
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 антисимметрическая функции относятся к обоим различным представлениям первой степени перестановочной группы 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 антисимметрическая функция ψ_a опять в антисимметрическую 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

$$\begin{aligned} W(\psi + \psi') &= (w + w')(\psi + \psi') + \dots, \\ W(\psi - \psi') &= (w - w')(\psi - \psi') + \dots. \end{aligned}$$

Следовательно (в первом приближении), значения термов равны

$$\begin{aligned} \text{для } \psi_s: \quad &E_1 + E_2 + w + w', \\ \text{для } \psi_a: \quad &E_1 + E_2 + w - w'. \end{aligned}$$

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 положителен. 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 (ортопараводород).

¹Helsenberg W., Z. f. Physik, Bd. 39, S. 499 (1926).

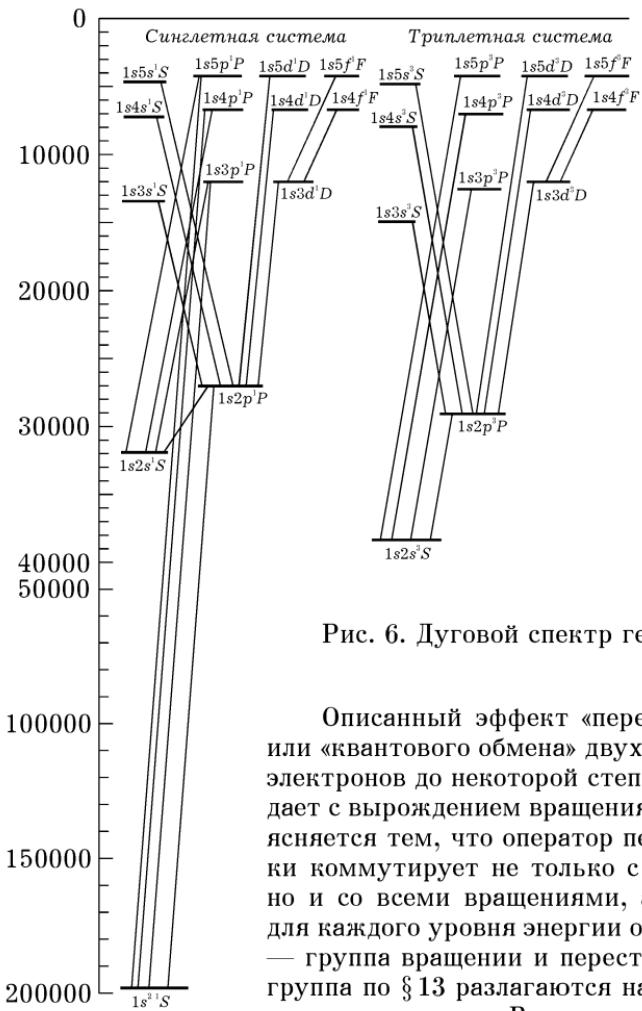


Рис. 6. Дуговой спектр гелия

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 вращений 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 вращении, 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 взаимодействи-

ем. Образуем 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

$$\mathfrak{D}_l \times \mathfrak{D}_{l'} = \mathfrak{D}_{l+l'} + \mathfrak{D}_{l+l'-1} + \cdots + \mathfrak{D}_{|l-l'|} = \sum \mathfrak{D}_L. \quad (26.4)$$

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

$$\begin{aligned} (m = -2) \quad M &= 4, 3, 2, 1, 0 \\ (m = -1) \quad M &= 2, 1, 0, -1 \\ (m = 0) \quad M &= 0, -1, -2 \\ (m = 1) \quad M &= -2, -3 \\ (m = 2) \quad M &= -4; \end{aligned}$$

в антисимметричном случае

$$\begin{aligned} (m = -2) \quad M &= 3, 2, 1, 0 \\ (m = -1) \quad M &= 1, 0, -1 \\ (m = 0) \quad M &= -1, -2 \\ (m = 1) \quad M &= -3. \end{aligned}$$

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 наименее высоком 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 наименшая 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 орbitах $1s$, 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; наимизшим 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 $j = l \pm \frac{1}{2}$ и $m = j, j-1, \dots, -j$, а всего возможно $(2l+2) + 2l = 2(2l+1)$ комбинаций, как и требует правило Стонера.

