности (31.1) при отражении $s(x' = -x, y' = -y, z' = -z)$. Если s_y отражение $y' = -y$ и D_y поворот вокруг оси y ($x' = -x, z' = -z$), то имеет место соотношение $D_y s = s_y$. Для того, чтобы вычислить по (31.1) $\psi^{(m)}(sq_0, \dots, sq_f)$, мы должны теперь знать вращение, переводящее точку sq_0 в sQ . Оно равно $D_y D$, так как D переводит sq_0 в $sQ = (0, 0, -\rho)$ и D_y переводит sQ в Q . Поэтому

$$\psi^{(m)}(sq_0, \dots, sq_f) = \sum_g a_{gm}(D_y D) \psi^{(g)}(Q, D_y D s q_1, \dots, D_y D s q_f),$$

или так как $Ds = sD$ и $D_y s = s_y$, то

$$\begin{aligned} & \psi^{(m)}(sq_0, \dots, sq_f) = \\ & = \sum_h \sum_g a_{gh}(D_y) a_{hm}(D) \psi^{(g)}(Q, s_y D q_1, \dots, s_y D q_f). \end{aligned} \quad (31.3)$$

Матрица $(a_{gh}(D_y))$ показывает, как преобразуются при повороте D_y базисные векторы v_g представления $\mathfrak{D}_K \rightarrow v_g$ преобразуются как $u_1^{K+g} u_2^{K-g}$: $\sqrt{(K+g)(K-g)}$ [см. (17.10)], а поворот D_y переводит $u_1^{K+g} u_2^{K-g}$ в $(-1)^{K-g} u_1^{K-g} u_2^{K+g}$ (см. § 16), а поэтому

$$a_{gh}(D_y) = (-1)^{K-g} \text{ для } h = -g, \text{ в противном же случае равно нулю.}$$

Подставим это выражение в (31.3)

$$\psi^{(m)}(sq_0, \dots, sq_f) = \sum_h (-1)^{K+h} a_{hm}(D) \psi^{(-h)}(Q, s_y D q_1, \dots, s_y D q_f).$$

Для того чтобы функция $\psi^{(m)}$ соответствовала характеру отражения w , это выражение должно совпадать с $w \cdot \psi^{(m)}$, т. е. должно быть

$$(-1)^{K+g} \psi^{(-g)}(Q, s_y q_1, \dots, s_y q_f) = w \cdot \psi^{(g)}(Q, q_1, \dots, q_f),$$

или функция $\psi_Q^{(g)}$ при отражении s_y должна переходить в $(-1)^{K+g}w\psi_Q^{(-g)}$. Мы предположили выше, что все $\psi_Q^{(g)}$ приближенно равны нулю, за исключением одной или двух с $g = \pm\Lambda$, заданных выражением $f_{\pm}(\rho)\varphi_{\pm\Lambda}$. В случае $\Lambda = 0$ оказывается, что при отражении s_y , $\psi_Q^{(0)}$ умножается $(-1)^K w$, т. е.

$$\left. \begin{aligned} (-1)^K &= w \text{ для } \Lambda = 0^+ \\ (-1)^K &= -w \text{ для } \Lambda = 0^- \end{aligned} \right\} \quad (31.4)$$

В случае $\Lambda > 0$ мы находим, что $f_+(\rho)\varphi_{\Lambda}$ при отражении s_y переходит в $(-1)^{K+\Lambda}wf_-(\rho)\varphi_{-\Lambda}$, но при таком же отражении φ_{Λ} переходит в $\varphi_{-\Lambda}$, так что

$$f_-(\rho) = (-1)^{K+\Lambda}wf_+(\rho). \quad (31.5)$$

Следовательно, в этом случае *всегда* возможны оба значения w , каждому $w = \pm 1$ соответствует совокупность функций (31.1). Но при $\Lambda = 0$ w определяется (31.4). В дальнейшем мы будем писать $f(\rho)$ вместо $f_+(\rho)$.

В следующих параграфах будет показано, что функция $f(\rho)$ является собственной функцией вибраций и зависит от *вибрационного квантового числа* $v = 0, 1, 2, \dots$. Квантовое число K , определяющее общий угловой момент молекулы $\hbar K$, называется *ротационным квантовым числом*; оно может принимать значения $K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$. Энергия всей молекулы в первую очередь зависит от состояния электронов, во вторую очередь — от вибрационного квантового числа v и, наконец, в еще меньшей степени — от ротационного квантового числа K . Следовательно, для каждого электронного состояния существует система вибрационных термов, каждый из которых также расщепляется вследствие вращения. Из значения квантового числа Λ в случае неподвижных ядер следует, что $\hbar\Lambda$ можно рассматривать как величину компоненты полного момента импульса в направлении линии, соединяющей ядра. Термы с $\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4$, как уже указывалось, обозначаются буквами $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma$.

Из общих соображений теории групп вытекает правило отбора

$$\left. \begin{aligned} K &\longleftrightarrow K - 1, K, K + 1 \text{ (за исключением } 0 \longleftrightarrow 0) \\ w &\longleftrightarrow -w. \end{aligned} \right\} \quad (31.6)$$

Для того чтобы найти правило отбора для Λ , рассмотрим совместно матричные элементы электрического момента электронов и ядер. Легко

убедиться, что при рассматриваемых довольно больших частотах доля ядер, вследствие их медленного движения, совершенно несущественна. Поэтому практически мы имеем дело только с электронами и можем помножить операторы $X = \sum e x_\nu$, Y , Z на собственные функции (31.1) и результат разложить опять по собственным функциям (31.1). Разложение остается тождественно справедливым относительно q_0 и поэтому, в частности, при $q_0 = Q$, $D = 1$, $\psi^{(m)} = \psi_Q^{(m)}$. Приближенно имеем $\psi_Q^{(m)} = f_{\pm}(\rho)\varphi_{\pm\Lambda}$ при $m = \pm\Lambda$, нулю — в противном случае. При разложении $(X + iY)\varphi_{\Lambda}$, $(X - iY)\varphi_{\Lambda}$ и $Z\varphi_{\Lambda}$ по $\varphi_{\pm\Lambda'}$ в действительности встречаются только значения $\Lambda' = \Lambda + 1$, Λ , $\Lambda - 1$, так как произведения $(X + iY)\varphi_{\Lambda}$ и т. д. при вращении D_γ умножаются на $e^{-i(\Lambda+1)\gamma}$ и т. д. Точно так же в разложении $(X \pm iY)\varphi_0^+$ и $Z\varphi_0^+$ встречаются только значения $\Lambda = 1$, или 0^+ , а в разложении $(X \pm iY)\varphi_0^-$ и $Z\varphi_0^-$ встречаются только $\Lambda = 1$ или 0^- , так как $Z\varphi_0^+$ или $Z\varphi_0^-$ при вращении D_γ и при отражении s_y ведут себя так же, как φ_0^+ или φ_0^- . Поэтому правило отбора для Λ гласит

$$\Lambda \longleftrightarrow \Lambda + 1, \Lambda, \Lambda - 1, \text{ но не } 0^+ \longleftrightarrow 0^-. \quad (31.7)$$

Надо еще отметить, что при переходах $0^+ \longleftrightarrow 0^+$ и $0^- \longleftrightarrow 0^-$ K обязательно меняется на единицу, так как в противном случае благодаря (31.4) нарушается правило отбора для w .

§ 32. Ротационные уровни

Для точного обоснования предположений, сделанных в предыдущем параграфе, и для вычисления ротационного расщепления вернемся к волновому уравнению молекулы, выведенному в § 3. При неподвижном центре тяжести и пренебрежении наименьшими членами оно имеет вид

$$\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_0\psi - \frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_1^f \Delta_\alpha\psi + U\psi = E\psi, \quad (32.1)$$

где μ масса электрона и $M = \frac{M^0 M'}{M^0 + M'}$ фиктивная масса ядра. Подставим сюда вместо ψ функции (31.1). Для того, чтобы вычислить $\Delta_0\psi$, напишем оператор Δ в полярных координатах

$$\Delta_0 = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \Lambda_0,$$

где Λ_0 известный оператор, зависящий только от θ_0 и φ_0 , который можно по (6.4) записать в виде

$$\Lambda = -\mathfrak{L}_0^2 = -(\mathfrak{L}_{0x}^2 + \mathfrak{L}_{0y}^2 + \mathfrak{L}_{0z}^2).$$

Непосредственное вычисление $\Lambda_0\psi$ по (31.1) затруднительно, так как зависимость D и $a_{gm}(D)$ от θ и φ очень сложна. Введем поэтому полный момент импульса \mathfrak{L} с компонентами

$$L_x = L_{0x} + L_{1x} + \dots + L_{fx} \text{ и т. д.}$$

и электронный момент импульса \mathfrak{L}' с компонентами

$$L'_x = L_{1x} + \dots + L_{fx} \text{ и т. д.}$$

L_x коммутирует с L'_x точно так же L_y с L'_y и L_z с L'_z . Далее $\mathfrak{L}_0 = \mathfrak{L} - \mathfrak{L}'$, откуда

$$-\Lambda_0 = \mathfrak{L}_0^2 = (\mathfrak{L} - \mathfrak{L}')^2 = \mathfrak{L}^2 - 2\mathfrak{L}\mathfrak{L}' + \mathfrak{L}'^2. \quad (32.2)$$

Теперь $\mathfrak{L}^2\psi = K(K+1)\psi$, так как ψ относится к представлению \mathfrak{D}_K и к моменту импульса $\hbar K$. Оператор \mathfrak{L}'^2 относится только к электронам и имеет тот же вид и порядок, что и операторы Δ_α в (32.1), помножен на в тысячи раз меньший коэффициент $\frac{\hbar^2}{2M}$. Поэтому мы его будем трактовать как небольшой возмущающий член с оператором $\Sigma\delta_\alpha$. Таким образом получаем

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2M} \left(-\frac{\partial}{\partial \rho^2} - \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{K(K+1)}{\rho^2} \right) \psi - \frac{\hbar^2}{M\rho^2} \mathfrak{L}' \cdot \mathfrak{L}\psi + \\ + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum \Delta_\alpha + \frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \mathfrak{L}'^2 \right) \psi + U\psi = E\psi. \end{aligned} \quad (32.3)$$

Наиболее трудный член этой суммы — это член, содержащий $\mathfrak{L}' \cdot \mathfrak{L}$.

По (17.8) имеем

$$\left. \begin{aligned} L_x \psi^{(m)} &= \frac{1}{2} \sqrt{(K+m)(K-m+1)} \psi^{(m-1)} + \\ &+ \frac{1}{2} \sqrt{(K-m)(K+m+1)} \psi^{(m+1)}, \\ L_y \psi^{(m)} &= -\frac{1}{2i} \sqrt{(K+m)(K-m+1)} \psi^{(m-1)} + \\ &+ \frac{1}{2i} \sqrt{(K-m)(K+m-1)} \psi^{(m+1)}, \\ L_z \psi^{(m)} &= m \psi^{(m)}. \end{aligned} \right\} \quad (32.4)$$

Если мы подставим это в (32.3), то все дифференциальные операторы, зависящие от θ_1 и φ_1 , исчезают. Так как совокупность выражений (31.1) и дифференциальное уравнение (32.3) инвариантны относительно вращений, то дифференциальное уравнение (32.3) удовлетворяется тождественно относительно D , если только оно удовлетворяется в частном случае $D = 1$, $q_0 = Q$. В этом случае имеем

$$\psi = \psi_Q^{(m)} = \psi(m \mid \rho, q_1, \dots, q_f) \quad (m = K, K-1, \dots, -K).$$

Дифференциальное уравнение (32.3) в силу формулы (32.4) связывает между собой функции $\psi_Q^{(m)}$, относящиеся к различным значениям m . Поэтому решение (32.3) выражается системой $2K+1$ функций $\psi_Q^{(m)}$.

Как вытекает из (32.4), член с $\mathcal{L}' \cdot \mathcal{L}$ в (32.3) лежит по порядку величины между небольшим членом с $K(K+1)$ и очень малым членом с \mathcal{L}'^2 . Если мы сначала пренебрежем обоими малыми членами с $\mathcal{L}' \cdot \mathcal{L}$ и \mathcal{L}'^2 , то остается дифференциальное уравнение, в которое входит только одна из $2K+1$ функций $\psi_Q^{(m)}$ и которое не зависит от индекса m

$$\frac{\hbar^2}{2M} \left(-\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{K(K+1)}{\rho^2} \right) \psi - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum \Delta_\alpha \psi + U\psi = E\psi. \quad (32.5)$$

Поэтому мы можем выбрать для $m = K, K-1, \dots, -K$ любые решения (32.5), относящиеся к одному и тому же значению энергии E и удовлетворяющие условию $D_\gamma \psi_Q^{(m)} = e^{-im\gamma} \psi_Q^{(m)}$. В частности, можно все $\psi_Q^{(m)}$, кроме одного $\psi_Q^{(0)}$ или кроме двух $\psi_Q^{(\pm\Lambda)}$, принять равными нулю, как мы это сделали в §31. Найденную таким образом систему

решений (32.5) обозначим через $\psi_0^{(m)}$, так как мы хотим положить ее в основу точного решения (32.3) в качестве первого приближения.

Прибавление к (32.5) очень маленького члена $\frac{\hbar^2}{2M} \mathcal{L}'^2$ почти не меняет собственных функций, но вызывает незначительное смещение термов. Из трех членов выражения $\mathcal{L}'^2 = L_x'^2 + L_y'^2 + L_z'^2$ легче всего вычислить третий, а именно $L_z' \psi_Q^{(m)} = m \psi_Q^{(m)}$, откуда $L_z'^2 \psi_Q^{(m)} = m^2 \psi_Q^{(m)}$. Мы сохраним этот третий член, но пренебрежем двумя остальными, несмотря на то, что все три члена, понятно, величины одного порядка. В качестве второго возмущающего члена мы рассмотрим член с $\mathcal{L}' \cdot \mathcal{L}$ в (32.3). Таким образом, мы применим оператор возмущения

$$\frac{\hbar^2}{2M} \left(L_z'^2 - 2\mathcal{L}' \cdot \mathcal{L} \right) = \frac{\hbar^2}{2M} \left\{ L_z'^2 - 2(L_x' L_x + L_y' L_y + L_z' L_z) \right\}$$

к приближенным собственным функциям $\psi_0^{(m)}$ и разложим результат по тем же функциям. Применение операторов L_x или L_y к системе $\psi_0^{(K)}, \psi_0^{(K-1)}, \dots, \psi_0^{(-K)}$, из которых только $\psi_0^{(\pm\Lambda)}$ отличаются от нуля по (32.4), дает систему $\psi^{(K)}, \psi^{(K-1)}, \dots, \psi^{(-K)}$, в которой отличаются от нуля только $\psi^{(\pm\Lambda \pm 1)}$. После этого применим еще операторы L_x' и L_y' , не меняющие верхнего индекса m , при этом все $\psi^{(m)}$, кроме $\psi^{(\pm\Lambda \pm 1)}$, остаются равными нулю. При разложении полученных функций от m, ρ, q по функциям $\psi_0^{(m)}$ в действительности встречаются только такие функции, которые отличны от нуля при $m = \pm\Lambda \pm 1$. Они относятся к собственному значению $\Lambda' = \Lambda \pm 1$ и поэтому, вообще говоря, к другому значению энергии, чем $\psi_0^{(\pm\Lambda)}$. Члены с $L_x' L_x$ и $L_y' L_y$ в операторе возмущения не дают, следовательно, ничего для наших вычислений. Остается член

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \left(L_z'^2 - 2L_z' L_z \right) \psi_0^{(m)} &= \frac{\hbar^2}{2M\rho^2} (m^2 - 2mm) \psi_0^{(m)} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M\rho^2} m^2 \psi_0^{(m)} = -\frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \Lambda^2 \psi_0^{(m)}. \end{aligned}$$

Внесем этот член в дифференциальное уравнение (32.5); последнее при этом переходит в

$$\frac{\hbar^2}{2M} \left(-\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{K(K+1) - \Lambda^2}{\rho^2} \right) \psi - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_1^f \Delta_\alpha \psi + U\psi = E\psi. \quad (32.6)$$

Решение $\psi^{(\pm\Lambda)}$ этого дифференциального уравнения представляет собой первое приближение теории возмущений. В этом приближении, как можно видеть, не существует никакого различия между термами с различными характеристиками отражения w . Расщепление на два термина с $w = \pm 1$ (так называемый дублет σ -типа) обнаруживается только в следующем приближении. Мы не будем вдаваться в подробности и отметим только, что расщепление σ -типа, незаметно при малых значениях K , так как при этом возмущающий член $\mathcal{L}' \cdot \mathcal{L}$ по (32.4) очень мал.

