

ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМНЫХ СПЕКТРОВ

Собственные значения и квантовые числа

1. Воспользуемся теперь результатами из теории групп для объяснения наиболее важных характеристик атомных спектров¹). Настоящая глава служит лишь для ориентировки читателя и не содержит ни подробностей, ни доказательств. Автор надеется, что, опустив математические детали, можно дать обзор закономерностей спектров в том виде, как они вытекали непосредственно из опытов.

Прежде чем переходить к решению уравнения Шредингера, обсудим сначала отделение координат центра масс. В своем исходном виде (4.5а) уравнение Шредингера имеет только непрерывный спектр, соответствующий тому, что атом как целое может иметь, в дополнение к энергии возбуждения, произвольную и меняющуюся непрерывно кинетическую энергию. Если желательно — как это и бывает практически всегда — рассматривать только энергию возбуждения, то можно принять, что атом находится в покое. Так как массой электрона можно пренебречь по сравнению с массами ядер, координаты ядра обычно отождествляются с координатами центра масс, причем принимается, что волновые функции не зависят от координат ядра. Поэтому координаты ядра не входят вообще в уравнение Шредингера; вместо этого ядро рассматривается как фиксированный центр поля, в котором движутся электроны. Это возможно, разумеется, лишь в системах, где имеется только одно ядро.

Последующее общее рассмотрение, кроме рассмотрения вопроса о расщеплении уровней во внешнем поле, не зависит от пренебрежения „движением ядра“. Чтобы избежать этого ограничения, волновую функцию следует считать зависящей от всех координат, но не зависящей от координат центра масс. Таким образом, волновая функция предполагается постоянной вдоль линий, соединяющих конфигурации частиц, отличающиеся лишь перемещением атома в пространстве как целого²). Это

¹⁾ Прекрасное подробное изложение экспериментальных данных об атомных спектрах можно найти в небольшой монографии Хунда (F. Hund, Line Spectra and Periodic System, Berlin, 1927), а также в монографии Полинга и Гаудсмита (L. C. Pauling, S. Goudsmit, The Structure of Line Spectra, New York, 1930).

²⁾ В этом заключается причина того, что мы не рассматриваем группу переносов в качестве группы симметрии задачи. Все волновые функции будут *инвариантными* относительно переносов и принадлежат, таким образом, тождественному представлению группы переносов.

ограничение рассматривается в качестве дополнительного условия. Требование, чтобы скалярное произведение двух волновых функций оставалось конечным, делает в принципе невозможным использование волновых функций, которые остаются постоянными даже при бесконечных смещениях конфигураций. Однако, поскольку их можно считать постоянными при произвольно больших смещениях (в конечном конфигурационном пространстве), это не ограничивает точности выводимых результатов. Такая точка зрения, безусловно, более точна. Тем не менее обычно считается, что волновые функции не содержат координат ядра в качестве переменных.

Атом водорода обладает наиболее простым спектром, так как он имеет один электрон, который движется в постоянном потенциальном поле, если пренебречь движением ядра. Уравнение Шредингера имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (17.1)$$

и может быть решено точно. При этом получается спектр возможных уровней энергии (значения „термов“, как их называют в спектроскопии) и собственные функции (т. е. стационарные состояния) атома водорода. Спектр имеет дискретную часть с уровнями энергии $E = -2\pi R\hbar c/1^2, -2\pi R\hbar c/2^2, -2\pi R\hbar c/3^2, \dots$, где R — постоянная Ридберга,

$$E_N = -\frac{me^4}{2\hbar^2 N^2} = -\frac{2\pi R\hbar c}{N^2} = -\frac{2,18 \cdot 10^{-11}}{N^2} (\text{эрг}) = -\frac{13,60}{N^2} (\text{эВ}). \quad (17.2)$$

Эти энергии отрицательны, что соответствует тому факту, что потенциальная энергия электрона вблизи ядра является большой отрицательной величиной, так как следует затратить работу, чтобы удалить его на бесконечность, где потенциал равен нулю. Расстояние между отдельными уровнями постоянно уменьшается с увеличением главного квантового числа N ; в конце концов энергии при бесконечно больших квантовых числах обращаются в нуль. Физически это соответствует последовательному удалению электрона из области влияния ядра; когда электрон становится полностью свободным, его энергия становится равной нулю.

Непрерывный спектр соединяется с дискретным спектром (17.2) при нулевой энергии и покрывает всю область положительных энергий. В состояниях непрерывного спектра атом водорода ионизован. Положительная энергия равна кинетической энергии электрона после удаления его на бесконечность. В непрерывном спектре нет стационарных состояний в собственном смысле слова; электрон удаляется от ядра на произвольное расстояние по

прожествии достаточного промежутка времени. К тому же стационарное состояние математически соответствует нормированной волновой функции, а собственные функции непрерывного спектра не могут быть нормированы.

Появление серии, описываемой общей формулой (17.2) и сходящейся к некоторому конечному пределу, где начинается непрерывный спектр ионизованных состояний, характерно для всех атомных спектров.

Собственные значения (17.2) вырождены, т. е. каждому собственному значению принадлежит не одна, а несколько линейно независимых собственных функций. Собственное значение с индексом N („главное квантовое число“) является N^2 -кратно вырожденным.

Для удобства читателей приведем нормированные собственные функции. Их удобнее всего записывать в полярных координатах r , θ , φ (см. фиг. 7, стр. 185). Собственные функции равны¹⁾

$$\Psi_{l\mu}^N = R_{Nl}(\eta) Y_{l\mu}(\theta, \varphi),$$

$$R_{Nl}(\eta) = \left\{ \left(\frac{2}{Nr_0} \right)^3 \frac{(N-l-1)!}{2N[(N+l)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-1/2\eta} \eta^l L_{N+l}^{2l+1}(\eta), \quad (17.3)$$

$$Y_{l\mu}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\mu\varphi} \cdot \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-\mu)!}{(l+\mu)!} \right]^{1/2} \frac{(-\sin \theta)^\mu}{2^l l!} \times \\ \times \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^{l+\mu} (\cos^2 \theta - 1)^l.$$

Здесь $\eta = 2r/Nr_0$, где $r_0 = \hbar^2/me^2$ — „радиус первой боровской орбиты“. Заметим, что

$$Y_{l,-\mu}(\theta, \varphi) = (-1)^\mu Y_{l,\mu}^*.$$

Мы ввели индексы l („орбитальное квантовое число“) и μ („магнитное квантовое число“), для того чтобы различить N^2 собственных функций, принадлежащих собственному значению E_N . При фиксированном N число l может принимать значения $0, 1, 2, \dots, N-1$, а μ пробегает от $-l$ до $+l$ (независимо от значения N). Таким образом, полное число собственных функций, принадлежащих E_N , равно $\sum_{l=0}^{N-1} (2l+1) = N^2$. Выражение

¹⁾ Радиальная собственная функция $R_{Nl}(\eta)$ нормирована так, что $\int |R_{Nl}|^2 r^2 dr = 1$. Сферические гармоники $Y_{l\mu}$ уже были приведены на стр. 186. Заметим, что Кондон и Шортли (см. цитированную на стр. 186 книгу.—Ред.) через R_{Nl} обозначают радиальную функцию, умноженную на $\eta = 2r/Nr_0$.

