§ 110. Матричные элементы для аксиально-симметричных систем

Основой для вычисления матричных элементов величин, характеризующих системы типа симметричного волчка, служит выражение интеграла от произведения трех D-функций.

Для вывода этой формулы вернемся к разложению (106,11)

$$\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2} = \sum_j \langle jm \mid m_1m_2\rangle \psi_{jm}, \qquad m = m_1 + m_2$$

и преобразуем обе стороны равенства конечным поворотом системы координат. Каждая из ψ-функций преобразуется согласно (58,7), так что получим

$$\sum_{m_1'm_2'} D^{(j_1)}_{m_1'm_1} D^{(j_2)}_{m_2'm_2} \psi_{j_1m_1'}\psi_{j_2m_2'} = \sum_j \sum_{m'} \langle jm \mid m_1m_2\rangle D^{(j)}_{m'm}\psi_{jm'}.$$

Выразив теперь функции $\psi_{jm'}$ в правой стороне равенства в виде разложения (106,9) и сравнив коэффициенты при одинаковых произведениях $\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}$, получим соотношения

$$D^{(j_1)}_{m_1'm_1}(\omega) D^{(j_2)}_{m_2'm_2}(\omega) = \sum_j \langle m_1'm_2' \mid jm'\rangle D^{(j)}_{m'm}(\omega) \langle m_1m_2 \mid jm\rangle \tag{110,1}$$

(причем $m = m_1 + m_2$, $m' = m_1' + m_2'$, а ω обозначает совокупность трех эйлеровых углов α, β, γ. Выраженная через $3j$-символы, эта формула принимает вид

$$D^{(j_1)}_{m_1'm_1}(\omega) D^{(j_2)}_{m_2'm_2}(\omega) =$$
$$= \sum_j (2j+1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1' & m_2' & -m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} D^{(j)*}_{-m',-m}(\omega) \tag{110,2}$$

(здесь использовано также свойство D-функций (58,19)).

Умножив равенство (110,2) с обеих сторон на $D^{(j)}_{-m',-m}(\omega)$ и проинтегрировав его по $d\omega$ с помощью соотношения ортогональности (58,20), получим

$$\int D^{(j_1)}_{m_1'm_1}(\omega) D^{(j_2)}_{m_2'm_2}(\omega) D^{(j_3)}_{m_3'm_3}(\omega) \frac{d\omega}{8\pi^2} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1' & m_2' & m_3' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \tag{110,3}$$

(для большей симметрии здесь произведено очевидное изменение обозначений индексов). Это и есть искомая формула [1]).

Пусть $f_{kq'}$ — сферический тензор ранга k, характеризующий волчок в связанных с ним координатных осях $x'y'z' \equiv \xi\eta\zeta$

---

[1]) При целых значениях $j_1 = l_1$, $j_2 = l_2$, $j_3 = l_3$ и $m_1' = m_2' = m_3' = 0$ функции $D^{(l)}_{0m}$ сводятся, согласно (58,25), к шаровым функциям, и формула (110,3) дает выражение для интеграла от произведения трех шаровых функций (107,14).

(ось ζ — по оси волчка); это может быть, например, тензор мультипольного электрического или магнитного момента. Пусть f_{kq} — компоненты того же тензора относительно неподвижных осей координат xyz. Связь между теми и другими определяется матрицей конечных вращений согласно

$$f_{kq} = \sum_{q'} D^{(k)}_{q'q}(\omega) f_{kq'}. \tag{110,4}$$

Волновые функции, описывающие вращение системы как целого, отличаются от D-функций лишь нормировкой:

$$\psi_{jm\mu} = i^j \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} D^{(j)}_{\mu m}(\omega), \tag{110,5}$$

где j — полный момент системы; m — его проекция на неподвижную ось z; μ — проекция на ось системы; фазовый множитель выбран так, чтобы при целочисленном j и $\mu = 0$ функция (110,5) переходила в собственную функцию свободного момента (ср. (103,8)). Вычисляя по этим функциям матричный элемент величины (110,4) с помощью формулы (110,3) (причем комплексно сопряженная D-функция выражается согласно (58,19)), получим

$$\langle j'\mu' m' | f_{kq} | j\mu m\rangle = i^{j-j'} (-1)^{\mu'-m'} \sqrt{(2j+1)(2j'+1)} \times \\ \times \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -\mu' & q' & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \langle \mu' | f_{kq'} | \mu \rangle \tag{110,6}$$

(причем $q' = \mu' - \mu$, $q = m' - m$).