Мы будем искать решение (32.6) в виде

$$\psi = f(\rho)\varphi(\rho, q_2, \dots, q_f), \quad (32.7)$$

где $f(\rho)$ функция быстро меняющаяся с ρ , тогда как φ меняется с ρ настолько медленно, что можно пренебречь зависящей от φ частью дифференциального оператора $\frac{\partial}{\partial \rho}$ с малым коэффициентом $\frac{\hbar^2}{2M}$ в (32.6).

Функция φ определяется из дифференциального уравнения задачи двух центров

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_1^f \Delta_\alpha \varphi + U\varphi = E(\rho)\varphi, \quad (32.8)$$

тогда как функция $\rho f = F$ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_0} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + E(\rho) + \frac{\hbar^2}{2M_0} \frac{K(K+1) - \Lambda^2}{\rho^2} \right) F = EF. \quad (32.9)$$

Легко убедиться, что определенная таким образом функция (32.7) действительно является решением уравнения (32.6) при указанных пренебрежениях. В предположении о замкнутости системы φ мы получаем таким образом, как и в § 2, все решения (32.6). Предположение, что решение φ задачи двух центров, нормированное соответствующим образом, не слишком сильно зависит от ρ , кажется вполне обоснованным. Учет этой зависимости при помощи теории возмущений, самое большее, может дать смещение, но не расщепление термов. Уравнение (32.9) имеет тот же вид, что и уравнение колебаний материальной точки в одном измерении (осциллятора) с потенциальной энергией

$$E(\rho) + \frac{\hbar^2}{2M_0} \frac{K(K+1) - \Lambda^2}{\rho^2}. \quad (32.10)$$

Понятно, что стабильная молекула возможна только в том случае, когда это выражение имеет минимум. Основной член в (32.10), а именно $E(\rho)$ по (32.8) равен энергии фиктивной молекулы с неподвижными ядрами на расстоянии ρ друг от друга, тогда как дополнительный член представляет собой энергию «центробежной силы». При $\rho \rightarrow 0$ $E(\rho)$ стремится к бесконечности, а при $\rho \rightarrow \infty$ $E(\rho)$ стремится к энергии $E(\infty)$ системы из двух разделенных атомов или ионов (см. рис. 7).

Когда выражение (32.10) задано и обладает минимумом, дифференциальное уравнение (32.9) определяет конечное или бесконечное число собственных значений $E < E(\infty)$ или *вибрационных термов*, различающихся друг от друга *вибрационным квантовым числом* $v = 0, 1, 2, 3, \dots$. Такой вибрационный терм большей частью мало меняется, когда K проходит ряд значений $\Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$, так как изменение $\frac{\hbar^2}{2M_0} \frac{K(K+1)}{\rho^2}$ мало

по сравнению с расстоянием между вибрационными термами. Поэтому каждому вибрационному терму $E_{v\Lambda}$ принадлежит ряд *ротационных уровней*, лежащих друг возле друга и относящихся к различным значениям K . При помощи теории возмущений легко получаем приближенное положение ротационных уровней: если F_k является нормированным решением (32.9) для какого-нибудь среднего значения k числа K , то возмущающий член $\frac{\hbar^2}{2M} \frac{K(K+1) - k(k+1)}{\rho^2}$ вызывает повышение значения энергии на среднее значение этого выражения, т. е. на

$$\frac{\hbar^2}{2M} \{K(K+1) - k(k+1)\} \widehat{\rho^{-2}},$$

где

$$\widehat{\rho^{-2}} = \int_0^{\infty} \bar{F}_k \rho^{-2} F_k d\rho.$$

Определенный квантовый скачок электронной конфигурации (т. е. собственной функции $\varphi_{\pm\Lambda}$ в случае задачи двух центров), обычно связанный со скачком вибрационного квантового числа $v \rightarrow v'$, приводит в спектре к «полосе», т. е. системе большого числа линий, большей частью плотно прилегающих друг к другу и соответствующих различным

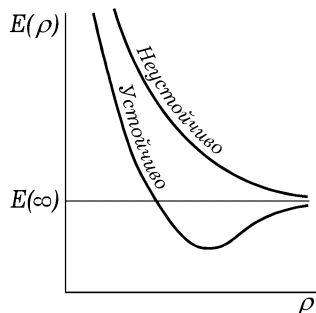


Рис. 7. Функция $E(\rho)$.

возможным значениям K и K' . Полоса распадается на две или три «ветви»: P -ветвь с $K \rightarrow K + 1$, Q -ветвь с $K \rightarrow K$ и R -ветвь с $K \rightarrow K - 1$ (стрелки написаны для эмиссии, а для абсорбции они направлены в обратную сторону)¹. Если начальное и конечное состояния являются Σ -состояниями, то K должно меняться на единицу (см. конец § 31) и Q -ветвь выпадает. Если же ни начальное, ни конечное состояние не является Σ -состоянием, то все три ветви оказываются удвоенными, так как тогда для характера отражения w возможны оба перехода $+1 \rightarrow -1$ и $-1 \rightarrow +1$ (дублет σ -типа). Удвоение заметно только при больших значениях K .

Все эти рассуждения относятся к синглетным термам ($S = 0$). Но если имеется результирующий спиновый момент, то появляется дальнейшее расщепление, к которому мы теперь и обратимся.

§ 33. Учет спина

Мы должны различать два случая:

- а) Мультиплетное расщепление (действие спина) велико по сравнению с ротационным расщеплением.
- б) Мультиплетное расщепление мало по сравнению с ротационным расщеплением.

Случай а) имеет место для молекул, состоящих из тяжелых атомов (J_2 , Hg_2 и т. д.), случай б) — для наиболее легких молекул (H_2 , He_2 и т. д.), а также всегда для Σ -термов. Причины этого мы еще рассмотрим. Переходная область, в которой мультиплетное и ротационное расщепление одного порядка, к счастью, невелика, так как ротационное расщепление уменьшается при увеличении атомного веса, а мультиплетное расщепление при этом увеличивается. В переходной области термы с большим ротационным квантовым числом K более подходят к случаю б), а термы с малым K к случаю а).

В случае б) можно применить сначала теорию § 32, а затем учесть спин. Тогда из каждого терма с ротационным квантовым числом K и спиновым квантовым числом S по известной нам схеме получается мультиплет с $J = K + S, K + S - 1, \dots, |K - S|$ и имеют место такие же правила отбора, как и для атома (см. § 24).

В случае а) уже в задачу двух центров до рассмотрения ротационного расщепления вводим спиновые координаты. Каждая бесспиновая собственная функция $\varphi_\Lambda(q_1, \dots, q_f)$ относится к определенному неприводимому представлению перестановочной группы, к которому по принципу Паули относится также определенное спиновое чис-

¹Точнее, согласно новым правилам, ветви обозначаются $P(K)$, $Q(K)$ и $R(K)$.

ло S . Проекция вектора спина на ось Z (= линии, соединяющей ядра) имеет собственные значения $h\Sigma$ ($\Sigma = S, S - 1, \dots, -S$), а каждому значению Σ соответствует определенная функция спиновых координат u_Σ ($\sigma_1, \dots, \sigma_f$). Произведения $\varphi_\Lambda u_\Sigma$ или, вернее, их антисимметричные комбинации

$$\Phi_{\Lambda, \Sigma} = \sum \delta_P P \varphi_\Lambda u_\Sigma$$

являются в первом приближении собственными функциями всей системы. При вращении $D_\gamma(0, 0, \gamma)$ у них появляются множители $e^{-i\gamma(\Lambda + \Sigma)}$. Поэтому мы вводим новое квантовое число $\Omega = \Lambda + \Sigma$. При отражении s_y, φ_Λ , переходит в $\varphi_{-\Lambda}$. Для того чтобы найти преобразование u_Σ , заметим, что отражение s_y слагается из отражения s от начала координат и поворота D_y вокруг оси y . При отражении s функции u_Σ остаются инвариантными, тогда как при D_y u_Σ переходит в $(-1)^{S+\Sigma} u_{-\Sigma}$. Поэтому $\Phi_{\Lambda, \Sigma}$ переходит в $\Phi_{-\Lambda, -\Sigma}$ и обе функции $\Phi_{\Lambda, \Sigma}, \Phi_{-\Lambda, -\Sigma}$ в случае $\Omega > 0$ удовлетворяют неприводимому представлению группы инверсий. В случае $\Omega = 0$ мы должны составить еще суммы и разности $\Phi_0^+ = \Phi_{\Lambda, \Sigma} + \Phi_{-\Lambda, -\Sigma}$ и $\Phi_0^- = \Phi_{\Lambda, \Sigma} - \Phi_{-\Lambda, -\Sigma}$, удовлетворяющие представлениям \mathcal{U}_0^+ и \mathcal{U}_0^- , но мы не будем обращать внимания на это различие, так как ему не соответствует заметное спиновое расщепление. Расщепление на \mathcal{U}_0^+ и \mathcal{U}_0^- в дальнейшем будет учитываться вместе с расщеплением σ -типа, так как это величины одного порядка.

Вследствие спинового возмущения появляются $2S + 1$ термов с различными Σ . Те же соображения, которые имели место для спинов-орбитального взаимодействия у атомов, приводят к тому, чтобы считать энергию взаимодействия между векторами \mathcal{L} и \mathcal{S} пропорциональной скалярному произведению $\mathcal{L} \cdot \mathcal{S} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z$ ¹. В первом приближении теории возмущения от этого произведения $\mathcal{L} \cdot \mathcal{S}$ остается только член $L_z S_z = \Lambda \Sigma$; это означает, что, в согласии с опытом, расщепление пропорционально Σ . Мультиплет называется нормальным, когда энергия увеличивается с Σ , и — обратным, когда она уменьшается при возрастании Σ . Для $\Lambda = 0$ энергия связи равна нулю, так что в этом приближении для Σ -термов расщепление не имеет места. Это является причиной того, что Σ -термы относятся к случаю б). Поэтому мы везде будем полагать $\Lambda > 0$.

Теперь мы переходим к задаче двух центров для свободно вращающейся молекулы. Совокупность собственных функций молекулы со

¹ Более точное обоснование см.: W. Krammers, Z. f. Physik, Bd. 53, S.429 (1929).

спином, относящихся к представлению \mathfrak{S}_J группы вращений, можно представить в виде

$$\psi^{(m)}(q_1, \dots, q_f; \sigma_1, \dots, \sigma_f) = \sum_{\nu} \psi_{\nu}^{(m)}(q_0, \dots, q_f) w_{\nu},$$

где w_{ν} являются какими-либо линейно-независимыми функциями спиновых координат. Применяя к обеим сторонам вращение D^{-1} , переводящее точку $Q = (0, 0, \rho)$ в q_0 , получаем

$$\sum a_{gm}(D^{-1}) \psi^{(g)}(q_0, \dots, q_f; \sigma) = \sum_{\nu} \psi_{\nu}^{(m)}(Dq_0, \dots, Dq_f) D^{-1} w_{\nu}, \quad (33.1)$$

где $[a_{gm}(D^{-1})]$ — матрица для D^{-1} в представлении D_J и

$$D^{-1} w_{\nu} = \sum_{\mu} b_{\mu\nu}(D^{-1}) w_{\mu}$$

формула преобразования спиновых функций при вращении D^{-1} . Решая (33.1) относительно $\psi^{(g)}$, получаем в связи с $Dq_0 = Q$

$$\psi^{(m)}(q_0, \dots, q_f; \sigma_1) = \sum_g a_{gm}(D) \sum_{\nu} \psi_{\nu}^{(g)}(Q, Dq_1, \dots, Dq_f) D^{-1} w_{\nu}. \quad (33.2)$$

Это уравнение аналогично уравнению (31.1). Сумма \sum_{ν} в правой части получается из функций

$$\psi_Q^{(m)} = \sum_{\nu} \psi_{\nu}^{(m)}(Q, q_1, \dots, q_f) w_{\nu} = \psi^{(m)}(\rho, q_1, \dots, q_f; \sigma_1, \dots, \sigma_f)$$

при вращении D^{-1} всех электронов и спинов.

Относительно этих функций $\psi_Q^{(g)}$ мы предположим, что они приблизительно равны нулю, за исключением (одной или) двух из них $\psi_Q^{(\Omega)}$ и $\psi_Q^{(-\Omega)}$, которые мы полагаем равными $f_+(\rho)\Phi_{\Lambda, \Sigma}$ и $f_-(\rho)\Phi_{-\Lambda, -\Sigma}$. Обоснование этого приближения производится таким же образом, как и в § 32, если только спиновый член волнового уравнения известен или определен приближенно. Поэтому мы воздерживаемся от приведения здесь более обстоятельных вычислений. Связь между функциями f_+

и f_- , как и в § 31, определяется из характера отражения собственных функций (33.2); мы имеем

$$f_-(\rho) = (-1)^{J+\Omega} w f_+(\rho).$$

Функции $f(\rho) = f_+(\rho)$ определяются как собственные функции вибрационного уравнения, построенного аналогично (32.9), но в которое вместо K входит J .

Поэтому каждый терм задачи двух центров со спином при определенных квантовых числах $\Lambda > 0$, S , Σ и $\Omega = \Lambda + \Sigma$ дает начало ряду вибрационных термов с $v = 0, 1, 2 \dots$, каждый из которых далее расщепляется на ротационные уровни, отличающиеся друг от друга *ротационным квантовым числом* J и характером отражения $w = \pm 1$. Имеют место точные правила отбора

$$\left. \begin{array}{l} J \rightarrow J - 1, J, J + 1 \text{ (} P\text{-}, Q\text{- и } R\text{-ветви); } \\ w \rightarrow -w. \end{array} \right\} \quad (33.3)$$

Для того чтобы определить правила отбора для Λ и Σ , мы поступаем так же, как и в § 31. В разложении в ряд $X\psi, Y\psi, Z\psi$ мы просто полагаем $q_0 = Q$ и $D = 1$, после чего пользуемся правилами отбора для задачи двух центров со спином. Легко убедиться, что при не слишком большом действии спина правила отбора имеют вид

$$\left. \begin{array}{l} \Lambda \rightarrow \Lambda + 1, \Lambda, \Lambda - 1, \\ S \rightarrow S, \\ \Sigma \rightarrow \Sigma. \end{array} \right\} \quad (33.4)$$

Первое из этих трех правил очень хорошо выполняется на практике. Для тяжелых элементов два другие правила иногда нарушаются, но для суммы $\Lambda + \Sigma = \Omega$ всегда имеет место правило

$$\Omega \rightarrow \Omega - 1, \Omega, \Omega + 1.$$

При переходах от случая а) к случаю б) и обратно ($\Sigma - \Pi$ переходы у тяжелых элементов), а также в переходной области, где спиновое возмущение рассматривается одновременно с ротационным расщеплением, имеют место только правила отбора для J , w , Λ и S , но не для K и Σ .

Как в случае а), так и в случае б) к символам термов Σ, Π, Δ и т. д. прибавляется так же, как и в случае атомных термов в качестве индекса «мультиплетность» $2S + 1$. Так ${}^3\Sigma^+$ (произносится триплет сигма плюс) обозначает терм системы с двумя центрами с $\Lambda = 0^+$ и $S = 1$.