В данной 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 ($L_q = iI_x + I_y$) 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 наиболееочно, т. е. расположено возможно ближе к ядру. Это имеет место в случае элементов

Не (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 берилля (два $1s$ и два $2s$ -электрона) из группы щелочноzemельных 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 Не.

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.

¹ Спектроскопически обнаружена молекула He_2 . Но она не очень стабильна и возникает только из возбужденных атомов гелия, а не из двух атомов гелия в основном состоянии.

² Чем 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 щелочноzemельных 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 ввесы 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 четырем, 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 \mathcal{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 \mathcal{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, содержит ли в произведении $\Delta \times \mathfrak{A}$ представление $\tilde{\Delta}'$, контрагredientное к Δ' . Так как представление $\Delta \times \mathfrak{A}$ неприводимо, то $\tilde{\Delta}'$ содержится в нем только тогда, когда

$$\Delta \times \mathfrak{A} = \tilde{\Delta}' \text{ или } \Delta = \tilde{\Delta}' \times \mathfrak{A}. \quad (28.2)$$

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 (\mathcal{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 $\mathcal{D}_L \times \mathcal{D}_S$ 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 характеристеры и их отношения к представлениям \mathcal{D}_L и \mathcal{D}_S . Интересующихся проведением этих вычислений я отсылаю к книге Г. Вейля¹.

Но имеется и другой принципиально более старый метод, успешно примененный Слэтером² 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

$$\sum \delta_P P \psi_b(q_1, \dots, q_f) u_\lambda v_\mu \dots w_\nu; \quad \delta_P = \begin{cases} +1 & \text{для четного } P, \\ -1 & \text{для нечетного } P. \end{cases} \quad (28.3)$$

¹ Weyl H., Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2 изд. 1931; см. также: Никольский. Квантовая механика молекул.

² Slater 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 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 |
|-------|---------------|
| 0 | $\frac{3}{2}$ |
| 2 | $\frac{1}{2}$ |
| 1 | $\frac{1}{2}$ |
| 0 | $\frac{1}{2}$ |
| 1 | $\frac{1}{2}$ |
| 0 | $\frac{1}{2}$ |
| -1 | $\frac{1}{2}$ |
| 0 | $\frac{1}{2}$ |
| -1 | $\frac{1}{2}$ |
| -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 остающихся 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 р-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 $1s^2 2s^2 2p^2 3s^4P$ или, короче, если мы отбросим замкнутые оболочки как само собой разумеющиеся, $2p^2 3s^4P$. Терм является триплетным, но относящимся к квартетной 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 большое 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

| | | |
|-----------------|---|-------------------|
| s^2 | : | 1S . |
| s^1 | : | 2S . |
| p^6 | : | 1S . |
| p^1 или p^5 | : | 2P . |
| p^2 или p^4 | : | $^3P, ^1D, ^1S$. |

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 $1s^2 2s^2 2p^2 3s^4P$ или, короче, если мы отбросим замкнутые оболочки как само собой разумеющиеся, $2p^2 3s^4P$. Терм является триплетным, но относящимся к квартетной 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 большое 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

| | | |
|-----------------|---|-------------------|
| s^2 | : | 1S . |
| s^1 | : | 2S . |
| p^6 | : | 1S . |
| p^1 или p^5 | : | 2P . |
| p^2 или p^4 | : | $^3P, ^1D, ^1S$. |

§ 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 $\psi_a(q)$ 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, «невозмущенного» 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)

$$W = \sum_{\varkappa, \lambda} \frac{e^2}{r_{\varkappa, \lambda}} - \sum_{\lambda} eU(r_{\lambda})$$

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_l 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 независящий 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 бессpinовые функции (29.2) и после этого вводить запрет Паули, либо по Слетецу 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 Слетеца.