Эта формула решает поставленную задачу. Она определяет зависимость матричных элементов от моментов j, j' и их проекций m, m'. Что касается зависимости от квантовых чисел μ, μ', то она остается, разумеется, неопределенной: значения этих чисел зависят от «внутренних» состояний системы, между которыми берется «внутренний» матричный элемент $\langle \mu' | f_{kq'} | \mu \rangle$.

Зависимость матричных элементов (110,6) от чисел m, m', естественно, такая же, как для всякой системы с заданным полным моментом. Отделив эту зависимость введением приведенных матричных элементов согласно (107,6), получим для последних выражение

$$\langle j'\mu' \| f_k \| j\mu \rangle = i^{j-j'-k} (-1)^{j_{\max}-\mu'} \sqrt{(2j+1)(2j'+1)} \times \\ \times \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -\mu' & q' & \mu \end{pmatrix} \langle \mu' | f_{kq'} | \mu \rangle. \tag{110,7}$$

Квадрат модуля матричного элемента (110,6), просуммированный по всем значениям конечного числа m' (и по $q = m' - m$)

при заданном m, не зависит от значения m и равен, по общему правилу (107,11):

$$\sum_{qm'} |\langle j'\mu'm'|f_{kq}|j\mu m\rangle|^2 = \frac{1}{2j+1}|\langle j'\mu'\|f_k\|j\mu\rangle|^2 =$$

$$= (2j'+1)\begin{pmatrix} j' & k & j \\ -\mu' & q' & \mu \end{pmatrix}^2 |\langle\mu'|f_{kq'}|\mu\rangle|^2. \quad (110,8)$$

Соотношения эрмитовости (107,9) для приведенных матричных элементов в координатах xyz (110,7), как и следовало, находятся в согласии с соотношениями (107,8)

$$\langle\mu'|f_{kq'}|\mu\rangle = (-1)^{k-q}\langle\mu|f_{k,-q'}|\mu'\rangle^*$$

для матричных элементов в координатах $\xi\eta\zeta$.

Вращение таких аксиально-симметричных систем, как двухатомная молекула (или аксиальное ядро), описывается всего двумя углами ($\alpha \equiv \varphi$, $\beta \equiv \theta$), определяющими направление оси системы. Вращательная волновая функция отличается в этом случае от (110,5) отсутствием множителя $e^{i\mu\gamma}/\sqrt{2\pi}$ (ср. примечание на стр. 376). Это изменение, однако, не отражается на матричных элементах: поскольку зависимость функций $D^{(j)}_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma)$ от γ сводится к множителю $e^{im'\gamma}$, то формулу (110,3) можно переписать в виде

$$\delta_{m'0}\int D^{(j_1)}_{m'_1m_1}(\alpha, \beta, 0)\, D^{(j_2)}_{m'_2m_2}(\alpha, \beta, 0)\, D^{(j_3)}_{m'_3m_3}(\alpha, \beta, 0)\frac{\sin\alpha\, d\alpha\, d\beta}{4\pi} =$$

$$= \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m'_1 & m'_2 & m'_3 \end{pmatrix}$$

(где $m' = m'_1 + m'_2 + m'_3$) и результат вычисления интеграла не меняется. При этом правило отбора по проекции момента на ось системы соблюдается в прежнем виде ($\mu' - \mu = q'$), возникая (как следствие симметрии молекулы относительно оси ζ) в результате ортогональности электронных волновых функций. В формулах (110,6), (110,7) под $\langle\mu'|f_{kq'}|\mu\rangle$ надо понимать теперь матричные элементы по отношению к электронным состояниям при неподвижных ядрах.