§ 34. Молекула с двумя одинаковыми ядрами

Если в задаче двух центров оба ядра имеют одинаковый заряд, то задача, кроме аксиальной группы инверсий, удовлетворяет еще отражению s от центра тяжести, коммутирующему со всеми элементами группы инверсий. У бесспиновых функций при таком отражении появляется множитель $\varepsilon = \pm 1$. То же самое имеет место также и при учете спина, так как чисто спиновые функции остаются инвариантными при отражении s . Каждая пара собственных функций $\varphi_{\pm\Lambda}$ всегда обладает одинаковым квантовым числом ε . Мы обозначаем термы следующим образом

$$\begin{aligned} \varepsilon = +1: \Sigma_g, \Pi_g, \Lambda_g, \dots & \quad \text{«четные термы»} \\ \varepsilon = -1: \Sigma_u, \Pi_u, \Lambda_u, \dots & \quad \text{«нечетные термы»}. \end{aligned}$$

Соединив отражение s с поворотом D_z вокруг оси Z , при котором у собственных функций $\varphi_{\pm\Lambda}$ появляется множитель $(-1)^\Lambda$, мы получаем отражение от средней плоскости $s_z = s \cdot D_z$ и видим, что при этом у собственных функций $\varphi_{\pm\Lambda}$ появляется множитель $(-1)^{\Lambda\varepsilon}$. В дальнейшем мы не будем пользоваться этим отражением, так как отражение s приводит к значительно более простым правилам.

Когда ядра с равными зарядами обладают также равной массой, то при перестановке обоих ядер, или, что приводит к тому же, при замене фиктивного ядра q_0 на $-q_0$ дифференциальное уравнение свободной вращающейся молекулы переходит само в себя. Собственные функции могут быть симметричны или антисимметричны относительно ядер, т. е. при преобразовании $q_0 \rightarrow -q_0$ умножатся на $\chi = \pm 1$. Мы рассмотрим соотношение между этим характером симметрии χ и ε .

Проведя последовательно перестановку ядер $q_0 \rightarrow -q_0$ и отражение s всей системы ($q_0 \rightarrow -q_0$, $q_1 \rightarrow -q_1$ и т. д.), мы получаем преобразование $q_1 \rightarrow -q_1, \dots, q_f \rightarrow -q_f$, в котором отражение s применяется только к электронам и при котором собственные функции ψ умножаются на $w \cdot \chi$. В частности, это имеет место при неподвижности ядра q_1 на оси Z , т. е. при $q_1 = Q$, согласно обозначениям § 32. Но для $q_1 = Q$ функции ψ почти совпадают с собственными функциями задачи двух центров $\varphi_{\pm\Lambda}$, а последние при отражении всех электронов умножаются на ε . Следовательно,

$$\varepsilon = w \cdot \chi. \quad (34.1)$$

Этот результат не зависит от предположении о величине спинового взаимодействия. Поэтому он имеет место как в случаях а) и б), так и во всех переходных случаях § 33.

Ясно, что для характера симметрии χ имеет место правило отбора $\chi \rightarrow \chi$, так как если ψ симметрично или антисимметрично относительно ядер, то таковы же и $X\psi$, $Y\psi$, $Z\psi$ и в их разложение в ряд входят также только функции такого типа. Так как, кроме того, имеет место $w \rightarrow -w$, то для ε получается следующее правило отбора

$$\varepsilon \rightarrow -\varepsilon, \quad (34.2)$$

т. е. четные термы комбинируют только с нечетным, и наоборот.

§ 35. Образование молекулы из двух атомов

Когда в задаче двух центров ядра адиабатически удаляются друг от друга, молекула распадается на два атома (или иона) и молекулярные термы $E(\rho)$ непрерывно переходят в термы пары атомов. Этот процесс может быть даже прослежен спектроскопически. При увеличении вибрационного квантового числа расстояние между ядрами (говоря классически) достигает все большей максимальной величины и энергия молекулы приближается к энергии разделенной пары атомов, т. е. при растущем ν вибрационные термы стремятся к сумме двух атомных термов.

Исследуем возникающие при этом соотношения между свойствами симметрии молекулы и свойствами симметрии разделенных атомов.

Будем исходить из двух разделенных атомов. Предположим, что один из них находится в состоянии $\varphi = \varphi_L^{(m)}$ с характером отражения w , второй в состоянии $\varphi' = \varphi_{L'}^{(m')}$ с характером отражения w' . Спин сначала можно оставить без внимания; поэтому φ является функцией пространственных координат $q_1 - q_f$ электронов первого атома и φ' функцией пространственных координат $q_{f+1} - q_{f+f'}$ электронов второго атома. Ядра лежат в фиксированных, далеко удаленных точках оси Z , но так, что их центр тяжести находится в начале координат. Произведение $\varphi\varphi'$ является собственной функцией пары атомов.

Вследствие взаимодействия между электронами и ядрами обоих атомов соответствующие термы $E + E'$ расщепляются на множество термов, собственные функции которых «в нулевом приближении» находятся приведением аксиальной группы инверсий в пространстве произведений $\varphi^{(m)}\varphi'^{(m')}$. Это приведение осуществляется следующим образом. Сначала функции $\varphi_L^{(m)}$ соединяются в пары $\varphi_L^{(\pm\lambda)}$ ($\lambda = 0, 1, \dots, L$), причем каждая пара при группе инверсий преобразуется по представлению \mathcal{A}_λ . При $\lambda = 0$ речь идет только об одной функции φ_L^0 и о

представлениях \mathfrak{A}_0^+ и \mathfrak{A}_0^- , при которых $(-1)^L w$ равно $+1$ или -1 ¹. Наиболее частый случай $(-1)^L w = +1$. Точно так же для второго атома получаем пары собственных функций $\varphi'_{L'}^{(\pm h')}$ и представления $\mathfrak{A}_{\lambda'}$. Произведения $\varphi(\pm\lambda, \pm\lambda') = \varphi_{L'}^{(\pm\lambda)} \varphi_{L'}^{(\pm\lambda')}$ преобразуются по произведению представлений $\mathfrak{A}_\lambda \times \mathfrak{A}_{\lambda'}$, которое по § 12 распадается следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{A}_\lambda \times \mathfrak{A}_{\lambda'} &= \mathfrak{A}_{\lambda+\lambda'} + \mathfrak{A}_{|\lambda-\lambda'|} \text{ для } \lambda_1 \pm \lambda_2, \text{ оба } > 0 \\ \mathfrak{A}_\lambda \times \mathfrak{A}_\lambda &= \mathfrak{A}_{2\lambda} + \mathfrak{A}_0^+ + \mathfrak{A}_0^- \text{ для } \lambda > 0, \\ \mathfrak{A}_\lambda \times \mathfrak{A}_0^\pm &= \mathfrak{A}_\lambda \text{ для } \lambda > 0, \\ \mathfrak{A}_0^+ + \mathfrak{A}_0^+ &= \mathfrak{A}_0^- \times \mathfrak{A}_0^- = \mathfrak{A}_0^+ \\ \mathfrak{A}_0^+ \times \mathfrak{A}_0^- &= \mathfrak{A}_0^- \end{aligned} \right\} \quad (35.1)$$

Соответствующие собственные функции тоже определяются без труда; в первом случае это пары $\varphi(\lambda, \lambda')$, $\varphi(-\lambda, -\lambda')$ и $\varphi(\lambda, -\lambda')$, $\varphi(-\lambda, \lambda')$, во втором случае пара $\varphi(\lambda, \lambda)$, $\varphi(-\lambda, -\lambda)$ и отдельные функции $\varphi(\lambda, -\lambda) + \varphi(-\lambda, \lambda)$ и $\varphi(\lambda, -\lambda) - \varphi(-\lambda, \lambda)$, тогда как все остальные случаи тривиальны. Из уравнений (35.1) получаются возможные значения Λ для молекулы. Вышеописанные функции можно обозначать с помощью $\Phi(\pm\Lambda)$.

Для простейших случаев результаты объединены в такую таблицу.

Атомные термы	Представления	Молекулярные термы
$S, S (L = L' = 0)$	$\lambda = \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 0$	$\Sigma^{\pm*}$
$P, S (L = 1, L' = 0)$	$\lambda = 1, \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 1$ $\lambda = 0, \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 0$	Π $\Sigma^{\pm*}$
$D, S (L = 2, L' = 0)$	$\lambda = 2, \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 2$ $\lambda = 1, \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 1$ $\lambda = 0, \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 0$	Δ Π $\Sigma^{\pm*}$
$P, P (L = L' = 1)$	$\lambda = 1, \lambda' = 1$ поэтому $\Lambda = 2, 0^+, 0^-$ $\lambda = 1, \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 1$ $\lambda = 0, \lambda' = 1$ поэтому $\Lambda = 1$ $\lambda = 0, \lambda' = 0$ поэтому $\Lambda = 0$	$\Delta, \Sigma^+ \text{ и } \Sigma^-$ Π Π $\Sigma^{\pm*}$

¹Вместо того, чтобы говорить о \mathfrak{A}_0^+ и \mathfrak{A}_0^- , можно говорить о поведении функции при отражении s_y , слагающемся из поворота D_y вокруг оси Y и отражении от ядра первого атома, при котором $\varphi_L^{(m)}$ умножается на $(-1)^L$ и w .

*Знак (+ или -) определяется произведением $(-1)^L w \cdot (-1)^{L'} w'$.

В случае *одинаковых ядер* к каждой собственной функции $\Phi(\pm\Lambda)$ прибавляется еще другая функция $s\Phi(\pm\Lambda)$, получающаяся из нее отражением s от центра тяжести. Поэтому мы должны построить суммы и разности

$$(1 + s)\Phi(\pm\Lambda) \text{ и } (1 - s)\Phi(\pm\Lambda),$$

для которых квантовое число отражения ϵ имеет значения $+1$ и -1 . Следовательно, каждый терм вышеописанной схемы распадается на четные и нечетные термы. Но, как мы еще увидим, согласно запрету Паули, один из термов выпадает, если атомы находятся в одинаковых состояниях.

Теперь мы учтем спин и запрет Паули. Действие спина мало по сравнению с электростатическим взаимодействием и поэтому им можно сначала пренебречь. В дальнейшем вместо m мы будем писать m_L и вместо $\varphi_L^{(m)}(q)$ мы будем писать $\varphi(m_L|q)$, где q заменяет совокупность $q_1 - q_f$. Первый атом обладает спиновым числом s и собственными функциями¹.

$$\varphi(m_L, m_s|q, \sigma) = \varphi(m_L|q) \cdot u(m_s|\sigma)$$

и точно так же второй атом обладает спиновым числом s' и собственными функциями

$$\psi'(m'_L, m'_s|q, \sigma) = \varphi'(m'_L|q) \cdot u'(m'_s|\sigma).$$

Для молекулы умножение дает приближенные собственные функции $\psi\psi'$, из которых по принципу Паули получаются антисимметричные линейные комбинации

$$\psi_a = \sum \delta_P P \psi \psi' = \sum \delta_P P \varphi \varphi' u u'. \quad (35.2)$$

Это выражение можно записать иначе. А именно, если в перестановочной группе $\mathfrak{S}_{f+f'}$, обозначить через Q все перестановки, переставляющие между собой первые f электронов и оставляющие остальные неизменными, и через Q' все перестановки, переставляющие последние f' электронов, то произведение QQ' образует подгруппу \mathfrak{g} в $\mathfrak{S}_{f+f'}$, сопряженные системы которой можно обозначить через $R\mathfrak{g}$, где R отдельный произвольный элемент сопряженной системы. Тогда (35.2) эквивалентно

$$\psi_a = \sum_R \delta_R R \left(\sum_Q \delta_Q Q \psi \right) \left(\sum_{Q'} \delta_{Q'} Q' \psi' \right). \quad (35.3)$$

¹Из этих собственных функций можно предварительно образовать для каждого отдельного атома линейную комбинацию $\sum \delta_Q Q \psi$; то же самое получается в результате (35.2).

Отдельные члены этой суммы соответствуют состояниям, при которых определенные электроны находятся у одного ядра, а остальные у другого. Ясно, что сумма (35.3) не исчезает, если только не исчезают отдельные множители $\sum \delta_Q Q \psi$ (антисимметричные функции отдельных атомов). Число линейно-независимых функций (35.3) равно произведению чисел линейно-независимых антисимметричных собственных функций обоих атомов, следовательно, равно числу возможных комбинаций чисел m_L, m_S, m'_L, m'_S .

Вращения и отражения электронов и их спинов коммутируют со всеми перестановками и поэтому могут быть применены почленно к (35.2). Мы приводим произведения $\varphi \varphi'$ к (35.2) согласно аксиальной группе вращений и произведений uu' по пространственной группе вращений. Первое производится по уравнению (35.1) и дает начало различным значениям Λ ; второе производится согласно известному уравнению для сложения спиновых векторов

$$S = s + s', s + s' - 1, \dots, |s - s'|. \quad (35.4)$$

Таким образом, мы получаем новые линейные комбинации функций (35.2)

$$\psi'_\alpha = \sum_P \delta_P P \varphi(\pm \Lambda | q) v(S, M_S | \sigma). \quad (35.5)$$

Термы, относящиеся к различным значениям Λ и S , вследствие взаимодействия электронов и ядер отделяются друг от друга. Мы получаем всю совокупность термов, комбинируя каждое значение Λ столько раз, сколько оно получается из уравнения (35.1) со всеми значениями S из (35.4).

В случае одинаковых ядер из каждой собственной функции ψ'_α отражением s от центра тяжести получаем новую функцию $s\psi'_\alpha$ с теми же квантовыми числами Λ, S, M_S и с той же энергией.

Эти новые функции $s\psi'_\alpha$ линейно-независимы от функций ψ'_α , если в (35.2) множители φ, φ' относятся к различным термам обоих атомов. В этом случае можно, как и раньше, построить $(1 + s)\psi'_\alpha$ и $(1 - s)\psi'_\alpha$ и получить дважды всю вышеописанную систему термов: раз с $\varepsilon = +1$ и раз с $\varepsilon = -1$.

Но если множители φ, φ' относятся к одинаковым термам обоих атомов, т. е. оба атома находятся в одинаковых состояниях, то $s\psi'_\alpha$ уже содержится в линейной совокупности ψ_α и поэтому все термы получают один раз с $\varepsilon = +1$ или $\varepsilon = -1$. Теперь выведем правила, имеющие при этом место.

Отражение s можно заменить отражением от первого ядра k , при котором функция ψ (35.2) умножается на w , и параллельным переносом на ρ в направлении kk' , при котором функции ψ переходят к функции ψ' с тем же квантовым числом. Следовательно,

$$\begin{aligned} s\psi(m_L, m_s | q_1, \dots, q_f; \sigma_1, \dots, \sigma_f) = \\ = w \cdot \psi'(m_L, m_s | q_1, \dots, q_f; \sigma_1, \dots, \sigma_f). \end{aligned}$$

Точно так же

$$\begin{aligned} s\psi'(m'_L, m'_s | q_{f+1}, \dots, q_{2f}; \sigma_{f+1}, \dots, \sigma_{2f}) = \\ = w \cdot \psi(m'_L, m'_s | q_{f+1}, \dots, q_{2f}; \sigma_{f+1}, \dots, \sigma_{2f}), \end{aligned}$$

поэтому (ввиду $w^2 = 1$)

$$\begin{aligned} s\psi(m_L, m_s | q_1, \dots; \dots \sigma_f)\psi'(m'_L, m'_s | q_{f+1}, \dots; \dots, \sigma_{2f}) = \\ = \psi(m'_L, m'_s | q_{f+1}, \dots; \dots \sigma_{2f})\psi'(m_L, m_s | q_1, \dots; \dots, \sigma_f), \end{aligned}$$

т. е. действие отражения s на произведение $\psi\psi'$ заключается в перестановке от m_L и m'_L, m_s и m'_s электронов с номерами от 1 до f с электронами с номерами от $f + 1$ до $2f$. Последняя перестановка P^* как произведение f транспозиции является четной или нечетной перестановкой в зависимости от того, четно f или нечетно. Теперь применим к обеим сторонам полученного выше выражения коммутирующую с s операцию $\sum \delta_P P$. Тогда в правой части можно получить перестановку электронов, обратную P^* , добавлением множителя $\delta_{P^*} = (-1)^f$. Таким образом, отражение s , примененное к функции ψ_a (35.2), приводит к перестановке m_L, m'_L и m_s, m'_s , и появлению множителя $(-1)^f$.

