

$I = 0$ равны нулю статистические веса уровней с четными K у термов Σ_u^+ , Σ_g^- и уровней с нечетными K у термов Σ_g^+ , Σ_u^- . Другими словами, в электронных состояниях Σ_u^+ , Σ_g^- не существует вращательных состояний с четными K , а в состояниях Σ_g^+ , Σ_u^- не существует вращательных состояний с нечетными K .

Ввиду чрезвычайной слабости взаимодействия ядерных спинов с электронами вероятность изменения I очень мала даже при столкновениях молекул. Поэтому молекулы, отличающиеся четностью I и соответственно обладающие только симметричными или только антисимметричными термами, ведут себя практически как различные модификации вещества. Таковы, например, так называемые *орто*- и *пара*водород; в молекуле первого спины $i = 1/2$ обоих ядер параллельны ($I = 1$), а во втором — антипараллельны ($I = 0$).

§ 87. Матричные элементы для двухатомной молекулы

В этом параграфе приведены некоторые общие формулы для матричных элементов физических величин двухатомной молекулы. Рассмотрим сначала матричные элементы для переходов между состояниями с равным нулю спином.

Пусть A — некоторая векторная физическая величина, характеризующая молекулу при неподвижных ядрах (например, ее дипольный электрический или магнитный момент). Рассмотрим сначала эту величину в системе координат $\xi\eta\zeta$, вращающейся вместе с молекулой, причем ось ζ совпадает с осью молекулы. Момент импульса молекулы относительно этой системы (т. е. электронный момент L) не сохраняется полностью, но сохраняется его ζ -компонента. Поэтому остаются в силе правила отбора по квантовому числу $L_\zeta = \Lambda$ (совпадающие с правилами отбора по числу M в § 29). Таким образом, отличными от нуля матричными элементами вектора будут

$$\begin{aligned} \langle n' \Lambda | A_\zeta | n \Lambda \rangle, \quad \langle n' \Lambda | A_\xi + i A_\eta | n, \Lambda - 1 \rangle, \\ \langle n', \Lambda - 1 | A_\xi - i A_\eta | n \Lambda \rangle \end{aligned} \quad (87,1)$$

(n нумерует электронные термы при заданном Λ).

Если оба терма являются Σ -термами, то надо иметь в виду также и правило отбора, связанное с симметрией по отношению к отражению в плоскости, проходящей через ось молекулы. При таком отражении ζ -компонента обычного (полярного) вектора не меняется, а у аксиального вектора меняется знак. Отсюда заключаем, что у полярного вектора A_ζ имеет отличные от нуля матричные элементы только для переходов $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$ и $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$, а у аксиального вектора — для переходов $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^-$. О компонентах A_ξ , A_η мы не говорим, так как для них переходы без изменения Λ вообще невозможны.

Если молекула состоит из одинаковых атомов, то имеется еще правило отбора по отношению к четности. Компоненты полярного вектора меняют знак при инверсии. Поэтому его матричные элементы отличны от нуля только для переходов между состояниями различной четности (для аксиального вектора — наоборот). В частности, тождественно исчезают все диагональные матричные элементы компонент полярного вектора.

Вопрос о связи матричных элементов (87,1) с матричными элементами того же вектора в неподвижной системе координат x, y, z решается общими формулами, полученными ниже (в § 110) для любой аксиально-симметричной физической системы.

После отделения общей для всякого вектора зависимости от квантового числа M_K (z -проекция полного момента импульса молекулы \mathbf{K}) остаются приведенные матричные элементы $\langle n'K'\Lambda' \| A \| nK\Lambda \rangle$. Их связь с матричными элементами (87,1) определяется формулой (110,7) со значением $k = k' = 1$ (отвечающим вектору) и соответствующим изменением обозначений квантовых чисел (напомним, что в силу (82,4) число Λ совпадает с ξ -компонентой полного момента \mathbf{K}). Приняв во внимание связь (107,1) между компонентами сферического тензора первого ранга и декартовыми компонентами вектора и взяв значения $3j$ -символов из табл. 9 (стр. 512), получим следующие формулы для диагональных по Λ матричных элементов:

$$\langle n'K\Lambda \| A \| nK\Lambda \rangle = \Lambda \sqrt{\frac{2K+1}{K(K+1)}} \langle n'\Lambda | A_{\xi} | n\Lambda \rangle, \tag{87,2}$$

$$\langle n', K-1, \Lambda \| A \| nK\Lambda \rangle = i \sqrt{\frac{K^2 - \Lambda^2}{K}} \langle n'\Lambda | A_{\xi} | n\Lambda \rangle$$

и для недиагональных по Λ элементов:

$$\langle n'K\Lambda \| A \| nK, \Lambda-1 \rangle = \left[\frac{(2K+1)(K+\Lambda)(K-\Lambda+1)}{4K(K+1)} \right]^{1/2} \langle n'\Lambda | A_{\xi} + iA_{\eta} | n, \Lambda-1 \rangle, \tag{87,3}$$

$$\langle n'K\Lambda \| A \| n, K-1, \Lambda-1 \rangle = i \left[\frac{(K+\Lambda)(K+\Lambda-1)}{4K} \right]^{1/2} \langle n'\Lambda | A_{\xi} + iA_{\eta} | n, \Lambda-1 \rangle,$$

$$\langle n', K-1, \Lambda \| A \| nK, \Lambda-1 \rangle = i \left[\frac{(K-\Lambda)(K-\Lambda+1)}{4K} \right]^{1/2} \langle n'\Lambda | A_{\xi} + iA_{\eta} | n, \Lambda-1 \rangle.$$