(15.3а) определяет $Y_{l\mu}$, нормированную сферическую гармонику¹⁾. Производная $(2l+1)$ -го порядка от $(N+l)$ -го полинома Лагерра L_{N+l} , где

$$L_v(\eta) = (-1)^v \left[\eta^v - \frac{v^2}{1!} \eta^{v-1} + \frac{v^2(v-1)^2}{2!} \eta^{v-2} - \dots + (-1)^v v! \right],$$

обозначена через $L_{N+l}^{2l+1}(\eta)$.

Выражение (17.3) для волновой функции и ее связь с $Y_{l\mu}$ показывает, что орбитальное, или азимутальное, квантовое число l связано с $(2l+1)$ -мерным представлением группы вращений.

Спектры однократно ионизованного гелия, двукратно ионизованного лития и всех других систем, состоящих только из одного электрона и одного ядра, тесно связаны со спектром атома водорода. При этом необходимо лишь заменить потенциальную энергию в уравнении Шредингера на $-Ze^2/r$ (Z — заряд ядра), термы — на

$$E_N^{(Z)} = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{N^2}, \quad (17.2a)$$

а η в (17.3) — на

$$\eta^{(Z)} = \frac{2me^2Z}{\hbar^2 N} r = \frac{2Zr}{Nr_0}. \quad (17.3a)$$

Волновая функция ψ должна быть также умножена на $Z^{3/2}$ для сохранения правильной нормировки.

2. Спектр атома с несколькими, например n , электронами не может быть рассчитан точно. Это связано со сравнительно сложным видом потенциальной энергии

$$V = \sum_i^n \frac{-e^2 Z}{\sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}}. \quad (17.4)$$

Если бы в (17.4) отсутствовал второй член, включающий взаимное отталкивание электронов, электроны двигались бы только под действием постоянного поля ядра, и уравнение Шредингера

$$(H_1 + H_2 + \dots + H_n)\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n) = E\psi. \quad (17.5)$$

¹⁾ Как уже было отмечено ранее, фазы сферических гармоник были выбраны в соответствии с определением, данным в цитированной выше книге Кондона и Шортли. Определения и обозначения, принятые в настоящей книге, согласуются с определениями и обозначениями книги M. E. Rose, Multipole Fields, New York, 1955 (см. перевод: М. Роуз, Поля мультиполей, ИЛ, 1957. — Ред.). Эти определения и обозначения приведены в Приложении А.

где

$$H_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) - \frac{Ze^2}{\sqrt{x_k^2 + y_k^2 + z_k^2}}, \quad (17.5a)$$

могло бы быть решено точно. Собственные значения были бы суммами, а собственные функции — произведениями соответственно собственных значений и собственных функций оператора (17.5a) и могли бы быть выражены через (17.2a), (17.3), (17.3a):

$$\psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) = \psi_{l_1 \mu_1}^{N_1}(x_1, y_1, z_1) \dots \psi_{l_n \mu_n}^{N_n}(x_n, y_n, z_n), \quad (17.6)$$

$$E = E_{N_1} + E_{N_2} + \dots + E_{N_n}. \quad (17.6a)$$

Чтобы показать это, подставим эти выражения в (17.5) и составим $H_k \psi(x_1, \dots, z_n)$; это дает $E_{N_k} \psi(x_1, \dots, z_n)$, так как

$$H_k \psi_{l_k \mu_k}^{N_k}(x_k, y_k, z_k) = E_{N_k} \psi_{l_k \mu_k}^{N_k}(x_k, y_k, z_k),$$

а другие сомножители функции $\psi(x_1, \dots, z_n)$ ведут себя как постоянные относительно H_k .

Естественно, что (17.5) представляет собой лишь очень плохое приближение к действительному уравнению Шредингера. Несмотря на это, мы привыкли, по крайней мере в качестве общей ориентировки, исходить из этого или аналогичного приближения и рассматривать взаимодействие электронов как „воздушение“.

В общем случае большое число собственных функций принадлежит каждому из собственных значений (17.6a), так как квантовые числа l_k, μ_k в (17.6) могут принимать различные значения при одном и том же значении энергии. Кроме того, при заданной системе главных квантовых чисел N_k можно произвольным образом переставить отдельные электроны, не меняя собственного значения энергии. Однако если взаимодействие электронов вводится как возмущение, вырождение частично снимается и уровни расщепляются. Относительно получающихся при этом уровней, большинство из которых по-прежнему вырождено, с чисто теоретической точки зрения (если не считать грубой оценки их положения) ничего не известно, кроме их свойств симметрии. Эти последние проявляются в трансформационных свойствах соответствующих собственных функций относительно перестановки электронов, чистых вращений и инверсий (отражений)¹). Поэтому каждый уровень соответствует трем представлениям: одному представлению симметрической группы, одному — группе чистых вращений и одному — группе отражений. (Последние два обычно объединяются в пред-

¹⁾ Инверсией называется изменение знаков всех координат x_1, \dots, z_n .

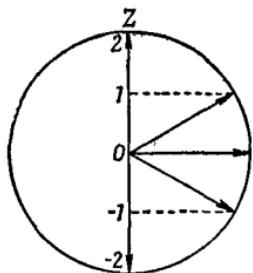
ставление группы вращений и отражений.) Соответствующими квантовыми числами (характеризующими представление) являются¹⁾:

Мультиплетное число S ,

Квантовое число орбитального момента L ,

Четность w .

3. Орбитальное квантовое число может принимать для различных уровней значения $L = 0, 1, 2, 3, \dots$. Соответствующие собственные значения принадлежат представлениям $\mathfrak{D}^{(0)}(R), \mathfrak{D}^{(1)}(R), \dots$ группы вращений²⁾. Они известны обычно как уровни S, P, D, F, \dots соответственно. Уровню S принадлежит только одна функция, P -уровню — три, D -уровню — пять и т. д. Те $2L + 1$ собственные функции, которые принадлежат терму с орбитальным



Фиг. 8. Если полный момент количества движения равен 2, то Z -компоненты этого момента могут принимать значения 2, 1, 0, $-1, -2$ (в единицах \hbar).

квантовым числом L , различаются магнитным квантовым числом m , которое также принимает целые значения и пробегает от $-L$ до L (см. фиг. 8). Соответствующие собственные функции принадлежат m -й строке неприводимого представления $\mathfrak{D}^{(L)}$.

С физической точки зрения орбитальное квантовое число представляет полный момент количества движения³⁾. Магнитное квантовое число, со своей стороны, соответствует проекции момента количества движения на ось Z . Задание числа m выделяет одно определенное направление в пространстве; поэтому оно требует задания представления полностью (а не только с точностью до преобразования подобия), чтобы определить функции, принадлежащие одной строке представления. Это можно осуществить, предположив, что вращения вокруг оси Z соответствуют диагональным матрицам [см. (15.6)]. С другой стороны, утверждение, что

¹⁾ Обычно большими латинскими буквами обозначаются квантовые числа атома в целом, а малыми — квантовые числа отдельных электронов. Квантовое число орбитального момента количества движения (или просто «орбитальное» квантовое число) часто также называется азимутальным квантовым числом.

²⁾ Из выражения (19.9б) на стр. 254 будет видно, что это также справедливо и для $\psi_{l\mu}^N$ при $l = 0, 1, 2, \dots$

³⁾ Мы отвлекаемся здесь от существования спина.