Переходя теперь от функции ψ_a (35.2) к их линейным комбинациям ψ'_a (35.5), надо вместо спиновых функций u, u' ввести их линейные комбинации $v(S, M_S)$ и вместо произведений $\varphi\varphi'$ их линейные комбинации $\Phi(\pm\Lambda)$. В § 26 было доказано, что при перестановке спинов m_L, m'_L выражение $v(S, M_S)$ симметрично при $S = 2s, 2s - 2, \dots, 0$ и антисимметрично при $S = 2s - 1, 2s - 3, \dots, 1$, т. е. $v(S, M_S)$ при этой перестановке умножается на $(-1)^{2s-S}$. Здесь $2s$ — четное или нечетное число в зависимости от того, четно или нечетно f ; поэтому $(-1)^f (-1)^{2s-S} = (-1)^S$. $\Phi(\pm\Lambda)$ имеют следующий вид:

$$\text{для } \lambda \neq \lambda', \Lambda = \lambda + \lambda': \quad \Phi(\Lambda) = \varphi(\lambda)\varphi'(\lambda'); \quad \Phi(-\Lambda) = \varphi(-\lambda)\varphi'(-\lambda'),$$

$$\text{для } \lambda > \lambda' > 0, \Lambda = \lambda - \lambda': \quad \Phi(\Lambda) = \varphi(\lambda)\varphi'(-\lambda'); \quad \Phi(-\Lambda) = \varphi(-\lambda)\varphi'(\lambda'),$$

$$\text{для } \lambda = \lambda' > 0, \Lambda = 2\lambda: \quad \Phi(\Lambda) = \varphi(\lambda)\varphi'(\lambda); \quad \Phi(-\Lambda) = \varphi(-\lambda)\varphi'(-\lambda),$$

$$\text{для } \lambda = \lambda' > 0, \Lambda = 0^\pm: \quad \Phi(0^+) = \varphi(\lambda)\varphi'(-\lambda) \pm \varphi(-\lambda)\varphi'(\lambda)$$

$$\text{для } \lambda = \lambda' = 0^\pm, \Lambda = 0^+: \quad \Phi(0^+) = \varphi(0)\varphi'(0).$$

В двух первых случаях $\lambda \pm \lambda'$, кроме написанной функции Φ , имеется и другая функция с переставленными λ и λ' , относящаяся к тому же значению энергии, и мы можем, вместо рассмотренных выше функций Φ , рассматривать их суммы Φ_+ и разности Φ_- , преобразующиеся по тому же представлению \mathfrak{A}_Λ

$$\begin{aligned} \text{для } \lambda \neq \lambda', \Lambda = \lambda + \lambda': & \quad \Phi_{\pm}(\Lambda) = \varphi(\lambda)\varphi'(\lambda') \pm \varphi(\lambda')\varphi'(\lambda), \\ & \quad \Phi_{\pm}(-\Lambda) = \varphi(-\lambda)\varphi'(-\lambda') \pm \varphi(-\lambda)\varphi'(-\lambda); \\ \text{для } \lambda > \lambda' > 0, \Lambda = \lambda - \lambda': & \quad \Phi_{\pm}(\Lambda) = \varphi(\lambda)\varphi'(-\lambda') \pm \varphi(\lambda')\varphi'(-\lambda), \\ & \quad \Phi_{\pm}(-\Lambda) = \varphi(-\lambda)\varphi'(\lambda') - \varphi(-\lambda')\varphi'(\lambda). \end{aligned}$$

По форме функций мы можем во всех случаях заключить, на какие множители они умножаются при перестановке чисел $m_L = \pm\lambda$ и $m'_L = \pm\lambda'$. Введя еще множитель $(-1)^S$, мы получаем искомые значения ε . При $\lambda \neq \lambda'$ встречаются оба значения $\varepsilon = \pm 1$, но каждая пара значений λ, λ' , независимо от последовательности, рассматривается только один раз. При $\lambda = \lambda' > 0$ оба термина $\Lambda = 2\lambda$ и $\Lambda = 0^+$ соответствуют $\varepsilon = (-1)^S$, тогда как терм $\Lambda = 0^-$ относится к $\varepsilon = (-1)^{S+1}$. При $\lambda = \lambda' = 0$; $\Lambda = 0^+$ мы снова имеем $\varepsilon = (-1)^S$. Вообще, имеют место следующие правила.

1) *Различные атомы*

$$\begin{aligned} \lambda &= 0^{\pm}, 1, \dots, L \quad (0^{\pm} \text{ для } w = (-1)^L, \text{ в других случаях } 0^-), \\ \lambda' &= 0^{\pm}, 1, \dots, L' \quad (0^+ \text{ для } w = (-1)^L, \text{ в других случаях } 0^-), \\ \Lambda &= |\lambda \pm \lambda'| \text{ соотв. } \Lambda = 2\lambda, 0^+, 0^-, \text{ и т. д. по (35.1),} \\ S &= s + s', s + s' - 1, \dots, |s - s'| \text{ независимо от } \Lambda. \end{aligned}$$

2) *Одинаковые атомы в различных состояниях.* Такие же термы, как и выше, все $\varepsilon = 1$ (четные) и $\varepsilon = -1$ (нечетные).

3) *Одинаковые атомы в одинаковом состоянии.*

a) $\lambda \neq \lambda'$ такие же термы, как и выше, с $\varepsilon = \pm 1$, но каждая пара λ, λ' учитывается только раз.

$$\text{b) } \lambda = \lambda' > 0: \quad \begin{array}{ll} \Lambda = 2\lambda, 0^+ & \text{с } \varepsilon = (-1)^S \\ \Lambda = 0^- & \text{с } \varepsilon = (-1)^{S+1} \end{array}$$

$$\text{c) } \lambda = \lambda' = 0: \quad \Lambda = 0^+, \quad \varepsilon = (-1)^S.$$

§ 36. Замечания об определении энергии

Наиболее трудным вопросом является определение расщепления термов и рассмотрение стабильности молекулы. Для этого имеются три

метода, каждый из которых отличается своими недостатками, и поэтому они взаимно дополняют друг друга.

Первым методом является теория возмущений, примененная к неортогональным приближенным собственным функциям (35.2) или (35.5). Метод не содержит ничего принципиально нового по сравнению с вычислениями для атома в § 29. Вычислить здесь можно или по Гейтлеру с помощью теории групп или по Слетеру, не пользуясь этой теорией. Этот метод успешно применен Гейтлером и Лондоном¹ к основному состоянию молекулы H_2 , затем применен теми же авторами² для объяснения химической связи, упрощен Борном и Вейлем³ и применен к многоатомным молекулам Гейтлером и Румером. Он приводит к достаточно простым формулам только в тех случаях, когда все участвующие атомы (кроме одного) находятся в S -состоянии и не имеют никакого случайного вырождения. При этом оказывается, что наиминимальшей энергией обладают те состояния, для которых спиновое число S обладает наименьшим значением $s - s'$, предполагая, что известный «обменный интеграл» положителен и преобладает над другими возмущающими членами. Для основного состояния H_2 этот обменный интеграл положителен и опыт показывает, что это имеет место в большинстве других случаев. Эти результаты можно интерпретировать, как «насыщение» спиновых векторов соответственно насыщению химических валентностей. Поэтому «валентность атома относительно водорода» в основном состоянии можно положить равной удвоенному спиновому числу $2S$.

Изложенная теория возмущений относится только к большим расстояниям между ядрами ρ , но, конечно, не к случаю $\rho \rightarrow \infty$, так как при $\rho \rightarrow \infty$ второе приближение теории возмущений, учитывающее поляризацию и приводящее к ван-дер-ваальсовым силам больше, чем первое приближение⁴. На бесконечности поляризационные силы ведут себя как ρ^{-7} , тогда как обменный интеграл стремится к нулю как $e^{-\alpha\rho}$. Можно полагать, что он во многих случаях ведет себя так же, как и в случае водорода, а именно: для не слишком больших ρ решающую роль играет первое приближение. Это предположение вполне обосновано, когда рассматриваемые атомные термы не имеют очень близких соседних термов; но если таковые присутствуют, то они должны учитываться теорией возмущения (метод Ритца). Например, четырехвалентность уг-

¹Heitler W., F. London, Z. f. Physik, Bd. 44, S. 455 bis 472 (1927)

²Z. f. Physik, Bd. 46, S.455; Bd.47, S.835; Bd.50, S.24. Обзор W. Heitler, Phys. Z., Bd.31, S.185 (1930)

³Born M., Z., f. Physik, Bd.64, S.729, bis 740 (1927). Weyl H., Gött. Nachr., S.285 (1930) S.33 (1931). Обзор М. Борн, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 10, S.387 bis 444 (1931)

⁴London, F., u. Eisenschitz R, Z. f. Physik, Bd. 60, S.491 bis 572 (1930).

лерода объясняется, по-видимому, не триплетным основным состоянием $2s^2 2p^2 \ ^3S$, а присутствием близкого возбужденного термина $2s 2p^3 \ ^5S$. При малых значениях ρ , имеющих место в нормальных молекулах, этот метод оказывается непригодным. Для возбужденных молекулярных состояний его численное применение вследствие высокого вырождения, большей частью имеющего место, чрезвычайно сложно и практически неосуществимо. Этот метод не может также объяснить некоторые тонкости, как например, описание направленной валентности. Это позволяет сделать несколько измененный метод, предложенный Слетером¹, исходящий из собственных функций отдельных электронов (вместо функций для целых атомов).

Второй метод, наоборот, применимый к малым расстояниям, состоит в том, что исходят из крайнего случая $\rho = 0$, когда ядра совпадают и молекула переходит в атом. Исследуем сначала, как ведут себя при таком граничном переходе квантовые числа симметрии молекулы. При этом мы будем исходить из атома, ядро которого расщепляется на два силовых центра в направлении от Z . Вследствие уничтожения центральной симметрии поля каждая совокупность собственных функций $\psi_L^{(m)}$ расщепляется на подсовокупности $\psi_L^{(\pm\Lambda)}$ с $\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L$. Положить ли $\Lambda = 0^+$ или $\Lambda = 0^-$ зависит от того, имеет ли место $(-1)^L w = +1$ или -1 . Спиновое число ρ сохраняется при разведении ядер. В случае одинаковых ядер $\varepsilon = w$, так как ε так же, как и w , характеризует поведение собственных функций электронной конфигурации при отражении от центра тяжести. Мы получаем, таким образом, полную картину термов, получающихся из одного атомного термина при расщеплении ядра на два.

Приближенное исследование положения термов при малых ρ дает следующее правило: из термов, на которые расщепляется атомный терм, ниже всех лежит тот, для которого абсолютная величина электронной собственной функции (или плотность электронного облака) наиболее увеличивается от начала координат в положительном и отрицательном направлении Z (где находятся обе половины ядра). При очень малых ρ термы совпадают с атомными терминами, если не учитывать отталкивания ядер; если ввести это отталкивание, то все значения энергии увеличиваются на постоянную для каждого ρ величину.

Чтобы перебросить мост через пропасть между большими и малыми значениями ρ и чтобы приближенно исследовать ход и распределение молекулярных термов для средних значений ρ , имеющих место в действительности, пользуются *третьим методом*, развитым Милликеном и Хундом². Изучают поведение отдельного электрона под влиянием

¹Slater J. C., Physik. Rev., Bd. 38, S.1109 (1931).

²Hund F. Zur Deutung der Molekelspektren V., Z. f. Physik, Bd. 63, S. 719 (1930).

обоих ядер, но при этом не учитывают взаимодействия электронов или заменяют его экранированием поля ядер. Метод соответствует методу Хартри для атомных спектров и качественно приводит к очень хорошим результатам. Каждый отдельный электрон обладает квантовым числом $\lambda = 0, 1, 2$ и поэтому его можно обозначать как σ -, π - или δ -электрон. При σ -электронах всегда $\lambda = 0^+$ и никогда $\lambda = 0^-$.¹ Сложение значений λ отдельных электронов происходит по известным правилам (35.1), причем вследствие принципа Паули не все вычисленные термы встречаются в действительности. Согласно запрету Паули, на одинаковых σ -орбитах могут быть только два электрона (с противоположными спинами), точно так же на одинаковых π - или δ -орбитах только четыре электрона соответственно значениям $m_\Lambda = \pm\Lambda$, $m_s = \pm\frac{1}{2}$ компонент момента импульса орбиты и спина по оси Z . Для двух эквивалентных электронов пользуются символом σ^2 , точно так же для двух, трех или четырех эквивалентных π электронов символами π^2 , π^3 , π^4 и т. д. Замкнутая оболочка σ^2 , π^2 или δ^4 не повышает многообразия термов остальных электронов и дает сама по себе состояние $^1\Sigma^+$, так как все спиновые и орбитальные угловые моменты взаимно уничтожаются. Незамкнутые оболочки эквивалентных электронов дают начало следующим термам:

один σ -электрон: $^2\Sigma$.

π или π^3 : $^2\Pi$.

π^2 : $^3\Sigma^-$, $^1\Sigma^+$, $^1\Delta$.

δ или δ^3 : $^2\Delta$.

δ^2 : $^3\Sigma^-$, $^1\Sigma^+$, $^1\Gamma$.

Для неэквивалентных электронов или электронных групп значения λ и спиновые числа складываются просто по (35.1) и (35.4) и так же, как в § 28, запрещенных комбинаций нет. Например, в случае $\sigma\sigma$ (двух неэквивалентных σ -электронов) имеем термы $^3\Sigma^+$ и $^1\Sigma^+$; точно так же в случае $\sigma\pi$ или $\sigma\pi^3$ термы $^3\Pi$, $^4\Pi$; в случае $\sigma\pi^2$ вследствие сложения $^2\Sigma$ с $^3\Sigma^-$, $^1\Sigma^+$, $^4\Delta$ получаем термы $^4\Sigma^-$, $^2\Sigma^-$, $^2\Sigma^+$, $^2\Delta$ и т. д. В случае двух одинаковых ядер каждый электрон обладает еще квантовым числом $\varepsilon = \pm 1$ (или индексом g или u у электронного символа σ_g , σ_u и т. д.) и мы имеем $\varepsilon = \varepsilon_1 \varepsilon_2 \dots \varepsilon_{2f}$.

Anwendung auf die Frage der chemischen Bindung, Z. f. Phys, Bd. 73, S. 1 (1931). См. также: G. Herzberg. Z. f. Phys, Bd. 57, S. 601 (1929).

¹Если собственная функция ψ , записанная в цилиндрических координатах r, z, φ не зависит от φ , как это должно быть при $\lambda = 0$, то ψ остается инвариантным при отражении s_y .

В относительном положении отдельных уровней энергии мы ориентируемся либо с помощью обоих граничных переходов $\rho \rightarrow \infty$ и $\rho \rightarrow 0$, имеющих, понятно, смысл и для одного электрона, либо путем непосредственного вычисления собственных функций задачи двух центров для одного электрона с помощью эллиптических координат или метода возмущений. Дальнейшие подробности читатель найдет в цитированной выше работе Гунда. При согласовании термов для малых, средних и больших ρ надо обратить внимание на то, что непрерывно переходят друг в друга только термы одинаковой «расы», т. е. с равными квантовыми числами симметрии (в нашем случае Λ , S и иногда ϵ). Термы различной расы могут взаимно пересекаться без того, чтобы наступило взаимное возмущение, тогда как термы с одинаковой расой, как правило, не пересекаются и поэтому могут быть сопоставлены друг другу просто по порядку, один за другим (начиная с нижних).

Дополнения

1. Теория атома водорода по Фоку (к § 4)

Как указывалось в § 4, энергетические уровни атома водорода вырождены. $2l + 1$ -кратное вырождение относительно магнитных квантовых чисел m связано с тем, что собственные функции атома водорода преобразуются по представлениям группы вращений. Но, кроме того, существует «случайное» вырождение относительно квантовых чисел l , которое до последнего времени не было исследовано.

Недавно Фок¹ чрезвычайно изящно показал, что это вырождение связано с четырехмерной группой вращений.