Остальные отличные от нуля элементы получаются из написанных с учетом соотношений эрмитовости для приведенных матричных элементов:

$$\langle nK\Lambda \| A \| n'K'\Lambda' \rangle = \langle n'K'\Lambda' \| A \| nK\Lambda \rangle^*$$

и матричных элементов в системе $\xi\eta\zeta$:

$$\begin{aligned}\langle n\Lambda | A_{\xi} - iA_{\eta} | n'\Lambda' \rangle &= \langle n'\Lambda' | A_{\xi} + iA_{\eta} | n\Lambda \rangle^*, \\ \langle n\Lambda | A_{\zeta} | n'\Lambda' \rangle &= \langle n'\Lambda' | A_{\zeta} | n\Lambda \rangle^*.\end{aligned}$$

Выпишем особо формулы для матричных элементов вектора $\mathbf{A} = \mathbf{n}$ — единичного вектора вдоль оси молекулы. В этом случае имеем просто $A_{\xi} = A_{\eta} = 0$, $A_{\zeta} = 1$, так что в системе $\xi\eta\zeta$ отличны от нуля только диагональные элементы $\langle n\Lambda | A_{\zeta} | n\Lambda \rangle = 1$. Приведенные матричные элементы диагональны по всем индексам, кроме K ; выписывая лишь этот индекс, имеем

$$\langle K \| n \| K \rangle = \Lambda \sqrt{\frac{2K+1}{K(K+1)}}, \quad \langle K-1 \| n \| K \rangle = i \sqrt{\frac{K^2 - \Lambda^2}{K}} \quad (87,4)$$

(H. Hönl, F. London, 1925). При $\Lambda = 0$ эти формулы дают

$$\langle K \| n \| K \rangle = 0, \quad \langle K-1 \| n \| K \rangle = i\sqrt{K},$$

что как раз соответствует, как и следовало ожидать, матричным элементам единичного вектора при движении в центрально-симметричном поле (см. (29,14)).

Укажем теперь, каким образом должны быть видоизменены полученные формулы для переходов между состояниями с отличным от нуля спином. Здесь существенно, относятся ли состояния к случаю a или же к случаю b .

Если оба состояния относятся к случаю a , формулы меняются по существу лишь в обозначениях. Квантовых чисел K и M_K не существует, а вместо них имеется полный момент J и его z -проекция M_J . Кроме того, добавляются числа S и $\Omega = \Lambda + \Sigma$, так что приведенные матричные элементы записываются как

$$\langle n'J'S'\Omega'\Lambda' \| A \| nJS\Omega\Lambda \rangle.$$

Пусть \mathbf{A} — какой-либо орбитальный (т. е. не зависящий от спина) вектор. Его оператор коммутативен с оператором спина \hat{S} , так что его матрица диагональна по квантовым числам S и $S_{\zeta} = \Sigma$, квантовое число $\Omega = \Lambda + \Sigma$ меняется поэтому вместе с Λ (т. е. $\Omega' - \Omega = \Lambda' - \Lambda$). Формулы (87,2)—(87,4) меняются лишь в том отношении, что в матричных элементах добавляются индексы, а в остальных множителях надо заменить K , Λ на J , Ω . Например, вместо первой из формул (87,2) надо писать

$$\langle n'J\Omega\Lambda \| A \| nJ\Omega\Lambda \rangle = \Omega \sqrt{\frac{2J+1}{J(J+1)}} \langle n'\Omega\Lambda | A_{\zeta} | n\Omega\Lambda \rangle$$

(диагональный индекс S опущен).

Пусть теперь $\mathbf{A} = \mathbf{S}$. Поскольку оператор спина коммутативен с орбитальным моментом, а также с гамильтонианом, его матрица диагональна по n , Λ . Она, однако, не диагональна по S и Σ

(или Ω). Матричные элементы компонент A_{ξ} , A_{η} , A_{ζ} для переходов $S, \Sigma \rightarrow S', \Sigma'$ определяются формулами (27,13), в которых надо писать S, Σ вместо L, M . После этого переход к системе координат x, y, z совершается по формулам (87,2), (87,3) с заменой K, Λ на J, Ω . Таким способом получим, например,

$$\begin{aligned} \langle J\Omega \| S \| J, \Omega - 1 \rangle &= \left[\frac{(2J+1)(J+\Omega)(J-\Omega+1)}{4J(J+1)} \right]^{1/2} \times \\ &\quad \times \langle \Omega | S_{\xi} + iS_{\eta} | \Omega - 1 \rangle = \\ &= \left[\frac{(2J+1)(J+\Omega)(J-\Omega+1)(S+\Sigma)(S-\Sigma+1)}{4J(J+1)} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

(диагональные индексы n, S, Λ опущены).