все собственные функции D -уровней принадлежат представлению $\mathfrak{D}^{(2)}(R)$, не требует, чтобы было выделено какое-либо направление в пространстве.

Уровни, принадлежащие тождественному (положительному) представлению группы отражений, называются *четными* (или уровнями с положительной четностью); остальные—*нечетными* (или уровнями с отрицательной четностью). Понятие четности, очень важное для анализа спектров, не имеет аналогии в классической теории, типа аналогии между орбитальным квантовым числом и моментом количества движения. Поведение при отражении, или четность, уровня указывается в виде индекса у символа уровня: $S_+, S_-, P_+, P_-, \dots$. Соответствующие представления трехмерной группы вращений и отражений обозначаются через $O_+, O_-, 1_+, 1_-, \dots$. Наиболее часто встречаются уровни $S_+, P_-, D_+, F_-, \dots$ и т. д.

Понятие о мультиплетности также чуждо классической теории. Каждому уровню системы из n электронов соответствует некоторое представление симметрической группы n -й степени. Не все представления встречаются в природе; встречаются лишь представления, *связанные* с представлениями, которые обозначены в гл. 13 через $D^{(0)}, D^{(1)}, \dots, D^{(\frac{1}{2}n)}$ (для четного числа электронов) или $D^{(\frac{1}{2}(n-1))}$ (для нечетного числа электронов). Причину этого трудно объяснить до обсуждения спина электрона и принципа Паули. Для четного числа электронов уровень с $S=0$ принадлежит представлению $\bar{D}^{(\frac{1}{2}n)}$, уровень с $S=1$ — представлению $\bar{D}^{(\frac{1}{2}(n-1))}$; представлением, которому принадлежит $S=\frac{1}{2}n$, является $\bar{D}^{(0)}$. Для того чтобы иметь возможность определять значение S по обозначению представления, а также для того, чтобы не смешивать с представлениями группы вращений, будем теперь писать

$$\bar{D}^{(k)} = \bar{\mathbf{A}}^{(S)}, \quad \text{где } S = \frac{1}{2}n - k. \quad (17.7)$$

Величина S может принимать значения $0, 1, 2, \dots$, для атомов с четным числом n электронов; при нечетном числе электронов будем пока пользоваться выражением (17.7), причем возможными значениями S тогда будут $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, \frac{n}{2}$. В атоме водорода возможно только одно значение, $S = \frac{1}{2}$, и симметрическая группа первой степени действительно имеет только одно представление. Значение S для уровня определяет его „мультиплетность“ $2S+1$. Для четного числа электронов мы имеем синглетные, триплетные, квинтетные и т. д. уровни, так как $2S+1$ может принимать значения $1, 3, 5, \dots$; при нечетном же числе электронов появляются дублетные, квартетные, секстетные и т. д. уровни. Все уровни

одноэлектронной задачи дублетны. Степень мультиплетности, т. е. значение $2S + 1$, пишется слева вверху у символа уровня. Так, $^1S_+$ означает четный синглетный S -уровень; $^2P_-$ — нечетный дублетный P -уровень и т. д. Уровни, принадлежащие антисимметричному представлению $\bar{\mathbf{D}}^{(0)} = \bar{\mathbf{A}}^{(1/2)}$, имеют наивысшую кратность $n + 1$, тогда как для синглетного уровня $S = 0$ и представлением является $\bar{\mathbf{D}}^{(1/2, n)} = \bar{\mathbf{A}}^{(0)}$.

Энергетические уровни имеют три качественные характеристики S , L и w , так как они принадлежат различным представлениям $\mathbf{A}^{(S)} \times \mathfrak{D}^{(L, w)}$ прямого произведения симметрической группы и группы вращений и отражений. Но так как в одном и том же спектре одному представлению принадлежат несколько уровней, то нужно ввести бегущий индекс N , чтобы различать между ними. Тогда уровень E_{SLw}^N имеет четыре индекса, N , S , L и w . Этому уровню принадлежат $(2L + 1)g_s$ собственных функций, где g_s — размерность представления $\mathbf{A}^{(S)}$. Чтобы различить между ними, нужно указать, какой строке x представления $\mathbf{A}^{(S)}$ они принадлежат и какое значение m принимает магнитное квантовое число. Собственная функция ψ_{xmt}^{NSLw} будет иметь всего шесть индексов, из которых по крайней мере один может быть опущен (а именно x , который не имеет физического смысла). Свойства уровней с различными S , L и w хорошо известны из опыта: наиболее важно то, что оптические переходы со сколько-нибудь значительной интенсивностью происходят только между уровнями, *орбитальные квантовые числа которых либо равны, либо отличаются на 1*. Кроме того, уровни должны иметь *различное поведение при отражениях* (различную четность) и *одну и ту же мультиплетность*. Эти комбинационные правила должны следовать из квантовой механики; их вывод на основе квантовой механики является предметом следующей главы.

4. Введение спина и магнитного момента электрона (см. гл. 20) приведет к радикальному видоизменению уравнения Шредингера.

Влияние спина наиболее ясно проявляется в *тонкой структуре спектральных линий*. При энергии, для которой простая теория Шредингера приводит к единственному уровню с орбитальным квантовым числом L и мультиплетным числом S , в действительности наблюдается „мультиплет“, т. е. несколько близко лежащих уровней. В мультиплете имеются $2L + 1$ или $2S + 1$ уровней, в зависимости от того, какое из этих чисел меньше; S -уровни ($L = 0$) — всегда простые; P -уровни ($L = 1$) — простые только в синглетной системе ($S = 0$), но двойные в дублетной системе; для триплетов и всех высших мультиплетов P -уровни триплетны.

и т. д. При достаточно больших значениях орбитального квантового числа, $L \geq S$, мультиплетность равна $2S+1$.

Чтобы различать между компонентами тонкой структуры мультиплета, им приписываются различные *полные квантовые числа* J , где

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S$$

имеется $2L+1$ или $2S+1$ значений J в зависимости от того, какое из чисел L и S меньше. Полное квантовое число играет роль полного момента количества движения, включая спин электрона.

Правила отбора для L , S и ω будут справедливы для всех $2L+1$ или $2S+1$ уровней мультиплета¹⁾. Кроме того, имеется правило отбора для J , совпадающее с правилом отбора для L : в оптических переходах J меняется на ± 1 или 0 ; переходы между двумя уровнями с $J=0$ запрещены.

5. Вернемся теперь к изложению, прерванному в конце п. 2 (стр. 216) настоящей главы, где мы установили простое уравнение Шредингера (17.5), решения которого (17.6), (17.6а) могли быть сразу написаны. В общем случае эти собственные значения оказались очень сильно вырожденными. Однако, как уже было указано, при включении взаимного отталкивания электронов, учитываемого полным потенциалом (17.4), и при использовании, например, метода возмущений Релея — Шредингера собственные значения (17.6а) расщепляются на ряд уровней, характеризуемых символами, о которых говорилось выше. Определение числа и рода уровней, возникающих из заданного уровня [см. (17.6а)], будем называть *принципом построения*²⁾.

При выводе принципа построения не следует забывать, что уравнение Шредингера дает также уровни, соответствующие состояниям, исключаемым принципом Паули, и в действительности не существующие. Однако мы будем определять лишь число тех уровней, которые действительно существуют.