Как известно, уравнение Шредингера в пространстве импульсов имеет форму

$$\frac{1}{2m} p^2 \psi(\mathbf{p}) - \frac{Ze^2}{2\pi^2 \hbar} \int \frac{\psi(\mathbf{p}') (d\mathbf{p}')}{|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|^2} = E \psi(\mathbf{p}), \quad (1.1)$$

где

$$(d\mathbf{p}') = dp'_x dp'_y dp'_z. \quad (1.2)$$

Это уравнение можно преобразовать, вводя прямоугольные координаты на поверхности четырехмерного шара в пространстве Евклида

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \frac{2p_0 p_x}{p_0^2 + p^2} = \sin \alpha \sin \vartheta \cos \varphi \\ \eta &= \frac{2p_0 p_y}{p_0^2 + p^2} = \sin \alpha \sin \vartheta \sin \varphi \\ \zeta &= \frac{2p_0 p_z}{p_0^2 + p^2} = \sin \alpha \cos \alpha \\ \chi &= \frac{p_0^2 - p_z^2}{p_0^2 + p_z^2} \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

¹V. Fock, Zur Theorie des Wasserstoffatoms, Z. f. Phys., 98, 145 (1935).

Тогда уравнение (1.1) принимает вид

$$\psi(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\lambda}{2\pi^2} \int \frac{\psi(\alpha', \vartheta', \varphi') d\Omega'}{4 \sin^2 \frac{\omega}{2}}, \quad (1.4)$$

где

$$\psi(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\pi}{\sqrt{8}} p_0^{-5/2} (p_0^2 + p^2) \psi \mathbf{p} \quad (1.5)$$

$$p_0 = \sqrt{-2mE} \quad (1.6)$$

$$\lambda = Zme^2 | \hbar p_0 \quad (1.7)$$

$$\sin \frac{\omega}{2} = (\xi - \xi')^2 + (\eta - \eta')^2 + (\zeta - \zeta')^2 + (\chi - \chi')^2, \quad (1.8)$$

причем функция (1.5) удовлетворяет условию

$$\frac{1}{2\pi^2} \int |\psi(\alpha, \vartheta, \varphi)|^2 d\Omega = \int |\psi(\mathbf{p})|^2 (d\mathbf{p}) = 1. \quad (1.9)$$

Введем новые переменные

$$x_1 = r\xi; \quad x_2 = r\eta; \quad x_3 = r\zeta; \quad x_4 = r\chi \quad (1.10)$$

и рассмотрим четырехмерное уравнение Лапласа

$$\sum_{i=1}^4 \frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2} = 0. \quad (1.11)$$

По теореме Грина для любой функции u , гармонической внутри шара, имеем

$$u(x_1, x_2, x_3, x_4) = \frac{1}{2\pi^2} \int \left(\frac{\partial u}{\partial r'} + u \right)_{r'=1} G d\Omega', \quad (1.12)$$

где G — «функция Грина третьего рода»

$$G = \frac{1}{2(r^2 - 2rr' \cos \omega + r'r)} + \frac{1}{2(1 - 2rr' \cos \omega + r^2 r'^2)}. \quad (1.13)$$

Для гармонической функции

$$U = r^{n-1} \psi_n(\alpha, v, \varphi) \quad (1.14)$$

из (1.12) и (1.13) получаем при

$$r^{n-1}\psi_n(\alpha, v, \varphi) = \frac{n}{2\pi^2} \int \frac{\psi_n^2(\alpha', v', \varphi') d\Omega}{1 - 2r \cos \omega + r^2}, \quad (1.15)$$

при $r = 1$ уравнение (1.15) совпадает с (1.4) — уравнением Шредингера в пространстве импульсов при условии, что

$$\lambda = n, \quad (1.16)$$

т. е. λ играет роль главного квантового числа. Таким образом, уравнение Шредингера в пространстве импульсов является интегральным уравнением для четырехмерных шаровых функций. Поэтому уравнение Шредингера для атома водорода должно преобразовываться по четырехмерной группе вращений.

Четырехмерные шаровые функции имеют вид

$$\psi_{nlm}(\alpha, v, \varphi) = \Pi_l(n, \alpha) Y_l^{(m)}(v, \varphi), \quad (1.17)$$

где $Y_l^{(m)}(v, \varphi)$ — обычная трехмерная шаровая функция, а $\Pi_l(n, \alpha)$ удовлетворяет уравнению

$$\Pi(n, \alpha) = \frac{\sin^l \alpha}{\sqrt{n^2(n^2 - 1) \dots (n^2 - l^2)}} \frac{d^{l+1}(\cos n\alpha)}{d(\cos \alpha)^{l+1}}. \quad (1.18)$$

По четырехмерной группе вращении преобразуются собственные функции не только дискретного, но и непрерывного спектра.

В случае дискретного спектра мы можем рассматривать уравнение (1.4) как уравнение для функций на поверхности гипершара в четырехмерном пространстве Евклида. В этом случае пространство импульсов удовлетворяет геометрии Евклида с положительной постоянной кривизной.

Для непрерывного спектра уравнение (1.4) является уравнением для функций на поверхности двуполого гиперболоида в псевдоевклидовом пространстве. В этом случае уравнение Шредингера распадается на два уравнения: для значений импульсов $0 < \rho < \sqrt{2m\varepsilon}$ и $\sqrt{2m\varepsilon} < \rho < \infty$. Для непрерывного спектра в пространстве импульсов имеет место геометрия Лобачевского с постоянной отрицательной кривизной.

2. Теория Заутера (к § 14, 23)

Соображения, изложенные в конце § 14, были развиты Заутером¹. Матричные операторы уравнения Дирака удовлетворяют соотношению

$$\Gamma_i \Gamma_k + \Gamma_k \Gamma_i = 2\delta_{ik}, \quad (2.1)$$

в остальном же совершенно произвольны. Но соотношениям (2.1) удовлетворяют не только четырехрядные матрицы, но и другие операторы (например, кватернионы, восьмирядные матрицы и т. д.). Поэтому Заутер исследовал вопрос, нельзя ли решить уравнение Дирака независимо от выбора вида этих операторов.

Как указывалось выше (см. § 14), операторы Дирака образуют систему гиперкомплексных чисел с 16 базисными элементами (14.7). Собственные функции уравнения Дирака можно представить в виде линейных комбинаций этих 16 величин. Тогда решение уравнения Дирака сводится к определению коэффициентов этой линейной комбинации.

Из 16 базисных величин (14.7) можно построить ряд гиперкомплексных чисел вида

$$c = f_0 + f_1 \Gamma_1 + f_2 \Gamma_2 + \dots + f_{12} \Gamma_{12} + \dots + f_{123} \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 + \dots + f_{1234} \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \Gamma_4. \quad (2.2)$$

Некоторые из этих чисел обладают обратными, так что имеет место соотношение

$$cc^{-1} = 1 \quad (2.3)$$

Числа, не имеющие обратных, называются «нулевыми делителями». Число c содержит 16 независимых параметров. При умножении на нормальный делитель число независимых параметров уменьшается. Это свойство нормальных делителей называют «способностью приводить числа c ». Число, дающее отношение числа оставшихся параметров к исходному их числу, называется «степенью приведения». Для 16 компонентных чисел (2.2) возможны нормальные делители со степенями приведения $s = 1/2, 1/4, 1/8, 1/16$.

При пользовании волновыми функциями вида (2.2) задача решения уравнения Дирака сводится к задаче о решении 16 линейно-независимых уравнений для определения коэффициентов f_i . Пользуясь свойством приводимости, мы можем уменьшить число коэффициентов в уравнении и тем самым значительно упростить задачу. Наиболее естественно пользоваться четырехкомпонентной функцией, так как эти 4

¹Sauter, Z. f. Phys. 63, 803, 64, 296 (1930).

компоненты можно интерпретировать как связанные с двумя возможными значениями спина и знака лагранжевой функции. Поэтому числа (2.2) надо умножить на нормальный делитель со степенью приведения $s = 1/4$.

Заутер записывает волновую функцию в виде

$$\psi = (f_1 + f_2\Gamma_1 + f_3\Gamma_3 + f_4\Gamma_1\Gamma_3)\gamma \quad (2.4)$$

где γ — нулевой делитель с $s = 1/4$ вида

$$\gamma = (1 + i\Gamma_1\Gamma_2)(1 + \Gamma_4). \quad (2.5)$$

Кроме того, γ является постоянным оператором, т. е., если воспользоваться матрицами Дирака, то

$$\gamma = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Аналогично получаем для (2.4)

$$\psi = \begin{pmatrix} 0 & -if_4 & 0 & 0 \\ 0 & f_1 & 0 & 0 \\ 0 & -if_2 & 0 & 0 \\ 0 & -if_3 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

причем между f_i и компонентами обычной дираковской функции могут быть установлены простые соотношения.

Очень интересны свойства адьюнгированных функций. Функция, адьюнгированная по отношению к (2.4), имеет вид

$$\tilde{\psi} = (1 - i\Gamma_1\Gamma_2)(1 + \Gamma_4)(f_1 + f_2\Gamma_1 + f_3\Gamma_3 + f_4\Gamma_1\Gamma_3). \quad (2.8)$$

Легко показать, что ψ и $\tilde{\psi}$ взаимно ортогональны. Действительно

$$\int \bar{\tilde{\psi}}\Gamma_4\psi \, d\tau = 0. \quad (2.9)$$

С другой стороны, из легко доказываемых соотношений

$$\int \bar{\tilde{\psi}}\Gamma_4\psi \, d\tau = \int \tilde{\tilde{\psi}}\Gamma_4\tilde{\psi} \, d\tau, \quad (2.10)$$

$$\int \bar{\tilde{\psi}}i\Gamma\psi \, d\tau = - \int \tilde{\tilde{\psi}}i\Gamma\tilde{\psi} \, d\tau, \quad (2.11)$$

$$\int \bar{\tilde{\psi}}i\Gamma\Gamma_1\Gamma_{23}\psi \, d\tau = - \int \tilde{\tilde{\psi}}i\Gamma\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3\tilde{\psi} \, d\tau, \quad (2.12)$$

где Γ вектор с компонентами $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ следует, что функции (2.4) и (2.8) описывают два ортогональных состояния, обладающих одинаковой плотностью зарядов и противоположно направленными векторами четырехмерного тока и магнитного момента. Поэтому можно считать, что адьюнгированные функции описывают различные ориентации спина.

Метод Заутера во многих случаях оказывается более общим и более удобным, чем обычный метод решения уравнения Дирака. Рассмотрим, например, поворот координатной системы. Пусть в системе x, y, z уравнение Дирака имеет вид

$$\left\{ \sum_{k=1}^4 \Gamma_k \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} - \frac{e}{c} \Phi_k \right) - \frac{iE_0}{c} \right\} \psi = 0. \quad (2.13)$$

Введем новые координаты

$$x' = \sum_k c_{ik} x_k \quad (2.14)$$

с дополнительным условием

$$\sum c_{ik} c_{ie} = \delta_{ke}, \quad (2.15)$$

тогда (2.13) переходит

$$\left\{ \sum_{k=1}^4 \Gamma'_k \left(\frac{\partial}{\partial x'_k} - \frac{e}{c} \Phi'_k \right) - i \frac{E_0}{c} \right\} \psi = 0, \quad (2.16)$$

где

$$\Gamma'_k = \sum_k c_{ki} \Gamma_i, \quad (2.17)$$

но так как Γ'_k удовлетворяет соотношениям (2.1), то уравнениям (2.13) и (2.16) удовлетворяет функция ψ одной и той же формы.

С точки зрения теории Заутера Γ'_k и Γ_k эквивалентны и поэтому мы имеем только одно уравнение Дирака, инвариантное относительно пространственного вращения. Если же, как обычно, Γ_k и ψ заданы в виде матриц, то при повороте координат меняется либо форма Γ , либо форма ψ и поэтому матричный метод значительно менее универсален.

Другим примером простоты метода Заутера является переход от уравнения Дирака к уравнению Паули.

Запишем уравнение Дирака в виде

$$\left\{ -ic(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}, \mathfrak{G}) + (E - V)\Gamma_4 - E_0 \right\} = 0 \quad (2.18)$$

и положим

$$\psi = (1 + \Gamma_4)\psi_1 + (1 - \Gamma_4)\psi_2, \quad (2.19)$$

где ψ_1, ψ_2 не содержат Γ_4 . Тогда, подставляя в (1.18), получим

$$\begin{aligned} (1 + \Gamma_4) \left[-ic(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}, \mathfrak{G})\psi_2 + (E - V - E_0)\psi_1 \right] + \\ + (1 - \Gamma_4) \left[-ic(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}, \mathfrak{G})\psi_1 - (E - V + E_0)\psi_2 \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.20)$$

Умножая на нулевые делители

$$\frac{1}{2}(1 + \Gamma_4); \quad \frac{1}{2}(1 - \Gamma_4), \quad (2.21)$$

получаем два уравнения

$$-ic \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}, \mathfrak{G} \right) \psi_2 + (E - V - E_0)\psi_1 = 0 \quad (2.22)$$

$$-ic \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}, \mathfrak{G} \right) \psi_1 - (E - V + E_0)\psi_2 = 0. \quad (2.23)$$

Как легко видеть, в нерелятивистском случае $E - E_0 = w \ll E_0$ и $\psi_1 \gg \psi_2$. Тогда, исключая ψ_2 из уравнения (2.22), (2.23), получаем

$$-c^2 \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}, \mathfrak{G} \right)^2 \psi + (w - v)(2E_0 - V - v)\psi = 0. \quad (2.24)$$

После небольших преобразований, полагая для сокращения

$$-i\mathfrak{G}\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3 = \mathfrak{s}, \quad (2.25)$$

получаем

$$-c^2 \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A} \right)^2 \psi + \frac{e\hbar}{2\pi}(\mathfrak{H}\mathfrak{s})\psi = v\psi. \quad (2.26)$$

Легко убедиться, что операторы (2.25) удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\sigma_i^2 = 1 \quad \sigma_y\sigma_z + \sigma_z\sigma_y = i\sigma_x, \quad (2.27)$$

имеющим место для матриц Паули. Поэтому уравнение (2.26) является ничем иным, как уравнением Паули. Из доказательства следует, что инвариантность относительно преобразования Лоренца, доказанная для уравнения Дирака в § 23, не имеет места для уравнения (2.26), но инвариантность относительно пространства вращения сохраняется.

Действительно, введенный в (2.25) оператор

$$\mathfrak{s} = -i(\Gamma_2\Gamma_3, \Gamma_3\Gamma_1, \Gamma_1\Gamma_2) \quad (2.28)$$

преобразуется при вращении как аксиальный вектор, т. е. так же, как и член уравнения, содержащий H . Поэтому вышедоказанная инвариантность уравнения Дирака относительно пространственного вращения имеет место и для уравнения Паули.

С помощью метода Заутера можно легко решить и задачу о движении электрона в центральном силовом поле. Мы даем здесь решение, несколько отличающееся от предложенного Заутером¹.

Уравнение Дирака в силовом поле с центральной симметрией имеет вид

$$\left[-\sum_{k=1}^4 \Gamma_k \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{E - V(r)}{\text{Пе}} \Gamma_4 - \frac{E_0}{\hbar c} \right] \psi = 0. \quad (2.29)$$

Найдем операторы, коммутирующие с функцией Гамильтона нашей задачи и между собою. Введем систему полярных координат. Тогда искомые операторы имеют вид

$$M_z = \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{1}{2} \Gamma_1 \Gamma_2, \quad (2.30)$$

$$P = [1 - ([\mathbf{r}\nabla] \mathfrak{G}) \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3] \Gamma_4. \quad (2.31)$$

Физический смысл второго оператора определяется его связью с оператором M

$$M = [\mathbf{r}\nabla] + \frac{1}{2} \mathfrak{G} \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3, \quad (2.32)$$

представляющим собою сумму орбитального и спинного моментов. А именно:

$$P^2 = -M^2 + \frac{1}{4}. \quad (2.33)$$

¹Sauter, Z.f.Phys., 97, 777 (1935).

Вместо оператора M_z будем, как это обычно делается, рассматривать оператор M_z^2 .