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)

$$\begin{aligned}\text{Sp}(0, 0) &= {}^1P + {}^3P, \\ \text{Sp}(0, 1) &= {}^3P.\end{aligned}$$

Согласно (29.11) и (29.15), выписывая полностью символы $\rho_\lambda = (nlm_lm_s)$, получаем

$$\begin{aligned}\text{Sp}(0, 1) &= \theta(n\ 0\ 0\ +, \ n'\ 1\ 0\ +) = I + J(n\ 0\ 0, \ n'\ 1\ 0) - K(n\ 0\ 0, \ n'\ 1\ 0), \\ \text{Sp}(0, 0) &= \theta(n\ 0\ 0\ +, \ n'\ 1\ 0\ -) + \theta(n\ 0\ 0\ -, \ n'\ 1\ 0\ +) = \\ &= 2\theta(n\ 0\ 0\ -, \ n'\ 1\ 0\ +) = \\ &= 2I + 2J(n\ 0\ 0, \ n'\ 1\ 0).\end{aligned}$$

Отсюда следует

$$\begin{aligned}{}^3P &= I + J - K, \\ {}^1P &= I + J + K.\end{aligned}$$

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 Слете¹.

§ 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

$$Tu_\lambda v_\mu \dots t_\nu = \sum c_{\lambda' \lambda, \mu' \mu, \dots, \nu' \nu} u_{\lambda'} v_{\mu'} \dots t_{\nu'}. \quad (30.2)$$

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

$$u'_\lambda = \sum c_{\lambda' \lambda} u_{\lambda'}, \quad v'_\mu = \sum c_{\mu' \mu} v_{\mu'}, \quad \dots$$

с

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ -\bar{\beta} & \bar{\alpha} \end{pmatrix} \text{ и } \alpha\bar{\alpha} + \beta\bar{\beta} = 1.$$

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

$$\sum \gamma_{l m \dots n} c_l c_m \dots c_n = 0, \quad (30.6)$$

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

$$\sum_P P \gamma_{l m \dots n} = 0,$$

где P пробегает все перестановки индексов. Но отсюда следует равенство (30.4) для любой $c_{l m \dots n}$, 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

$$\begin{array}{ccccccccc} V_{11} & \cdots & V_{1n} & & V'_{11} & \cdots & V'_{1n'} \\ \vdots & & \vdots & ; & \vdots & & \vdots & ; \dots ; \\ V_{k1} & \cdots & V_{kn} & & V'_{k'1} & \cdots & V'_{k'n'} \end{array} \quad (30.7)$$

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 представления 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 $u_1v_2 - u_2v_1$ и $f - 2g$ «линейных множителей» вида $u_1x_1 + u_2x_2$ инвариантное выражение

$$B = (u_1v_2 - u_2v_1) \dots (p_1q_2 - p_2q_1)(r_1x_1 + r_2x_2) \dots (t_1x_1 + t_2x_2). \quad (30.8)$$

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 2³-мерном пространстве произведений $u_\lambda v_\mu w_\nu$ мы имеем следующие прямоугольники:

$$S = \frac{3}{2} : \boxed{\begin{array}{c} \sqrt{3}u_1v_1w_1 \\ u_1v_1w_2 + u_1v_2w_1 + u_2v_1w_1 \\ u_1v_2w_2 + u_2v_1w_2 + u_2v_2w_1 \\ \sqrt{3}u_2v_2w_2 \end{array}},$$

$$S = \frac{1}{2} : \begin{bmatrix} (u_1 v_2 - u_2 v_1) w_1 & (u_1 w_2 - u_2 w_1) v_1 \\ (u_1 v_2 - u_2 v_1) w_2 & (u_1 w_2 - u_2 w_1) v_1 \end{bmatrix} .$$

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 $\Delta'_S \mathfrak{G}$ не представляет трудностей. Достаточно двояко определить след преобразования AP в пространстве \mathfrak{K} , 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 применявшимся 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.