Далее, пусть оба состояния относятся к случаю b , а Λ — орбитальный вектор. Вычисление матричных элементов производится в два этапа. Сначала рассматриваем вращающуюся молекулу без учета сложения S и K ; матричные элементы диагональны по числу S и определяются теми же формулами (87,2), (87,3). На втором этапе момент K складывается с S в суммарный момент J и переход к новым матричным элементам производится по общим формулам (109,3) (причем роль j_1, j_2, J в этих формулах играют K, S, J). Так, для диагональных по J, K, Λ элементов получим сначала

$$\begin{aligned} \langle n'JK\Lambda \| A \| nJK\Lambda \rangle &= \\ &= (-1)^{K+J+S+1} (2J+1) \begin{Bmatrix} K & J & S \\ J & K & 1 \end{Bmatrix} \langle n'K\Lambda \| A \| nK\Lambda \rangle \end{aligned}$$

и затем, взяв значение $6j$ -символа из табл. 10 (стр. 522) и приведенный матричный элемент из (87,2), окончательно

$$\begin{aligned} \langle n'JK\Lambda \| A \| nJK\Lambda \rangle &= \\ &= \Lambda \left[\frac{2J+1}{J(J+1)} \right]^{1/2} \frac{J(J+1) + K(K+1) - S(S+1)}{2K(K+1)} \langle n'\Lambda | A_{\xi} | n\Lambda \rangle. \end{aligned}$$

Вычисление матричных элементов для переходов между состояниями, из которых одно относится к случаю a , другое к случаю b , производится аналогичным образом; мы не станем останавливаться здесь на этом вычислении.

Задачи

1. Определить штарковское расщепление термов для двухатомной молекулы, обладающей постоянным дипольным моментом; терм относится к случаю a .

Решение. Энергия диполя \mathbf{d} в электрическом поле \mathcal{E} равна $-\mathbf{d}\mathcal{E}$. В силу симметрии очевидно, что дипольный момент двухатомной молекулы направлен по ее оси: $\mathbf{d} = d\mathbf{n}$ (d — постоянная). Выбирая направление поля в качестве оси z , получим оператор возмущения в виде $-dn_z\mathcal{E}$.

Определяя диагональные матричные элементы от n_z согласно выведенным в тексте формулам, находим, что в случае a расщепление уровней определяется формулой¹⁾

$$\Delta E = -\mathcal{E} dM_J \frac{\Omega}{J(J+1)}.$$

2. То же, но для термина, относящегося к случаю b (причем $\Lambda \neq 0$).
Решение. Тем же способом находим

$$\Delta E = -\mathcal{E} dM_J \Lambda \frac{J(J+1) - S(S+1) + K(K+1)}{2K(K+1)J(J+1)}.$$

3. То же для термина ${}^1\Sigma$.

Решение. При $\Lambda = 0$ линейный эффект отсутствует, и надо обратиться ко второму приближению теории возмущений. При суммировании в общей формуле (38,10) достаточно оставить лишь члены, соответствующие переходам между вращательными компонентами данного электронного термина (в других членах стоящие в знаменателях разности энергии велики). Таким образом, находим

$$\Delta E = d^2 \mathcal{E}^2 \left\{ \frac{|\langle KM_K | n_z | K-1, M_K \rangle|^2}{E_K - E_{K-1}} + \frac{|\langle KM_K | n_z | K+1, M_K \rangle|^2}{E_K - E_{K+1}} \right\},$$

где $E_K = BK(K+1)$. Простое вычисление приводит к результату

$$\Delta E = \frac{d^2 \mathcal{E}^2}{B} \frac{[K(K+1) - 3M_K^2]}{2K(K+1)(2K-1)(2K+3)}.$$

§ 88. Λ -удвоение

Двукратное вырождение термов с $\Lambda \neq 0$ (§ 78) является в действительности приближенным. Оно имеет место лишь постольку, поскольку мы пренебрегаем влиянием вращения молекулы на электронное состояние (а также высшими приближениями по взаимодействию спин — орбита), как это делалось во всей предыдущей теории. Учет взаимодействия между электронным состоянием и вращением приводит к расщеплению термина с $\Lambda \neq 0$ на два близких уровня. Это явление называют Λ -удвоением (E. Hill, J. van Vleck, R. Kronig, 1928).

Количественное рассмотрение этого эффекта начнем снова с синглетных термов ($S = 0$). Вычисление энергии вращательных уровней мы провели (в § 82) в первом приближении теории возмущений, определяя диагональные матричные элементы (среднее значение) оператора

$$B(r)(\hat{K} - \hat{L})^2.$$

¹⁾ Может показаться, что здесь имеется противоречие с общим утверждением (§ 76) об отсутствии линейного эффекта Штарка. В действительности, такого противоречия нет, так как наличие линейного эффекта связано в данном случае с двукратным вырождением уровней с $\Omega \neq 0$; полученная формула применима поэтому при условии, что энергия штарковского расщепления велика по сравнению с энергией так называемого Λ -удвоения (§ 88).