Будем искать решение, удовлетворяющее одновременно уравнению (2.29) и уравнениям

$$M_z^2 \psi = -M^2 \psi, \quad (2.34)$$

$$P\psi = \left(j + \frac{1}{2}\right) \psi. \quad (2.35)$$

Минус в (2.34) вводится потому, что оператор M_z содержит i , в то время как оператор P действителен.

Уравнение (2.34) с помощью (2.30) можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{1}{2} \Gamma_1 \Gamma_2\right)^2 \psi = -M^2 \psi, \quad (2.36)$$

откуда

$$\left[\frac{\partial}{\partial \varphi} + \left(M + \frac{1}{2}\right) \Gamma_1 \Gamma_2\right] \left[\frac{\partial}{\partial \varphi} - \left(M - \frac{1}{2}\right) \Gamma_1 \Gamma_2\right] \psi = 0. \quad (2.37)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\psi = e^{\Gamma_1 \Gamma_2 c_1 (M - 1/2) \varphi} + e^{-\Gamma_2 c_2 (M + 1/2) \varphi}, \quad (2.38)$$

где c_1, c_2 — постоянные интегрирования. Так как $\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \Gamma_4 = 1$, то $\Gamma_1 \Gamma_2$ играет роль мнимой единицы (см. далее).

Из уравнения (2.35) с помощью (2.31) получаем

$$[1 - ([\mathbf{r}\nabla]\mathfrak{G})\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3]\Gamma_4\psi = \left(j + \frac{1}{2}\right) \psi. \quad (2.39)$$

Пользуясь свойствами приводимости, мы можем получить два независимых решения

$$\psi_1 = \varphi_1(1 + \Gamma_4); \quad (2.40)$$

$$\psi_2 = \varphi_2(1 - \Gamma_4). \quad (2.41)$$

Это обстоятельство обуславливает вырождение решений уравнения Дирака.

Уравнение (2.36) можно записать в виде

$$\pm[1 - ([\mathbf{r}\nabla]\mathfrak{G})\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3]\varphi_{1,2} = \left(j + \frac{1}{2}\right) \varphi_{1,2}. \quad (2.42)$$

Из уравнения (2.31), после небольшого преобразования, получаем

$$\left\{ [\mathbf{r}\nabla]^2 \pm \left(j + \frac{1}{2} \right) \left[\pm \left(j + \frac{1}{2} \right) + 1 \right] \right\} \varphi_{1,2} = 0. \quad (2.43)$$

Это уравнение уже не содержит операторов Дирака и может быть приведено к виду

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \varphi_{1,2}}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \varphi_{1,2}}{\partial \varphi} \pm \\ & \pm \left(j + \frac{1}{2} \right) \left[\pm \left(j + \frac{1}{2} \right) + 1 \right] \varphi_{1,2} = 0, \end{aligned} \quad (2.44)$$

т. е. к обычному уравнению для шаровых функций.

Но функции $\varphi_{1,2}$ должны одновременно быть и собственными функциями уравнения (2.37) и, следовательно, должны иметь форму (2.38).

Поэтому c_1 и c_2 в уравнении (2.38) мы запишем в виде

$$c_1 = P_{\pm(j+\frac{1}{2})}^{M-\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) c'_1; \quad c_2 = P_{\pm(j+\frac{1}{2})}^{M+\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) c'_2. \quad (2.45)$$

Подставляя (2.42), получаем

$$\begin{aligned} & \left\{ ([\mathbf{r}\nabla]\mathfrak{G})\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3 + \left[\pm \left(j + \frac{1}{2} \right) + 1 \right] \right\} \times \\ & \times \left\{ P_{+(j\pm\frac{1}{2})}^{M-\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) e^{\Gamma_1\Gamma_2(M-\frac{1}{2})\varphi} c'_1 + P_{\pm(j+\frac{1}{2})}^{M-\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) e^{-\Gamma_1\Gamma_2(M+\frac{1}{2})\varphi} c'_2 \right\}. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Выполняя дифференцирование после ряда преобразований, находим

$$c'_1 = \left[\mp \left(j + \frac{1}{2} \right) - M + \frac{1}{2} \right] g_1; \quad c'_2 = \Gamma_1\Gamma_3 g_2. \quad (2.47)$$

Таким образом, волновые функции (2.40) имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_1 = & \left[P_{-(j+\frac{1}{2})}^{M-\frac{1}{2}} (\cos \vartheta) e^{\Gamma_1 \Gamma_2 (M-\frac{1}{2}) \varphi} + \right. \\ & \left. + \Gamma_1 \Gamma_2 P_{-(j+\frac{1}{2})}^{M+\frac{1}{2}} (\cos \vartheta) e^{-\Gamma_1 \Gamma_2 (M+\frac{1}{2}) \varphi} \right] g_1 (1 + \Gamma_4), \end{aligned} \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned} \psi_2 = & \left[P_{(j+\frac{1}{2})}^{M-\frac{1}{2}} (\cos \vartheta) e^{\Gamma_1 \Gamma_2 (M-\frac{1}{2}) \varphi} + \right. \\ & \left. + \Gamma_1 \Gamma_3 P_{(j+\frac{1}{2})}^{M+\frac{1}{2}} (\cos \vartheta) e^{-\Gamma_1 \Gamma_2 (M+\frac{1}{2}) \varphi} \right] g_2 (1 + \Gamma_4). \end{aligned} \quad (2.49)$$

Для определения g_1, g_2 воспользуемся непосредственно уравнением (2.29).

Подставляя (2.48) и (2.49) в уравнение (2.29), получаем

$$\begin{aligned} \left\{ -(\mathbf{g}\nabla) + \frac{E-V}{\hbar c} \Gamma_4 - \frac{E_0}{\hbar c} \right\} \psi_{12} = & -(\mathbf{g}\nabla) \psi_{12} + \\ & + \left(\frac{E-V}{\hbar c} \Gamma_4 - \frac{E_0}{\hbar c} \right) \psi_{12}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Выполняя дифференцирование по угловым координатам, находим

$$-(\mathbf{g}\nabla) \psi_{12} = f_{12} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1 \mp \left(j + \frac{1}{2} \right)}{\eta} \right) \Gamma_3 g_{1,2}, \quad (2.51)$$

где $f_{1,2}$ обозначает зависящую от углов часть выражений (2.48), (2.49).

Подстановка в (2.50) дает

$$\begin{aligned} & -(\mathbf{g}\nabla) \psi_{1,2} + \left(\frac{E-V}{\hbar c} \Gamma_4 - \frac{E_0}{\hbar c} \right) \psi_{12} = \\ & = f_{1,2} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1 \pm \left(j + \frac{1}{2} \right)}{r} \right) \Gamma_3 g_{1,2} + \left(\pm \frac{E-V}{\hbar c} - \frac{E_0}{\hbar c} \right) f_{1,2} g_{1,2}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Из уравнения (2.52) получаем уравнение для $g_{1,2}$

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1 \pm \left(j + \frac{1}{2} \right)}{r} \right) \Gamma_3 g_{1,2} + \left(\pm \frac{E-V}{\hbar c} - \frac{E_0}{\hbar c} \right) g_{1,2} = 0. \quad (2.53)$$

Положив

$$f = -g, \quad g = \Gamma_3 g_2, \quad (2.54)$$

получим уравнения

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1 - \left(j + \frac{1}{2}\right)}{r} \right) f + \frac{1}{\hbar c} (E - V - E_0) g &= 0, \\ \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1 + \left(j + \frac{1}{2}\right)}{r} \right) g + \frac{1}{\hbar c} (-E + V + E_0) f &= 0. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Эти уравнения тождественны с обычными уравнениями для радиальной части функции Дирака (см. § 24).

Пользуясь (2.48) и (2.49), получаем решение уравнения Дирака в форме

$$\begin{aligned} \psi_1 = \left[P_{-(j+\frac{1}{2})}^{M-\frac{1}{2}} (\cos \vartheta) e_{(j+M)}^{\Gamma_1 \Gamma_2 (M-\frac{1}{2}) \varphi} - \right. \\ \left. - \Gamma_1 \Gamma_3 P_{-(j+\frac{1}{2})}^{M+\frac{1}{2}} (\cos \vartheta) e^{-\Gamma_1 \Gamma_2 (M+\frac{1}{2}) \varphi} \right] f (1 + \Gamma_4) \gamma \end{aligned} \quad (2.56)$$

$$\begin{aligned} \psi_2 = \left[P_{(j+\frac{1}{2})}^{M-\frac{1}{2}} (\cos \vartheta) e_{(j-M+\frac{1}{2})}^{\Gamma_1 \Gamma_2 (M-\frac{1}{2}) \varphi} + \right. \\ \left. + \Gamma_1 \Gamma_3 P_{(j+\frac{1}{2})}^{M+\frac{1}{2}} e^{-\Gamma_1 \Gamma_2 (M+\frac{1}{2}) \varphi} \right] \Gamma_3 g (1 + \Gamma_4) \gamma, \end{aligned} \quad (2.57)$$

где γ произвольный постоянный множитель.

Из линейной комбинации (2.56) и (2.57) можно построить два вышеописанные взаимно-ортогональные конъюгированные решения, связанные со спиновым вырождением.

Появление «мнимой единицы» $\Gamma_1 \Gamma_2$ в экспоненциальных выражениях связано с тем, что φ обозначает вращение 1 – 2. Γ_3 показывает, что за ось полярной системы координат берется ось z .

Существование «мнимой единицы» матричного оператора в экспоненциале на первый взгляд очень странно, но, разлагая экспоненциальное выражение в ряд и группируя члены, мы легко получаем

$$e^{\Gamma_1 \Gamma_2 (M+\frac{1}{2}) \varphi} = \cos \left(M + \frac{1}{2} \right) \varphi + \Gamma_1 \Gamma_2 \sin \left(M + \frac{1}{2} \right) \varphi. \quad (2.58)$$

Это выражение можно получить и с помощью формулы Лагранжа Сильвестера¹.

Теория Заутера может быть обобщена, если вместо базисных чисел (14.7) воспользоваться системой с n базисными элементами, удовлетворяющими соотношению (2.1). Тогда вместо (2.2) мы будем иметь числа более общего вида

$$c_n = f_0 + \sum_i f_i \Gamma_i + \sum_{i \neq k} f_{ik} \Gamma_i \Gamma_k + \dots + f_{12\dots n} \Gamma_1 \Gamma_2 \dots \Gamma_n, \quad (2.59)$$

где $f_0, f_i \dots$ обычные комплексные числа. Число основных элементов (произведений Γ_i) равно 2^n , так как оно равно сумме всех комбинаций из n элементов по ν , где ν меняется от 0 до n

$$\sum_{\nu=0}^n c_n^\nu = 2^n \quad (2.60)$$

Числа C_n образуют группу, так как они удовлетворяют условиям (8.1)–(8.4). От обычных комплексных чисел C_n отличаются некоммутативностью умножения и существованием нулевых делителей с различной степенью приведения. Можно легко доказать, что C_n изоморфны с кольцом n -рядных матриц.

Из § 14 следует, что основным свойством матричного кольца является его ранг R . Поэтому числа C_n можно характеризовать с помощью изоморфных с ними матриц. Тогда все числа C_n разбиваются на $(2^n + 1)$ классов с рангами $0, 1, \dots, 2n$. Но такое представление не однозначно, так как одно и то же число в различных C_n имеет различный ранг. Поэтому различные числа из группы C_n значительно удобнее характеризовать с помощью степени приведения s . Можно легко показать, что

$$S = \frac{R}{s^n}. \quad (2.61)$$

и не зависит от того, к какой группе принадлежит рассматриваемое число. Числа с $s = 1$ всегда имеют обратные. Числа $s < 1$ являются нулевыми делителями. При таком определении мы тоже получаем $(2^n + 1)$ классов, а именно нулевое число ($s = 0$), числа с обратными ($s = 1$) и нулевые делители ($s = \frac{1}{2^n}, \frac{2}{2^n}, \frac{2^{n-1}}{2^n}$).

¹См.: Лаппо–Данилевский. Теория функций от матриц и системы линейных дифференциальных уравнений, § 4, ОНТИ, Ленинград, 1934.

C_0 является полем комплексных чисел и содержит только два класса ($s = 0, s = 1$); C_2 является полем кватернионов и содержит три класса ($s = 0, \frac{1}{2}, 1$). C_4 поле чисел Дирака с числом классов пять ($s = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 1$).

Пользуясь методами § 9, можно показать, что числа C_{2n} неприводимы, тогда как числа C_{2n+1} приводимы и распадаются на две взаимно-ортогональные части вида C_{2n} .

Обобщение метода Заутера удобно для случая многих частиц. Например, в уравнении Брейта для двух электронов (см. дополнение 4) мы имеем 8 матричных операторов, из которых 4 действуют на координаты первого, а 4 на координаты второго электрона. Так как эти операторы удовлетворяют соотношению (2.1), то поле чисел уравнения Брейта будет C_8 и изоморфно с кольцом 16-рядных матриц. Числа группы C_8 распадаются на 17 классов. В общем случае C_8 содержит 64 независимых параметра. Умножая на нулевой делитель со степенью приведения $\frac{1}{4}$, мы получим класс 16 параметровых чисел, среди которых находятся собственные функции уравнения Брейта.

3. Спинорный анализ (к § 20)

В § 20 кратко описаны свойства нового класса математических величин спиноров или «полувекторов». Исследования Ван-дер-Вардена¹ Уленбека и Лапорта² и других показали, что тензоры и векторы являются величинами производными, которые можно свести к спинорам. Согласно § 20, мы называем спинорами векторы (a_1, a_2) в двухмерном комплексном пространстве, преобразующиеся по формулам

$$\begin{aligned} a'_1 &= \alpha_{11}a_1 + \alpha_{12}a_2 \\ a'_2 &= \alpha_{21}a_1 + \alpha_{22}a_2 \end{aligned} \quad (3.1)$$

и

$$\begin{aligned} \bar{a}'_1 &= \bar{\alpha}_{11}\bar{a}_1 + \bar{\alpha}_{12}\bar{a}_2 \\ \bar{a}'_2 &= \bar{\alpha}_{21}\bar{a}_1 + \bar{\alpha}_{22}\bar{a}_2. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Детерминант этого преобразования равен единице

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{vmatrix} = 1. \quad (3.3)$$

¹B. L. Wan-der-Waerden, Göt. Nachr. 100 (1929).

²Uhlenbeck and Lapport, Phys. Rev. 37, 1380 (1931).

Спинор можно рассматривать как тензор половинного ранга. Обрато, вектор является спинором второго ранга, преобразующимся как произведение двух спиноров. Преобразования (3.1) и (3.2) образуют группу с 6 действительными параметрами, из которых можно образовать три линейно-независимых комплексных параметра. Эта группа является ничем иным, как специально линейной группой C_2' , рассмотренной в § 16.

Из произведений и компонент спиноров можно получить компоненты спиноров высших рангов, эквивалентных векторам и тензорам. Площадь параллелограмма, образованного двумя спинорами a и b , равна

$$a_1 b_2 - a_2 b_1. \quad (3.4)$$

Эта площадь инвариантна относительно преобразований (3.1), (3.2). Пользуясь инвариантной билинейной формой (3.4), мы можем ввести контравариантные спиноры $a^k b^i$. Между компонентами ко- и контравариантных спиноров имеют место соотношения

$$\begin{aligned} a^1 &= a_2 & b^{\dot{1}} &= b_2 \\ a^2 &= -a_1 & b^{\dot{2}} &= -b_1, \end{aligned} \quad (3.5)$$

которые можно записать в виде

$$a^k = e^{k\lambda} a_\lambda, \quad (3.6)$$

где

$$e^{k\lambda} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

(греческие буквы играют роль индексов суммирования).