Эти уровни, если отвлечься от спина, являются уровнями, соответствующими представлению $\bar{D}^{(k)} = \bar{A}^{(1/2, n-k)}$; при учете же спина оказывается, что все действительно существующие собственные значения имеют антисимметричные собственные функции (см. гл. 22). Принцип построения будет выведен методом Слетера.

¹⁾ В действительности правила для L и S справедливы только тогда, когда спиновые взаимодействия малы.

²⁾ Соответствующий английский термин building-up principle был предложен Герцбергом (G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, New York, 1937; см. перевод: Г. Герцберг, *Атомные спектры и строение атома*, М., 1947) в качестве эквивалента немецкого Aufbauprinzip. (В настоящем издании мы будем пользоваться термином „принцип построения“.—Прим. ред.)

Модель векторного сложения

6. Рассмотрим здесь простой, сильно упрощенный случай принципа построения, в котором тождественность электронов не учитывается, а в качестве группы симметрии уравнения Шредингера берется лишь группа вращений¹⁾.

Рассмотрим две системы, каждая из которых состоит в простейшем случае из одного электрона; при этом оба электрона движутся вокруг одного и того же ядра. Пусть энергия первой системы равна E , причем система находится в состоянии с орбитальным квантовым числом l . Пусть далее $\psi_{-l}, \psi_{-l+1}, \dots, \psi_l$ являются $2l+1$ собственными функциями этого собственного значения. Тогда

$$\mathbf{P}_R \psi_\mu = \sum_{\mu'} \mathfrak{D}^{(l)}(R)_{\mu' \mu} \psi_{\mu'}, \quad (17.8)$$

где \mathbf{P}_R — оператор вращения координат первой системы. Пусть энергия второй системы равна \bar{E} , орбитальное квантовое число \bar{l} и собственные функции $\bar{\psi}_{-\bar{l}}, \bar{\psi}_{-\bar{l}+1}, \dots, \bar{\psi}_{\bar{l}}$. Тогда

$$\bar{\mathbf{P}}_R \bar{\psi}_v = \sum_{v'} \mathfrak{D}^{(\bar{l})}(R)_{v' v} \bar{\psi}_{v..} \quad (17.8a)$$

Два оператора $\bar{\mathbf{P}}_R$ и \mathbf{P}_R различны, так как \mathbf{P}_R вращает координаты, от которых зависят функции ψ_μ , а $\bar{\mathbf{P}}_R$ вращает переменные, от которых зависит функция $\bar{\psi}_v$, причем эти два набора переменных различны. Следовательно, все \mathbf{P}_R коммутируют со всеми $\bar{\mathbf{P}}_R$, причем $\mathbf{P}_R \bar{\psi}_v = \bar{\psi}_v$ и $\bar{\mathbf{P}}_R \psi_\mu = \psi_\mu$, так как \mathbf{P}_R не действует на переменные функций $\bar{\psi}_v$, а $\bar{\mathbf{P}}_R$ — на переменные функций ψ_μ .

Если мы будем теперь рассматривать эти две системы как одну, то, согласно (17.6) и (17.6a), собственные значения будут суммами, а собственные функции — произведениями соответствующих величин для отдельных систем. Все $(2l+1)(2\bar{l}+1)$ собственных функций

$$\begin{aligned} & \psi_{-l}\bar{\psi}_{-\bar{l}}, \psi_{-l}\bar{\psi}_{-\bar{l}+1}, \dots, \psi_{-l}\bar{\psi}_{\bar{l}-1}, \psi_{-l}\bar{\psi}_{\bar{l}}, \\ & \cdot, \cdot, \cdot, \dots, \cdot, \cdot, \cdot, \\ & \psi_l\bar{\psi}_{-\bar{l}}, \psi_l\bar{\psi}_{-\bar{l}+1}, \dots, \psi_l\bar{\psi}_{\bar{l}-1}, \psi_l\bar{\psi}_{\bar{l}} \end{aligned} \quad (17.9)$$

принадлежат собственному значению $E + \bar{E}$. Теперь возникает вопрос о том, какие операторы будет содержать группа составной системы, если учесть взаимодействие между системами. Ясно, что

¹⁾ См. E. Fues, Zs. f. Phys., 51, 817 (1928).

это не все прямое произведение двух групп операторов P_R и $\bar{P}_{\bar{R}}$, элементы которого $P_R \bar{P}_{\bar{R}}$ соответствовали бы одновременным, но различным вращениям координатных систем переменных, от которых зависят функции ψ и $\bar{\psi}$. Группа, которую мы должны рассматривать, это такая группа, в которой две системы осей претерпевают одно и то же вращение; эта группа не содержит всех операторов $P_R \bar{P}_{\bar{R}}$, а лишь операторы $P_R \bar{P}_R$. Группа операторов $P_R \bar{P}_R$ изоморфна простой группе вращений. Из $RQ = T$ следует, что

$$P_R \bar{P}_R \cdot P_Q \bar{P}_Q = P_R P_Q \cdot \bar{P}_R \bar{P}_Q = P_T \bar{P}_T.$$

Если применить операторы $P_R \bar{P}_R$ к функциям (17.9), то получающиеся при этом функции могут быть записаны в виде линейных комбинаций исходных.

Согласно (17.8) и (17.8a),

$$\begin{aligned} P_R \bar{P}_R \psi_{\mu} \bar{\psi}_{\nu} &= P_R \psi_{\mu} \cdot \bar{P}_R \bar{\psi}_{\nu} = \\ &= \sum_{\mu'} \mathfrak{D}^{(l)}(R)_{\mu' \mu} \psi_{\mu'} \sum_{\nu'} \mathfrak{D}^{(\bar{l})}(R)_{\nu' \nu} \bar{\psi}_{\nu'}, = \sum_{\mu' \nu'} \Delta(R)_{\mu' \nu'; \mu \nu} \psi_{\mu'} \bar{\psi}_{\nu'}. \end{aligned} \quad (17.10)$$

Представление $\Delta(R)$, принадлежащее $(2l+1)(2\bar{l}+1)$ функциям (17.9) составной системы, является прямым произведением¹⁾ двух представлений $\mathfrak{D}^{(l)}$ и $\mathfrak{D}^{(\bar{l})}$ отдельных систем:

$$\begin{aligned} \Delta(R)_{\mu' \nu'; \mu \nu} &= \mathfrak{D}^{(l)}(R)_{\mu' \mu} \mathfrak{D}^{(\bar{l})}(R)_{\nu' \nu}, \\ \Delta(R) &= \mathfrak{D}^{(l)}(R) \times \mathfrak{D}^{(\bar{l})}(R). \end{aligned} \quad (17.11)$$

Найдем теперь неприводимые компоненты представления $\Delta(R)$. Наиболее просто это сделать, разлагая его характер по характерам неприводимых представлений. Характер представления $\Delta(R)$, где R соответствует вращению на угол φ , равен

$$\begin{aligned} \sum_{\mu \nu} \Delta(R)_{\mu \nu; \mu \nu} &= \sum_{\mu} \mathfrak{D}^{(l)}(R)_{\mu \mu} \sum_{\nu} \mathfrak{D}^{(\bar{l})}(R)_{\nu \nu} = \\ &= \chi^{(l)}(\varphi) \chi^{(\bar{l})}(\varphi) = \sum_{\mu=-l}^l \exp(i\mu\varphi) \sum_{\nu=-\bar{l}}^{\bar{l}} \exp(i\nu\varphi). \end{aligned} \quad (17.12)$$

¹⁾ Мы имеем здесь дело с некоторым типом прямого произведения, отличным от рассмотренных в предыдущей главе, где мы соединили две операции симметрии (вращение R и отражение I), расширяя тем самым группу. Здесь же мы комбинируем две системы, имеющие одинаковую симметрию; тогда составная система имеет ту же самую симметрию.

Чтобы разложить это выражение на неприводимые характеристы, можно представить (17.12) символически в виде таблицы. Образуем столбец для каждой экспоненциальной функции $\exp(i\chi\varphi)$ (где $\chi = -l - \bar{l}, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, l + \bar{l}$) и поставим в этом столбце знак плюс каждый раз, когда $\exp(i\chi\varphi)$ встречается в (17.12). Наименьшим значением χ , которое нам встретится, будет $-l - \bar{l}$, а наибольшим $l + \bar{l}$; таким образом, всего в таблице будет $2l + 2\bar{l} + 1$ столбцов. Строки таблицы будем нумеровать значениями ν в $\chi = \nu + \mu$; таким образом, в строке ν мы будем ставить знаки плюс, возникающие от $2l + 1$ членов $\exp[i(\nu - l)\varphi], \exp[i(\nu - l + 1)\varphi], \dots, \exp[i(\nu + l)\varphi]$. Если принять, что $l > \bar{l}$, получим табл. 1.

ТАБЛИЦА 1
Наличие функции $\exp(i\chi\varphi)$ в характере

χ	$-l - \bar{l}$.	.	.	$-l + \bar{l}$.	$l - \bar{l}$.	.	$l + \bar{l}$
$-l$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
\dots		+	+	+	+	+	+	+	+	
0		+	+	+	+	+	+	+	+	
\dots			+	+	+	+	+	+	+	
\bar{l}				+	+	+	+	+	+	+

Перемещая знаки плюс внутри столбцов, сделаем теперь так, чтобы каждая строка представляла неприводимый характер. [Это, разумеется, не меняет числа появлений $\exp(i\chi\varphi)$ в суммах.] Если, например, часть таблицы, лежащую слева от пунктирной линии, повернуть на 180° вокруг строки с $\nu = 0$, отмеченной стрелкой (\rightarrow), то в результате получим табл. 2.

Первый знак плюс в ν -й строке принадлежит теперь столбцу $-\nu - l$; экспонентами, соответствующими ν -й строке табл. 2, будут

$$\exp[-i(\nu + l)\varphi] + \exp[-i(\nu + l - 1)\varphi] + \dots + \exp[i(\nu + l - 1)\varphi] + \exp[i(\nu + l)\varphi] = \chi^{(l+\nu)}(\varphi). \quad (17.13)$$

Вместе они дают в точности характер неприводимого представления с $L = l + \nu$. Тогда вся таблица будет содержать неприводимые представления с

$$L = l - \bar{l}, l - \bar{l} + 1, \dots, l + \bar{l} - 1, l + \bar{l}. \quad (17.E.1)$$

ТАБЛИЦА 2

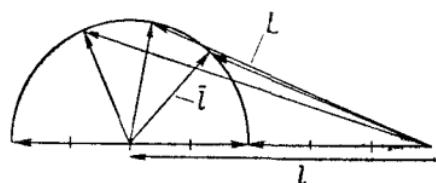
Неприводимые представления, входящие в матрицу $\Delta(R)$

$\begin{array}{c} x \\ y \end{array}$	$-l-\bar{l}$.	.	.	$-l+\bar{l}$.	$l-\bar{l}$.	.	$l+\bar{l}$
$-l$					+	+	+			
\dots					+	+	+	+		
0	\rightarrow		+	+	+	+	+	+	+	
\dots		+	+	+	+	+	+	+	+	+
\bar{l}	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Так, при $\bar{l} \leq l$ уровень $E + \bar{E}$ расщепляется под влиянием взаимодействия на $2\bar{l} + 1$ уровней с орбитальными квантовыми числами (17.Е.1). Неприводимыми компонентами произведения $\mathfrak{D}^{(l)}(R) \times \mathfrak{D}^{(\bar{l})}(R)$ в этом случае будут $\mathfrak{D}^{(L)}$ с L из (17.Е.1), причем каждое из этих значений L встречается один и только один раз. Если $l \leq \bar{l}$, роли l и \bar{l} меняются местами; таким образом, в общем случае L принимает значения

$$L = |l - \bar{l}|, |l - \bar{l}| + 1, \dots, l + \bar{l} - 1, l + \bar{l}. \quad (17.14)$$

Эта „модель векторного сложения“ (см. фиг. 9) имеет весьма обширную применимость и большое значение для всей спектроскопии. Две системы, связь между которыми устанавливается с помощью этой модели, не обязательно должны состоять из отдельных



Фиг. 9. Сложение двух моментов количества движения с $l = 5$ и $\bar{l} = 2$ дает возможные значения $L = 3, 4, 5, 6$ и 7 .

электронов¹⁾, а могут сами быть сложными системами. Модель векторного сложения, как мы увидим, применима также к сочетанию спинового квантового числа с орбитальным квантовым числом (получающееся при этом число L называется „полным квантовым числом“) или к сложению полного квантового числа с ядерным спином и т. д.

¹⁾ Разумеется, в том простом виде, в котором модель приведена здесь, она не может описывать все детали в случае двух электронов, поскольку она не учитывает тождественности частиц.

7. Мы знаем теперь, что представление $\mathfrak{D}^{(l)} \times \mathfrak{D}^{(\bar{l})}$ эквивалентно представлению

$$\left| \begin{array}{ccccc} \mathfrak{D}^{(|l-\bar{l}|)} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \mathfrak{D}^{(|l-\bar{l}|+1)} & & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \dots & \mathfrak{D}^{(l+\bar{l}-1)} & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \mathfrak{D}^{(l+\bar{l})} \end{array} \right| = M(R), \quad (17.15)$$

которое мы кратко обозначим через $M(R)$. Поэтому должна существовать матрица S , которая преобразует одно представление в другое:

$$\mathfrak{D}^{(l)}(R) \times \mathfrak{D}^{(\bar{l})}(R) = S^{-1}M(R)S. \quad (17.16)$$

Так как $M(R)$ и $\mathfrak{D}^{(l)} \times \mathfrak{D}^{(\bar{l})}$ унитарны, можно принять (теорема 1а гл. 9, стр. 96), что S унитарна, т. е. $S^{-1} = S^\dagger$.