В спинорной алгебре мы имеем только две операции: умножение и свертывание. Абсолютное значение спиноров нечетного ранга равно нулю

$$a_\lambda a^\lambda = 0. \quad (3.8)$$

Кроме того,

$$a_{ret} = a_{ert} = a_{ert} \quad (3.9)$$

Спиноры второго ранга связаны простыми соотношениями с компонентами мирового вектора

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2}(a_{21} - a_{1r}) &= A^1 = A_1 \\ \frac{1}{2i}(a_{r1} - a_{i2}) &= A^2 = A_2 \\ \frac{1}{2}(a_{i1} - a_{22}) &= A^3 = A_3 \\ \frac{1}{2}(a_{i1} - a_{22}) &= A^4 = -A_4 \end{aligned} \right\}. \quad (3.10)$$

Аналогично можно установить простые соотношения между мировым тензором и спинором четвертого ранга с двумя штрихованными индексами.

Спинор четного ранга можно разложить на четную и нечетную части

$$a_{ke} = \frac{1}{2}(a_{ke} + a_{ek}) + \frac{1}{2}(a_{ke} - a_{ek}) = \sigma_{ke} + \alpha_{ke}. \quad (3.11)$$

С помощью спиноров можно построить ряд дифференциальных операторов, инвариантных при бинарных преобразованиях. Так, например, компонентам четырехмерного градиента соответствуют операторы

$$\left. \begin{aligned} \partial_1^1 &= \partial_{21} = \frac{\partial}{\partial x^1} + i \frac{\partial}{\partial x^2} \\ -\partial_2^2 &= \partial_{i2} = \frac{\partial}{\partial x^1} - i \frac{\partial}{\partial x^2} \\ -\partial_1^2 &= \partial_{i1} = \frac{\partial}{\partial x^3} - \frac{\partial}{\partial x^4} \\ -\partial_2^1 &= \partial_{22} = \frac{\partial}{\partial x^3} + \frac{\partial}{\partial x^4}. \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

Четырехмерному оператору Лапласа соответствует спинорный оператор

$$\frac{1}{2} \partial_{\lambda\dot{\mu}} \partial^{\lambda\dot{\mu}} \quad (3.13)$$

и т. д.

Рассмотрим некоторые физические применения спинорного анализа.

Как известно, уравнение Максвелла можно представить в тензорной форме

$$\frac{\partial F^{ik}}{\partial x^i} = S^\lambda; \quad \frac{\partial F_{ik}}{\partial x^c} + \frac{\partial F_{kc}}{\partial x^i} + \frac{\partial F_{ci}}{\partial x^k} = 0, \quad (3.14)$$

где F^{ik} — антисимметричный, контравариантный тензор второго ранга

$$F^{ik} = \begin{pmatrix} 0 & E_x & E_y & E_z \\ -E_x & 0 & -H_z & H_y \\ -E_y & H_z & 0 & -H_x \\ -E_z & -H_y & H_x & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

F_{ik} — соответствующий ковариантный тензор

$$F_{ik} = \begin{pmatrix} 0 & -E_x & -E_y & -E_z \\ E_x & 0 & -H_z & H_y \\ E_y & H_z & 0 & -H_x \\ E_z & -H_y & H_x & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.16)$$

а S — четырехкомпонентная величина

$$S = S \left(\frac{\rho v_x}{c}, \frac{\rho v_y}{c}, \frac{\rho v_z}{c}, \rho \right), \quad (3.17)$$

удовлетворяющая уравнению непрерывности

$$\frac{\partial \rho^\lambda}{\partial x^\lambda} = 0. \quad (3.18)$$

Решения системы уравнений (3.14) имеют вид

$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x^k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^i}, \quad (3.19)$$

где φ_i — четырехмерный потенциал системы.

Но так как четырехкомпонентной величине s^λ соответствует спинор второго ранга s_{ml} , а дифференциальные операторы в спинорной форме определяются выражениями (3.12), (3.13), то уравнение (3.14) можно записать в спинорной форме

$$\begin{aligned} \partial \lambda \dot{\sigma} f_\mu^\dot{\sigma} + \partial \dot{\mu} \sigma f_\lambda^\sigma &= 2s \dot{\lambda} \mu, \\ \partial \lambda \dot{\sigma} f_\mu^\dot{\sigma} - \partial \dot{\mu} \sigma f_\lambda^\sigma &= 0, \end{aligned} \quad (3.20)$$

где f определяется уравнением

$$f\lambda_\mu = \frac{1}{2} [\partial_{\lambda\dot{\sigma}}\varphi_\mu^{\dot{\sigma}} + \partial_{\mu\dot{\sigma}}\varphi_\lambda^{\dot{\sigma}}]. \quad (3.21)$$

Таким образом мы записали уравнение Максвелла в спинорной форме. Это преобразование было дано Уленбеком и Лапортом и показало, что спиноры не являются величинами, связанными исключительно с квантово-механическими задачами, но применимы и к задачам классической физики.

В § 23 уже указывалось, что уравнение Дирака (23.7) легко можно записать в спинорной форме (23.8), в которой особенно наглядно выступает инвариантность уравнения Дирака относительно преобразования Лоренца.

Отметим еще, что, исходя из спинорной формы уравнения Дирака, можно доказать его инвариантность относительно отражения.

Очень важной областью применения спиноров является теория валентности.

Рассмотрим атомы A , B и т. д. Если обозначить число валентных электронов каждого атома (т. е. электронов с параллельными спинами) через n_a , n_b и т. д., то рассматриваемые атомы обладают спиновыми моментами

$$S_A = \frac{n_a}{2}; S_B = \frac{n_b}{2}. \quad (3.22)$$

Взаимодействие между атомами сводится к исследованию взаимодействия между «чисто валентными состояниями». Если A_1 , A_2 спиновые компоненты электрона в атоме A , а B_1 , B_2 компоненты спина электрона в атоме B , то два взаимно насыщенные спина (электронная пара) описываются спиновой функцией

$$[AB] = A_1 B_2 - A_2 B_1, \quad (3.23)$$

инвариантной относительно бинарного преобразования в спиновом пространстве. Графически эта функция изображается «валентной черточкой», проведенной от A к B .

Функция, описывающая взаимодействие всей системы атомов в целом, будет полиномом из компонент спиноров, инвариантным при бинарных преобразованиях. Можно доказать, что этот полином является произведением функций (3.23) вида

$$\varphi = [AB]^{P_{ab}} [AC]^{P_{ac}} [BC]^{P_{bc}} \dots, \quad (3.24)$$

где P_{ab}, P_{ac} — числа валентных штрихов, проведенных между соответствующими атомами. Числа P_{ab}, P_{ac} подчиняются соотношениям

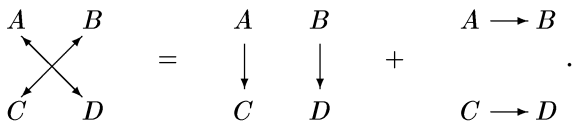
$$\left. \begin{aligned} P_{ab} + P_{ac} + P_{ad} + \dots &= n_a \\ P_{ba} + P_{bc} + P_{bd} + \dots &= n_b \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots & \end{aligned} \right\}. \quad (3.25)$$

Полученные таким образом функции не будут линейно-независимыми, так как они связаны соотношениями вида

$$[AB][CD] + [AC][DB] + [AD][BC] = 0. \quad (3.26)$$

Поэтому для исследования взаимодействия между атомами необходимо находить линейно-независимые спининварианты.

Их можно найти простым геометрическим методом. Расположим по кругу точки $A, B, C \dots$ и проведем все валентные штрихи, соответствующие формуле (3.24). Линейно-независимые инварианты будут соответствовать непересекающимся линиям. Пересекающиеся линии могут быть разложены на непересекающиеся с помощью формулы (3.26). Действительно, изображая эту формулу графически, получим



Дальнейшие сведения по спинорному анализу и его применениям читатель найдет в монографии Ю. Б. Румера «Спинорный анализ», ОНТИ, 1936.

4. Уровни с отрицательной энергией (к § 23)

В конце § 23 указывается, как на один из недостатков теории Дирака, на то, что она допускает состояние с отрицательной энергией. За 5 лет, прошедших с момента написания этой книги, положение вещей изменилось, и в настоящее время существование отрицательных уровней энергии считается одним из важнейших достижений теории Дирака.

Релятивистское выражение для энергии в отсутствии внешнего поля, из которого получается и релятивистское выражение Шредингера, и уравнение Дирака имеет вид

$$W = c\sqrt{m^2c^2 + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}, \quad (4.1)$$

но перед корнем возможен не только обычно употребляемый положительный, но и отрицательный знак. А это и приводит к тому, что наряду с положительными значениями энергии возникают и отрицательные. Из 4 компонент функции Дирака две описывают состояние с положительной, а две с отрицательной энергией.

На первый взгляд кажется, что такое же затруднение имеет место и в классической механике. В действительности это не так. В самом деле, формула (4.1) допускает положительные значения энергии от mc^2 до бесконечности и отрицательные от $-mc^2$ до минус бесконечности. Между mc^2 и $-mc^2$ находится запрещенный интервал энергии величины $2mc^2$. В классической теории все величины меняются непрерывно и поэтому переход через запрещенную зону невозможен.

В квантовой механике такие скачкообразные переходы возможны и поэтому принципиально нет никаких оснований ограничиваться только положительными значениями энергии. Более того, можно легко показать, что если ограничиться только положительными значениями энергии, то функция Дирака не удовлетворяет условиям § 2, т. е. не образует замкнутой системы функций. Для достижения замкнутости необходимо наряду с положительными значениями энергии внести также и отрицательные.

Частица, обладающая отрицательной энергией, ведет себя весьма странно. Так, например, в силовом поле она движется в направлении, противоположном направлению действия силы, при уменьшении энергии ее скорость увеличивается и т. д.

Для того чтобы выйти из этого затруднения, Дирак предположил, что все состояния с отрицательной энергией, как обладающие минимумом свободной энергии, заняты электронами. При этом, в противоположность не полностью занятым состояниям с положительной энергией, эти состояния не наблюдаемы. Если под влиянием каких-либо внешних воздействий электрон переходит из состояния с отрицательной энергией в состояние с положительной энергией, то в заполненном пространстве уровней с отрицательной энергией образуется «дырка». Эта дырка уже наблюдаема и ведет себя так, как вел бы себя электрон с положительным зарядом. Такая дырка получила название позитрона. Существование позитронов было экспериментально доказано Андерсоном в 1932 г.

Благодаря тому, что отсутствию электрона с отрицательной энергией соответствует положительная энергия, позитрон ведет себя как реальная частица, но, в отличие от обычных частиц, он обладает весьма коротким периодом существования. Действительно, электрон с положительной энергией может упасть в дырку с испусканием излучения, но при этом и электрон и позитрон перестают быть наблюдаемы — «аннигилируются».

Таким образом, существование отрицательных уровней энергии дало возможность объяснить целый ряд явлений, как то: существование и аннигиляцию позитронов, образование электронных пар и т. д.

Но, с другой стороны, представление о заполненных электронами отрицательных уровнях приводит к новым затруднениям. Если считать, что их движение совершенно свободно, то число возможных значений скорости электрона трижды бесконечно. Соответственно трижды бесконечно и число электронов в единице объема, но это в свою очередь должно приводить к существованию бесконечно большого поля.

Существование уровней с отрицательной энергией дает возможность разрешить одну фундаментальную трудность теории Дирака, а именно: оператор скорости электрона в теории Дирака имеет вид

$$\mathfrak{V} = c\mathfrak{G}, \quad (4.2)$$

где \mathfrak{G} — вектор с компонентами $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$. Компоненты этого оператора, описывающие составляющие скорости электрона, обладают характеристическими значениями $\pm c$ в то время, как в действительности для электрона возможны любые значения скорости в интервале от $+c$ до $-c$. Кроме того, в теории Дирака не существует обычного соответствия между операторами энергии и импульса, и эти величины выражены совершенно различными операторами.

Как показал Шредингер¹, эти особенности оператора скорости связаны существованием состояний с отрицательной энергией и обуславливаются биением волн с положительной и отрицательной энергией. Скорость электрона может быть разложена на две части: на «макроскорость», связанную обычным образом с оператором импульса, и на колебательную часть — «микроскорость», возникающую вследствие биений и поэтому обладающую частотой $\frac{2w}{h}$, равной разности частот волн с положительной и отрицательной энергией. Благодаря этому «мерцательному движению» электрона в теории Дирака уже не имеет места теорема Эренфеста о том, что центр тяжести вероятности движется по классическим законам, так как движение центра тяжести является наложением двух движений: макродвижения, удовлетворяющего теореме Эренфеста, и мерцательного движения.

Дальнейшие подробности по вопросу об отрицательной энергии читатель найдет в учебниках по квантовой механике, в особенности в книге проф. Я. И. Френкеля «Волновая механика», т. II, § 31, 32, 35. Теория образования электронных пар изложена в книге: Мотт и Мессис, «Теория атомных столкновений», гл. XV.

¹Schroedinger, Annals de l'Institut Henri Poincaré 2, 269 (1931). Berl. Ber. (1931).

5. Уравнение Брейта (к § 23)

Задача многих тел в теории Дирака до сих пор принципиально не решена. Основным затруднением здесь является то, что для каждой частицы приходится вводить свое собственное время, не зависящее от времен всех остальных частиц. Очевидно, что решение этого вопроса нам даст только еще несозданная релятивистская квантовая механика. Тем не менее уже и сейчас имеются более или менее плодотворные попытки приближенного решения задачи многих тел.

Одной из таких попыток является квантовая электродинамика. В основу этой теории положена идея, что каждая частица взаимодействует только с окружающим ее электромагнитным полем, являющимся передатчиком взаимодействия от одной частицы к другой. При этом поле, конечно, квантовано, а это в свою очередь приводит к квантованию числа частиц. Тогда волновая функция системы будет зависеть не только от координат и времен всех частиц, но и от переменных, относящихся ко всему (практически бесконечному) числу квантов поля. Оператором, действующим на переменные, относящиеся к квантам, будут скалярный и векторный потенциалы. Поэтому оператором будет и напряжение электромагнитного поля.

В квантовой электродинамике световые кванты делятся на два типа — поперечные кванты, являющиеся обычными световыми квантами, и продольные световые кванты, передающие электростатическое взаимодействие.

На основании этих общих соображений Брейт дал приближенное релятивистское уравнение для двухэлектронной системы. Это уравнение имеет вид

$$\left\{ E + e\varphi(r_1) + e\varphi(r_2) + (\Gamma_4^1 + \Gamma_4^2)E_0 + (\mathfrak{G}_1 - i\hbar c \operatorname{grad}_1 + e\mathfrak{A}(r_1)) + (\mathfrak{G}_2 - i\hbar c \operatorname{grad}_2 + e\mathfrak{A}(r_2)) + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{12}} \frac{[(\mathfrak{G}_1 \mathfrak{G}_2) + (\mathfrak{G}_1 \mathbf{r}_{12})(\mathfrak{G}_2 \mathbf{r}_{12})]}{r_{12}^2} \right\} \psi = 0. \quad (5.1)$$

Волновая функция ψ обладает уже не одним, а двумя индексами и соответственно этому имеет не 4, а 16 составляющих. Матричные операторы $\mathfrak{G}_1, \Gamma_4^1$ действуют на первый, а операторы $\mathfrak{G}_2, \Gamma_4^2$ на второй значок функции ψ_{ik} . В уравнении Брейта члены в первых двух строках соответствуют в уравнении Дирака для каждого электрона в отдельности. Член $\frac{e^2}{r_{12}}$ дает электростатическое взаимодействие электронов, тогда как член в скобках — релятивистская поправка. Брейт

показал, что наилучшие результаты получаются, если сначала решать уравнение (5.1) без релятивистской поправки, а потом вводить ее как «возмущение».