Матрица S является квадратной матрицей в широком смысле; такие матрицы обсуждались в гл. 2. Строки и столбцы матриц $\mathfrak{D}^{(l)} \times \mathfrak{D}^{(\bar{l})}$ нумеруются двумя индексами μ и ν , и так же должны быть пронумерованы столбцы матрицы S . Строки и столбцы матриц $M(R)$ также имеют два индекса, но иного рода: первый индекс L показывает, какое представление $\mathfrak{D}^{(L)}$ встречается в данной строке, а второй индекс m указывает, какая строка этого представления рассматривается. Элементами матрицы $M(R)$ являются

$$M(R)_{L'm'; Lm} = \delta_{LL'} \mathfrak{D}^{(L)}(R)_{m'm}. \quad (17.17)$$

Поэтому строки матрицы S должны быть размечены индексами L, m , где L пробегает от $|l - \bar{l}|$ до $l + \bar{l}$, а m от $-L$ до L . В подробной записи (17.16) принимает вид

$$\mathfrak{D}^{(l)}(R)_{\mu'\mu} \mathfrak{D}^{(\bar{l})}(R)_{\nu'\nu} = \sum_{m'm} \sum_L S^*_{Lm'; \mu'\nu'} \mathfrak{D}^{(L)}(R)_{m'm} S_{Lm; \mu\nu}. \quad (17.16a)$$

Значение матрицы S заключается в том, что она определяет такие линейные комбинации произведений $\psi_\mu \bar{\psi}_\nu$

$$\Psi_m^L = \sum_{\mu\nu} S^*_{Lm; \mu\nu} \psi_\mu \bar{\psi}_\nu. \quad (17.18)$$

которые преобразуются по неприводимым представлениям при применении операторов $\mathbf{P}_R \bar{\mathbf{P}}_R$, оставляющих систему (включая взаимодействие между моментами l и \bar{l}) инвариантной. Функции Ψ_m^L преобразуются следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_R \bar{\mathbf{P}}_R \Psi_m^L &= \sum S_{Lm; \mu\nu}^* \mathbf{P}_R \psi_\mu \cdot \bar{\mathbf{P}}_R \bar{\psi}_\nu = \\ &= \sum_{\mu\nu} \sum_{\mu'\nu'} S_{Lm; \mu\nu}^* \mathfrak{D}^{(l)}(R)_{\mu'|\mu} \mathfrak{D}^{(\bar{l})}(R)_{\nu'|\nu} \psi_{\mu'} \bar{\psi}_{\nu'} = \\ &= \sum_{\mu\mu'} \sum_{\nu\nu'} \sum_{L'm'} S_{Lm; \mu\nu}^* \mathfrak{D}^{(l)}(R)_{\mu'|\mu} \mathfrak{D}^{(\bar{l})}(R)_{\nu'|\nu} S_{L'm'; \mu'\nu'} \Psi_{m'}^{L'} = \\ &= \sum_{L'm'} [\mathbf{S} \cdot \mathfrak{D}^{(l)}(R) \times \mathfrak{D}^{(\bar{l})}(R) \cdot \mathbf{S}^{-1}]_{L'm'; Lm} \Psi_{m'}^{L'} = \\ &= \sum_{L'm'} M(R)_{L'm'; Lm} \Psi_{m'}^{L'} = \sum_m \mathfrak{D}^{(L)}(R)_{m'm} \Psi_m^L. \end{aligned} \quad (17.19)$$

Они являются поэтому собственными функциями первого приближения („правильными линейными комбинациями“ из гл. 5) возмущенной составной системы.

Чтобы определить коэффициенты $S_{Lm; \mu\nu}^*$, применим прежде всего оператор $\mathbf{P}_R \bar{\mathbf{P}}_R$ к функции (17.18), где R представляет собой вращение на угол α вокруг оси Z . Левая часть умножается при этом на $\exp(+im\alpha)$ и то же самое должно иметь место для правой части:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu\nu} S_{Lm; \mu\nu}^* e^{im\alpha} \psi_\mu \bar{\psi}_\nu &= \sum_{\mu\nu} S_{Lm; \mu\nu}^* \mathbf{P}_R \psi_\mu \bar{\mathbf{P}}_R \bar{\psi}_\nu = \\ &= \sum_{\mu\nu} S_{Lm; \mu\nu}^* e^{i\mu\alpha} e^{i\nu\alpha} \psi_\mu \bar{\psi}_\nu. \end{aligned} \quad (17.20)$$

Поэтому, в силу линейной независимости произведений $\psi_\mu \bar{\psi}_\nu$, имеем

$$S_{Lm; \mu\nu} = 0 \quad \text{при } m \neq \mu + \nu. \quad (17.20a)$$

Тот же самый результат получается из (17.16а), если учесть явную зависимость коэффициентов представления от α и γ , согласно (15.8), и приравнять члены, одинаково зависящие от α и γ . Записывая¹⁾

$$S_{L, \mu+\nu; \mu\nu} = s_{L\mu\nu}, \quad (17.20b)$$

¹⁾ Элементы матрицы \mathbf{S} , а именно $S_{L, \mu+\nu; \mu\nu} = s_{L\mu\nu}^{(l\bar{l})}$, дающие те линейные комбинации произведений $\psi^{(l)} \bar{\psi}^{(\bar{l})}$, которые преобразуются по $\mathfrak{D}^{(L)}$, известны как коэффициенты векторного сложения. Кондон и Шортли (см. цитированную выше книгу этих авторов) обозначают их через $s_{L\mu\nu}^{(l\bar{l})} = (\bar{l}l| \mu\nu | l\bar{l}Lm)$.

приводим (17.16а) к виду

$$\mathfrak{D}^{(l)}(R)_{\mu', \mu} \mathfrak{D}^{(\bar{l})}(R)_{v', v} = \sum_{L=|l-\bar{l}|}^{l+\bar{l}} s_{L\mu'v'}^* \mathfrak{D}^{(L)}(R)_{\mu'+v'; \mu+v} s_{L\mu v}. \quad (17.166)$$

Равенство (17.16) не определяет матрицу S однозначно. Поскольку $M(R)$ коммутирует с диагональной матрицей

$$u = \begin{pmatrix} \omega_{|l-\bar{l}|} 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \omega_{|l-\bar{l}|+1} 1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \omega_{l+\bar{l}-1} 1 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \omega_{l+\bar{l}} 1 \end{pmatrix},$$

правая часть (17.16) не меняется, если S заменить на uS . Чтобы uS оставалась унитарной, и также должна быть унитарной; для этого абсолютные значения всех ω должны быть равны 1. Элементы матрицы uS , которая будет входить вместо S , равны

$$(uS)_{Lm; \mu v} = \omega_L S_{Lm; \mu v}.$$

Соответствующим выбором матриц ω можно всегда сделать так, чтобы элементы

$$S_{L, l-\bar{l}; l, -\bar{l}} = s_{L, l, -\bar{l}} = |s_{L, l, -\bar{l}}| \quad (17.21)$$

стали вещественными и положительными. В дальнейшем предполагается, что такой выбор уже сделан¹⁾. Умножим теперь (17.166) на $\mathfrak{D}^{(L')}(R)_{\mu'+v'; \mu+v}^*$ и проинтегрируем по всей группе. В силу соотношений ортогональности, справедливых для коэффициентов представлений, в правой части остается только один член; полагая $L' = L$ (и записывая $h = \int dR$), получаем

$$\int \mathfrak{D}^{(l)}(R)_{\mu', \mu} \mathfrak{D}^{(\bar{l})}(R)_{v', v} \mathfrak{D}^{(L)}(R)_{\mu'+v'; \mu+v}^* dR = h \frac{s_{L\mu'v'}^* s_{L\mu v}}{2L+1}. \quad (17.22)$$

Чтобы определить $s_{L\mu v}$, нет необходимости вычислять интеграл в (17.22) при всех возможных значениях L , μ' , v' , μ и v ; достаточно найти его для одной пары значений μ' , v' и при всех L ,

¹⁾ Этот выбор приводит к тем же самим коэффициентам векторного сложения, которые даны в цитированных выше книгах Е. Кондона и Г. Шортли, а также М. Роуза (см. обсуждение в Приложении А), и которые использовались Ракá [G. Racah, Phys. Rev., 62, 438 (1942); Phys. Rev., 63, 367 (1943)]. Ниже мы увидим, что все получающиеся при этом коэффициенты вещественны, так что нет необходимости делать различие между S и S^* .

μ , ν (и l , \bar{l}). Чтобы по возможности упростить формулы, положим $\mu' = l$ и $\nu' = -\bar{l}$, тогда, согласно (15.27a) и (15.27b), получим

$$\begin{aligned} & \sqrt{\binom{2l}{l-\mu} \binom{2\bar{l}}{\bar{l}-\nu}} \sum_x (-1)^{x+\bar{l}+\nu} \times \\ & \times \frac{V(L+\mu+\nu)!(L-\mu-\nu)!(L+l-\bar{l})!(L-l+\bar{l})!}{(L-l+\bar{l}-x)!(L+\mu+\nu-x)!x!(x+l-\bar{l}-\mu-\nu)!} \times \\ & \times \int \cos^{2L+2\bar{l}+2\mu-2x} \frac{1}{2} \beta \cdot \sin^{2\bar{l}-2\mu+2x} \frac{1}{2} \beta dR = h \frac{s_{L, l, -\bar{l}}^* s_{L\mu\nu}}{2L+1}. \quad (17.23) \end{aligned}$$

Как и следовало ожидать, α и γ выпали.

Теперь нам понадобятся интегралы вида

$$\int \cos^{2a} \frac{1}{2} \beta \sin^{2b} \frac{1}{2} \beta dR.$$

Они получаются также из соотношений ортогональности коэффициентов представления; эти соотношения имеют вид

$$\frac{h}{2j+1} = \int |\mathfrak{D}^{(j)}(R)_{j\mu}|^2 dR = \binom{2j}{j-\mu} \int \cos^{2j+2\mu} \frac{1}{2} \beta \sin^{2j-2\mu} \frac{1}{2} \beta dR.$$

Тогда, если $j+\mu=a$, $j-\mu=b$,

$$\int \cos^{2a} \frac{1}{2} \beta \sin^{2b} \frac{1}{2} \beta dR = g \frac{b! a!}{(a+b+1)!}. \quad (17.24)$$

Если подставить значение этого интеграла в (17.23), то найдем

$$\begin{aligned} & \sum_x (-1)^{x+\bar{l}+\nu} \frac{V(2l)!(2\bar{l})!(L+\mu+\nu)!(L-\mu-\nu)!(L+l-\bar{l})!(L-l+\bar{l})!}{(L+l+\bar{l}+1)! \sqrt{(l-\mu)!(l+\mu)!(\bar{l}-\nu)!(\bar{l}+\nu)!}} \times \\ & \times \frac{(L+\bar{l}+\mu-x)!(l-\mu+x)!(2L+1)}{(L-l+\bar{l}-x)!(L+\mu+\nu-x)!x!(x+l-\bar{l}-\mu-\nu)!} = s_{L, l, -\bar{l}}^* s_{L\mu\nu}. \quad (17.25) \end{aligned}$$

Чтобы определить $s_{L, l, -\bar{l}}$, положим $\mu=l$, $\nu=-\bar{l}$; тогда

$$\begin{aligned} & \frac{2L+1}{(L+l+\bar{l}+1)!} \sum_x \frac{(-1)^x (L+l-\bar{l})!(L-l+\bar{l})!(L+\bar{l}+l-x)!}{(L-l+\bar{l}-x)!(L+l-\bar{l}-x)!x!} = \\ & = |s_{L, l, -\bar{l}}|^2 = (s_{L, l, -\bar{l}})^2, \quad (17.25a) \end{aligned}$$

где при получении последнего выражения было использовано соотношение (17.21). В приложении к настоящей главе будет показано, что

$$\sum_x (-1)^x \binom{L-l+\bar{l}}{x} \frac{(L+\bar{l}+l-x)!}{(L+l-\bar{l}-x)!} = (2\bar{l})! \binom{2l}{L+l-\bar{l}}. \quad (17.26)$$

Пользуясь этой суммой в (17.25а), окончательно получаем

$$s_{L, l, -\bar{l}} = \sqrt{\frac{(2L+1)(2l)!(2\bar{l})!}{(L+l+\bar{l}+1)!(l+\bar{l}-L)!}}, \quad (17.27a)$$

откуда, используя (17.25), находим

$$\begin{aligned} s_{L\mu\nu}^{(l, \bar{l})} &= \frac{V(L+l-\bar{l})!(L-l+\bar{l})!(l+\bar{l}-L)!(L+\mu+\nu)!(L-\mu-\nu)!}{V(L+l+\bar{l}+1)!(l-\mu)!(l+\mu)!(\bar{l}-\nu)!(\bar{l}+\nu)!} \times \\ &\times \sum_x \frac{(-1)^{x+\bar{l}+\nu} \sqrt{2L+1} (L+\bar{l}+\mu-\nu)!(l-\mu+\nu)!}{(L-l+\bar{l}-\nu)!(L+\mu+\nu-\nu)!x!(x+l-\bar{l}-\mu-\nu)!}. \end{aligned} \quad (17.27)$$

Это соотношение показывает, что условие, принятное в (17.21), действительно делает все $s_{L\mu\nu}$ вещественными: $s_{L\mu\nu}^* = s_{L\mu\nu}$.

Суммирование по x в последнем выражении, так же как и в (15.27), должно производиться по всем целым числам; бесконечные значения факториалов в знаменателе ограничивают x промежутком между наибольшим из двух чисел 0 и $\bar{l}-l+\mu+\nu$ и наименьшим из чисел $L+\mu+\nu$ и $L-l+\bar{l}$, как и в гл. 15. Величины s по-прежнему зависят от двух чисел l и \bar{l} наряду с их индексами L , μ , ν ; l и \bar{l} служат для обозначения того, какое именно произведение $\mathfrak{D}^{(l)} \times \mathfrak{D}^{(\bar{l})}$ может быть приведено с их помощью. Кроме того, s существенно не меняются¹⁾, если одновременно переставить l и \bar{l} , с одной стороны, и μ и ν , с другой. Это не видно непосредственно из выражения (17.27), так как суммирование по x не может быть выполнено в общем случае в замкнутом виде. В случае же $\mu+\nu=L$ из всей суммы не обращается в нуль лишь один член ($x=L-l+\bar{l}$) и мы получаем

$$\begin{aligned} s_{L, \mu, L-\mu}^{(l, \bar{l})} &= (-1)^{l-\mu} \times \\ &\times \sqrt{\frac{(2L+1)!(l+\bar{l}-L)!(l+\mu)!(L+\bar{l}-\mu)!}{(L+l+\bar{l}+1)!(L+l-\bar{l})!(L-l+\bar{l})!(l-\mu)!(\bar{l}-L+\mu)}}. \end{aligned} \quad (17.27b)$$

Представим теперь также в явном виде соотношения для s , которые следуют из унитарности матрицы S [соотношение (17.27) показывает, что S вещественна]:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} s_{L, \mu, m-\mu}^{(l, \bar{l})} s_{L, \mu, m-\mu}^{(l, \bar{l})} &= \delta_{LL}, \\ \sum_L s_{L, \mu, m-\mu}^{(l, \bar{l})} s_{L, \mu', m-\mu'}^{(l, \bar{l})} &= \delta_{\mu\mu'}. \end{aligned} \quad (17.28)$$

¹⁾ Числа l и \bar{l} не входят в (17.21) совершенно одинаковым образом; следовательно, $s_{L\mu\nu}^{(l, \bar{l})} = (-1)^{l+\bar{l}-L} s_{L\bar{\nu}\mu}^{(\bar{l}, l)}$.