Как указывалось выше (§ 23), в случае положительных значений энергии одна пара собственных функций уравнения Дирака значительно меньше другой и поэтому ею можно пренебречь. В случае уравнения Брейта мы можем совершенно аналогично разделить компоненты собственной функции. Для положительных значений энергии 4 компоненты из 16 превосходят другие по величине. Поэтому из (5.1) можно исключить малые компоненты, тогда мы получаем уравнение двухэлектронной задачи в виде

$$\begin{aligned}
 E\psi = & \left\{ -eV + \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) - \frac{1}{8m^3c^2}(p_1^4 + p_2^4) - \frac{e^2}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r_{12}}(\mathfrak{p}_1\mathfrak{p}_2) \right) + \right. \\
 & + \frac{1}{r_{12}^3} \sum_{i,k=1}^3 (x_{i1} - x_{i2})(x_{k1} - x_{k2})p_{i1}p_{k2} + \frac{\mu}{mc} [(\mathfrak{G}_1\mathfrak{p}_1) + \frac{2e}{r_{12}}[\mathfrak{r}_{12}\mathfrak{p}_2], \vec{\sigma}_1) + \\
 & + ((\mathfrak{G}_2\mathfrak{p}_2) + \frac{2e}{r_{12}}[\mathfrak{r}_{21}\mathfrak{p}_1], \vec{\sigma}_2) - \frac{i\mu}{2mc} ((\mathfrak{G}_1\mathfrak{p}_1) + (\mathfrak{G}_2\mathfrak{p}_2)) + \\
 & + \frac{4\mu^2(\vec{\sigma}_1\vec{\sigma}_2)r_{12}^2 - 3(\vec{\sigma}_1\mathfrak{r}_{12})(\vec{\sigma}_2\mathfrak{r}_{12})}{r_{12}^5} + 2\mu ((\mathfrak{H}_1\vec{\sigma}_1) + (\mathfrak{H}_2\vec{\sigma}_2)) + \\
 & \left. + \frac{e}{mc} ((\mathfrak{A}_1\mathfrak{p}_1) + (\mathfrak{A}_2\mathfrak{p}_2)) + \frac{e}{2mc^2} (\dot{A}_1^2 + A_2^2) \right\} \psi,
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

где

$$V = \frac{Ze}{r_1} + \frac{Ze}{r_2} - \frac{e}{r_{12}} - \varphi(r_1) - \varphi(r_2). \tag{5.3}$$

Первые два члена дают обычное нерелятивистское выражение для энергии. Третий член описывает изменение массы электронов со скоростью. Четвертый член — поправка на запаздывающее взаимодействие электронов. Пятый и шестой члены дают взаимодействие между спином и орбитальным моментом электронов. Седьмой член описывает спин. Восьмой — взаимодействие спинов. Последние же три члена дают взаимодействие с внешним магнитным полем.

Применим уравнение Брейта к вычислению тонкой структуры спектра атома гелия.

Для этого мы воспользуемся уравнением (5.2) при условии отсут-

ствия внешнего поля $\varphi = \mathfrak{H} = 0$. В релятивистской функции возмущения расщепление дают только члены

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{mc} [([\mathfrak{G}_1 \mathbf{p}_1] + \frac{2e}{r_{12}^3} [\mathbf{r}_{12} \mathbf{p}_2], \vec{\sigma}_1) + ([\mathfrak{G}_2 \mathbf{p}_2] + \frac{2e}{r_{12}^3} [\mathbf{r}_{21} \mathbf{p}_1], \vec{\sigma}) + \\ + 4\mu^2 \frac{(\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2) - 3(\vec{\sigma}_1 \mathbf{r}_{12})(\vec{\sigma}_2 \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^5}, \end{aligned} \quad (5.4)$$

остальные же члены дают только небольшое смещение термов, которое мы рассматривать не будем.

Возмущение (5.4) расщепляет термы ортогелия (см. § 26) на три уровня с $j = l + 1$, l , $l - 1$. В качестве собственных функций возьмем произведение собственных функций обоих электронов

$$\psi = u_1(1)u_{nlm}(2). \quad (5.5)$$

Для взаимодействия между спином и орбитальным моментом, записывая пятый и шестой члены уравнения (5.2) в атомных единицах Хартри, мы получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\alpha^2 \left(\frac{Z}{r_1^3} [\mathbf{r}_1 \mathbf{p}_1] - \frac{1}{r_{12}^3} [\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1] + \frac{2}{r_{12}^3} [\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2] \vec{\sigma}_1 \right) + \\ + \frac{1}{2}\alpha^2 \left(\frac{Z}{r_2^3} [\mathbf{r}_2 \mathbf{p}_2] - \frac{1}{r_{12}^3} [\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2] + \frac{2}{r_{12}^3} [\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1] \vec{\sigma}_2 \right). \end{aligned} \quad (5.6)$$

Подставляя волновую функцию (5.5) вследствие того, что среднее значение величины $[\mathbf{r}_1 \mathbf{p}_1]$ равно нулю, а $[\mathbf{r}_1 \mathbf{p}_2]$ и $[\mathbf{r}_2 \mathbf{p}_1]$ взаимно уничтожаются, мы получим

$$\frac{1}{2}\alpha^2 (Z - 3) \overline{r_2^{-3}} \begin{cases} l & \text{при } j = l + 1 \\ -l & \text{при } j = l \\ -l + 1 & \text{при } j = l - 1, \end{cases}$$

где

$$\overline{r_2^{-3}} = \int \frac{1}{r^3} U_{nl}^2(r) r^2 dr = \frac{2(Z - 1)^2}{n^3 (2l + 1)(l + 1)l}.$$

Таким образом, взаимодействие спин — орбита расщепляет линии ортогелия на триплет. Будет ли триплет нормальным или обратным, зависит от величины $(Z - 3)$. Для гелия $Z - 3 = -1$ и поэтому триплет будет обратным, т. е. наимизшим уровнем будет уровень с $j = l + 1$.

Вычисление энергии взаимодействия спинов [восьмой член формулы (5.2)] дает

$$\frac{\alpha^2}{(2l+3)(2l-1)} \overline{r_2^{-3}} \begin{cases} l(2l-1) & \text{при } j = l+1 \\ -(2l+3)(2l-1) & \text{при } j = l \\ (2l+3)(l+1) & \text{при } j = l-1. \end{cases}$$

Взаимодействие спинов тоже приводит к триплетному расщеплению, но у которого наиболее низким является терм с $j = l$, далее следуют термы с $j = l+1$ и $j = l-1$. Такой триплет можно назвать «полуобратным».

Вычисления Брейта дают хорошее количественное совпадение с опытом.

6. Многоатомные молекулы (к разд. VI)

В разделе VI изложено применение теории групп к исследованию спектров двухатомных молекул. В многоатомных молекулах трудности исследования все более и более увеличиваются по мере увеличения числа атомов в молекуле, и только теория групп дает некоторые достоверные сведения о колебании сложных молекул.

В многоатомной молекуле вследствие наличия электронных, вибрационных и ротационных колебаний, а также вследствие взаимодействия между колебаниями отдельных частиц, картина очень сложна. К счастью, сложные колебания в молекуле могут быть разложены на ряд простых, не взаимодействующих друг с другом, *нормальных колебаний*. Число нормальных колебаний равно числу степеней свободы системы, т. е. для N частиц равно $3N$, а, если учесть степени свободы вращения и переноса молекулы как целого, то число нормальных колебаний равно $3N - 6$.

Разложение на нормальные колебания эквивалентно преобразованию к нормальным координатам. Как известно, при таком преобразовании энергия приводится к квадратичной форме, а именно

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{\alpha=1}^{fk} \dot{Q}_{k\alpha}^2, \quad (6.1)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k \sum_{\alpha=1}^{fk} Q_{k\alpha}^2, \quad (6.2)$$

где Q_i — нормальные координаты, связанные соответствующими нормальными колебаниями. Двойные суммы учитывают вырождение некоторых нормальных колебаний. f_k степень вырождения колебания, связанного с координатой Q_k .

В квантовой механике квадратичная форма оператора энергии дает возможность представить собственную функцию молекулы в виде произведения собственных функций для отдельных степеней свободы.

Рассмотрим систему, состоящую из N ядер и будем рассматривать только вибрации. Смещение каждого ядра относительно положения равновесия будем изображать вектором u_i . Каждому нормальному колебанию соответствует определенная комбинация, которую мы будем обозначать через u_k ($k = 1, 2, \dots, N$).

Пусть молекула остается инвариантной при преобразованиях группы инверсий G . Подвергнем молекулу преобразованию R этой группы. При таком преобразовании невырожденная координата Q_i либо не меняется, либо меняет знак, т. е.

$$RQ_i = \pm Q_i. \quad (6.3)$$

Для вырожденных координат положение сложнее. Так как вырожденные координаты линейно-зависимы, то мы можем образовать из них линейные ортогональные комбинации. Из условия инвариантности выражений (6.1), (6.2) относительно преобразований группы, получаем

$$RQ_{k\alpha} = \sum_{\beta=1}^{fk} C(R)_{k\alpha\beta} Q_{k\beta}, \quad (6.4)$$

т. е. преобразования R групп инверсий переводят вырожденную координату $Q_{k\alpha}$ в линейную комбинацию всех вырожденных координат той же совокупности.

Представление невырожденной координаты равно ± 1 . Представление вырожденной координаты образует матрицу, ранг которой равен степени вырождения. Можно доказать, что это представление неприводимо.

Обратно, каждому неприводимому представлению группы инверсий соответствует нормальное колебание, причем степень вырождения равна степени неприводимого представления. Следовательно, число линейно-независимых колебаний молекулы равно числу неприводимых представлений группы.

Для получения полного числа колебаний необходимо привести пол-

ное представление группы. В результате мы получаем ступенчатую матрицу

$$\begin{vmatrix} D^{(1)}(R) & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & D^{(2)}(R) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & D^3(R) & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \quad (6.5)$$

состоящую из неприводимых представлений.

По § 15 число неприводимых представлений дается формулой (15.4)

$$c_\lambda = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \bar{\chi}^{(\lambda)}(R), \quad (6.6)$$

где $\chi(R)$ характер полного представления группы — след матрицы (6.5), $\bar{\chi}^{(\lambda)}$ характер λ -того неприводимого представлений, h число элементов группы. Для группы инверсий

$$\chi^{(\lambda)}(R) = 1 + 2 \cos \varphi_\lambda, \quad (6.7)$$

для четных перестановок и

$$\chi^{(\lambda)}(R) = -1 + 2 \cos \varphi \quad (6.8)$$

для нечетных перестановок. Если число частиц, не меняющихся при четных перестановках, равно u_g , то

$$\chi_g^{(\lambda)}(R) = u_g(1 + 2 \cos \varphi_\lambda) \quad (6.9)$$

аналогично

$$\chi_u^{(\lambda)}(R) = u_u(-1 + 2 \cos \varphi_\lambda), \quad (6.10)$$

где u_u — число частиц, координаты которых меняют знак при операции группы.

Из суммы этих представлений надо еще вычесть характеры представлений перемещения и вращения. Характер переноса

$$(-1 + 2 \cos \varphi_\lambda). \quad (6.11)$$

Характер вращения

$$1 + 2 \cos \varphi_\lambda. \quad (6.12)$$

Отсюда получаем для чистого вращения

$$\chi = (u_u - 2)(1 + 2 \cos \varphi) \quad (6.13)$$

и для вращения с отражением

$$u_g(1 + \cos 2\varphi). \quad (6.14)$$

По формуле (6.6) находим

$$c_\lambda \frac{1}{h} \left\{ \sum_c (u_c - 2)(1 + 2 \cos \varphi_c) \chi^{(\lambda)}(c) + \sum_s u_s (-1 + 2 \cos \varphi_s) \chi^{(\lambda)}(s) \right\}. \quad (6.15)$$

Вырождение колебаний связано с симметрией молекулы. Вследствие симметрии несколько нормальных колебаний обладают одинаковой частотой. Такие колебания линейно-зависимы и переходят друг в друга при вращении и отражении. Кроме такого необходимого или вынужденного вырождения имеет место еще и случайное вырождение, связанное с характером симметрии силового поля.

Вследствие перехода к нормальным колебаниям мы можем рассматривать энергию молекулы как сумму энергий гармонических осцилляторов с частотой ω_i и квантовыми числами v_i .

$$E = h \sum_i \omega \left(v_i + \frac{1}{2} \right). \quad (6.16)$$

Тогда собственная функция может быть представлена как произведение собственных функций отдельных осцилляторов

$$\begin{aligned} \psi = & \left[ex\beta \left(\frac{1}{2} \sum c_i Q_i^2 - \frac{1}{2} \sum_j c_j \sum_\alpha Q_{j\alpha}^2 \right) \right] \times \\ & \times \left[\prod_i H_{v_i}(c_i Q_i) \right] \left[\prod_j \prod_{\alpha=1}^{f_\alpha} H_{v_\alpha}(c_{j\alpha} Q_{j\alpha}) \right], \end{aligned} \quad (6.17)$$

где $H_{v_i}(c_i Q_i)$ полиномы Эрмита степени v_i и

$$c_i = \sqrt{\frac{2\pi\omega_i}{h}}. \quad (6.18)$$

Экспоненциальный множитель инвариантен при преобразованиях группы вследствие инвариантности (6.1) и (6.2). Поэтому функция ψ преобразуется по произведению представлений полиномов Эрмита. Для невырожденных координат

$$RH_{vi}(c_i Q_i) = \pm H_{vi}(c_i Q_i) \quad (6.19)$$

в соответствии с формулой (6.3). Для вырожденных координат соотношения очень сложны¹, но с помощью разложения

$$\prod_{\alpha=1}^f H_{v\alpha}(c_{j\alpha} Q_{j\alpha}) = \text{const} Q_{j1}^{v_1} Q_{j2}^{v_2} \dots Q_{jf}^{v_f} + \dots \quad (6.20)$$

мы можем получить для характеров при низших степенях вырождения

$$\begin{aligned} \chi_v(R) &= [\chi(R)]^v \text{ при } v = 1 \\ \chi_v(R) &= \frac{1}{2}[\chi_{v-1}(R)\chi(R) + \chi(R^v)] \text{ при } v = 2 \\ \chi_v(R) &= \frac{1}{3}[2\chi(R)\chi_{v-1}(R) - \frac{1}{2}\chi_{v-2}(R)\chi(R)]^2 + \\ &+ \frac{1}{2}[\chi(R^2)\chi_{v-2}(R) + \chi(R^v)] \text{ при } v = 3, \end{aligned}$$

где

$$v = \sum_{\alpha=1}^f v_{\alpha}. \quad (6.21)$$

Для установления правил отбора, согласно § 3, надо образовать произведения $X\psi$, $Y\psi$, $Z\psi$ и разложить их по функциям ψ . При этом левая и правая части должны преобразовываться по одним и тем же представлениям (см. § 19). Поэтому будут дозволены переходы только между такими состояниями, представления которых содержатся в представлении произведений $X\psi$, $Y\psi$ и $Z\psi$. Частоты линий, излучающихся при этом переходе, лежат в инфракрасном спектре.

Кроме правил отбора, для инфракрасного спектра с помощью теории групп можно получить правила отбора и для Раман-спектра².

Интенсивность линий Раман-спектра определяется не матричными компонентами электрического момента, а матричными компонентами тензора поляризуемости молекулы α . Поляризуемость представляет собою симметричный тензор с двумя неприводимыми представлениями.

¹См.: Tisza, Zs. f. Phys. S 2, 48 (1933).

²См.: Г. Плачек. Релеевское рассеяние и Раман-эффekt. ДНТВУ, 1935.

Образуя произведение $\alpha\psi$ и разлагая его по функциям ψ , мы получаем правило отбора для Раман-спектра. Можно показать, что в Раман-спектре возможны переходы только между термами одинаковой расы, тогда как в инфракрасном спектре только между термами различных рас.

Дальнейшие подробности о применении теории групп к многоатомным молекулам читатель найдет в следующих обзорах: М. В. Волькенштейн, «Успехи физических наук», 16, 329 (1936) и Rosenthal and Murphy, Rev. Mod. Phys. 8, 317 (1936).

Б. Л. Ван-дер-Варден

**МЕТОД ТЕОРИИ ГРУПП
В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ**

Дизайнер С. А. Кузнецов

Компьютерная подготовка А. В. Широбоков

И. В. Рылова

М. В. Чибирева

Компьютерная графика В. Г. Бахтиев

Корректор Е. Ф. Осипова

Лицензия ЛР № 020411 от 16.02.97. Подписано к печати 28.04.99.

Формат $60 \times 84^{1/16}$. Усл. печ. л. 13,49. Уч. изд. л. 12,33.

Заказ № 55 Тираж 500 экз.

Издательский дом «Удмуртский университет»

426011, г. Ижевск, ул. Майская, 23.