8. Теперь мы определили все коэффициенты, которые входят в (17.16б) и (17.18):

$$\Psi_m^L = \sum_{\mu} s_{L, \mu, m-\mu}^{(l \bar{l})} \psi_{\mu} \bar{\psi}_{m-\mu}. \quad (17.18a)$$

Следует заметить, что в (17.18а) мы имеем случай (разумеется, один из наиболее важных), в котором „правильные линейные комбинации“ первого приближения теории возмущений могут быть найдены лишь из общих соображений; соотношение (17.18а) справедливо в самом общем случае для всех возмущений, не выделяющих направления в пространстве. Это следует из того известного нам с самого начала факта, что все правильные линейные комбинации „принадлежат одной строке некоторого неприводимого представления“ и что только одна линейная комбинация может быть построена из функций (17.9), принадлежащих m -й строке представления $\mathfrak{D}^{(L)}$, если вообще она может быть построена (т. е. если L лежит между $|l - \bar{l}|$ и $l + \bar{l}$). С другой стороны, если другие собственные функции, кроме (17.9), принадлежат тому же собственному значению невозмущенной задачи, то возможно, что существует несколько линейных комбинаций с нужными свойствами, а „правильная“ из них может быть линейной комбинацией только этих функций.

Формула (17.16б) имеет много приложений. Прежде всего, она справедлива не только для вещественных представлений (для целых l), но и для двузначных представлений гл. 15. Она включает, в частности, формулы для интенсивности линий мультиплетов и зеемановских компонент (см. гл. 23).

Ясно, что $\mathfrak{D}^{(l)}(R)_{\mu' \mu} \mathfrak{D}^{(\bar{l})}(R)_{v v}$ может быть выражено через коэффициенты представлений, так как они образуют полную систему функций. Очевидно также, что в формулу (17.16б) могут входить только те коэффициенты, которые встречаются в некотором представлении в $(\mu' + v')$ -й строке и в $(\mu + v)$ -м столбце, так как только они имеют правильную зависимость от α и γ . Кроме того, (17.16б) показывает также, что L может изменяться между $|l - \bar{l}|$ и $l + \bar{l}$. Если оба числа l и \bar{l} — целые или полуцелые, то все L в (17.16б) — целые; если, с другой стороны, одно из них целое, а другое — полуцелое, то все L — полуцелые. Суммирование всегда ведется целыми шагами от нижней границы до верхней.

При $\bar{l} = 0$ формула (17.16б) тривиальна; для $\bar{l} = 1/2$ и 1 коэффициенты $s_{L \mu v}^{(l \bar{l})}$ приведены в табл. 3 и 4¹⁾.

¹⁾ Коэффициенты $s_{L \mu v}^{(l \bar{l})}$ легко запомнить, если иметь в виду, что они обращаются в нуль при $|\mu| > l$ или $|\mu + v| > L$, т. е. во всех случаях, когда один из коэффициентов представления в (17.22) теряет смысл.

ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты векторного сложения $s_{L,\mu,\nu}^{(\mu/2)}$

L	$\nu = -\frac{1}{2}$	$\nu = +\frac{1}{2}$
$l - \frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{l+\mu}}{\sqrt{2l+1}}$	$-\frac{\sqrt{l-\mu}}{\sqrt{2l+1}}$
$l + \frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{l-\mu+1}}{\sqrt{2l+1}}$	$\frac{\sqrt{l+\mu+1}}{\sqrt{2l+1}}$

ТАБЛИЦА 4

Коэффициенты векторного сложения $s_{L,\mu,\nu}^{(l)}$

L	$\nu = -1$	0	+1
$l - 1$	$\sqrt{\frac{(l+\mu)(l+\mu-1)}{2l(2l+1)}}$	$-\sqrt{\frac{(l-\mu)(l+\mu)}{l(2l+1)}}$	$\sqrt{\frac{(l-\mu-1)(l-\mu)}{2l(2l+1)}}$
l	$\sqrt{\frac{(l-\mu+1)(l+\mu)}{2l(l+1)}}$	$\frac{\mu}{\sqrt{l(l+1)}}$	$-\sqrt{\frac{(l+\mu+1)(l-\mu)}{2l(l+1)}}$
$l + 1$	$\sqrt{\frac{(l-\mu+1)(l-\mu+2)}{(2l+1)(2l+2)}}$	$\sqrt{\frac{(l-\mu+1)(l+\mu+1)}{(2l+1)(l+1)}}$	$\sqrt{\frac{(l+\mu+1)(l+\mu+2)}{(2l+1)(2l+2)}}$

ПРИЛОЖЕНИЕ

Соотношение между биномиальными коэффициентами

Чтобы доказать соотношение (17.26), будем исходить из тождества

$$\sum_x \binom{a}{x} \binom{b}{c-x} = \binom{a+b}{c}. \quad (17.29)$$

Здесь в левую часть входит коэффициент при x^x в $(1+x)^a$, умноженный на коэффициент при x^{c-x} в $(1+x)^b$ и просуммированный по всем x , т. е. коэффициент при x^c в $(1+x)^a(1+x)^b = (1+x)^{a+b}$; это и есть выражение в правой части (17.29).

Пусть a — целое положительное число; b может быть положительным или отрицательным. Заметим также, что при $u < 0$

$$\begin{aligned} \binom{u}{v} &= \frac{u(u-1)\dots(u-v+2)(u-v+1)}{1\cdot 2 \dots (v-1) \cdot v} = \\ &= (-1)^v \frac{(v-u-1)(v-u-2)\dots(1-u)(-u)}{1\cdot 2 \dots (v-1) \cdot v} = (-1)^v \binom{v-u-1}{v}. \end{aligned} \quad (17.30)$$

Отождествляя $(L+l-\bar{l}-x)$ в (17.26) с v и используя (17.30), получаем

$$\begin{aligned} \sum_x (-1)^x \binom{L-l+\bar{l}}{x} \binom{L+\bar{l}+l-x}{L+l-\bar{l}-x} (2\bar{l})! &= \\ &= \sum_x (-1)^{L+l-\bar{l}} (2\bar{l})! \binom{L-l+\bar{l}}{x} \binom{-2\bar{l}-1}{L+l-\bar{l}-x} = \\ &= (-1)^{L+l-\bar{l}} (2\bar{l})! \binom{L-l-\bar{l}-1}{L+l-\bar{l}} = (2\bar{l})! \binom{2l}{L+l-\bar{l}}, \end{aligned}$$

что и доказывает равенство (17.26). При выводе первого из выражений последней строки было использовано тождество (17.29), а при приведении к окончательному виду — равенство (17.30).