Б.Р.ДЖАДД

ОПЕРАТОРНАЯ ТЕХНИКА В АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

(главы 1 - 4)

Перевод с английского
Л.Я.Шекуна

Казанский государственный университет,
кафедра теоретической физики

1965 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора .....

Предисловие автора .....

Глава 1. Классические методы 5

§ 1-1. Введение 5

§ 1-2. Приближение центрального поля 6

§ 1-3. Возмущения 10

§ 1-4. Оператор углового момента 13

§ 1-5. 3-j символы 17

§ 1-6. Слетеровские детерминанты 23

§ 1-7. Матричные элементы 27

§ 1-8. Конфигурация sd 29

§ 1-9. Недостатки метода..... 35

З а д а ч и 36

Глава 2. Кристаллическое поле 41

§ 2-1. Вклад в гамильтониан 41

§ 2-2. Конечные группы 44

§ 2-3. Группа октаэдра 50

§ 2-4. Трехмерная группа вращений 54

§ 2-5. Собственные функции и операторы..... 57

§ 2-6. Теорема Вигнера-Эккарта..... 60

§ 2-7. Тензорные операторы 64

§ 2-8. Внешнее магнитное поле 69

§ 2-9. Шестифтористый нептуний 72

З а д а ч и 78

Глава 3. n-j символы 81

§ 3-1. Три угловых момента 81

Глава 1

КЛАССИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

§ 1-1. Введение

Все атомы, за исключением самых легких, являются весьма сложными динамическими системами. Для анализа свойств таких систем сначала нужно делать некоторые допущения и использовать приближенные методы. Их ближайшей целью является упрощение математики, но важно руководствоваться также и физическими соображениями, поскольку целью анализа является не только как можно более точное описание свойств конкретного атома, но также и проникновение в его структуру и выявление таких особенностей, которые присущи и другим атомам. После того как допущения сделаны и приближения выбраны, нужно путем строгого расчета определить, к каким последствиям они ведут.

Общепринятые методы осуществления этих двух этапов описаны Кондоном и Шортли в их классическом труде "Теория атомных спектров" [1]. Их первоначальные допущения остаются, пожалуй, неизменными и на сегодняшний день, зато вторая стадия анализа, часто наиболее трудоемкая, до неузнаваемости изменилась после новаторских работ Рака. Тем не менее, знакомство с более прямыми методами важно для восприятия новых результатов теории. Поэтому мы начнем с изложения основных допущений, а затем используем технику Кондона и Шортли. Это особенно интересно сейчас, когда нам открылись иные, более мощные методы.

§ 1-2. Приближение центрального поля.

Для начала мы представим себе атом в виде точечного ядра с бесконечной массой и зарядом Ze, окруженного N электронами с массами m и зарядами $-e$. Нерелятивистский гамильтониан такой системы есть

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Здесь r_i - расстояние i-того электрона от ядра, r_{ij} - расстояние от i-того до j-того электрона.

Вторая сумма в H не позволяет разделить переменные в уравнении Шредингера. Кроме того, она слишком велика, чтобы её можно было опустить и рассмотреть позже как возмущение. Наше допущение будет состоять в том, что мы будем считать, что потенциал, которому подчиняется движение электрона, может быть представлен функцией $-U(r_i)/e$. Приближенным гамильтонианом тогда будет

$$E = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right)$$

Разность $H - E$ служит возмущением. Переменные в уравнении Шредингера

$$\sum_{i=1}^{N} \left(-\hbar^2 \nabla_i^2 / 2m + U(r_i) \right) \Psi = E' \Psi$$

можно разделить некоторым набором функций $\psi(k_i)$. Тогда

$$\Psi = \prod_{i=1}^{N} \psi_i(k_i) \qquad E' = \sum_{i=1}^{N} E'(k_i)$$

Опустив ненужные индексы электронов, мы найдем, что все результирующие уравнения будут иметь вид

$$\left(-\hbar^2\nabla^2/2m + U(r)\right)\Psi(k) = E'(k)\Psi(k) \qquad (1.1)$$

Разница между уравнением (1.1) и уравнением Шредингера для атома водорода состоит лишь в том, что вместо $-e^2/r$ здесь стоит $U(r)$. Поэтому нормированные решения для связанных состояний можно записать в виде

$$\Psi(k) = r^{-1} R_{nl}(r)\, Y_{lm_l}(\theta,\varphi), \qquad (1.2)$$

где сферические функции Y_{lm} определяются равенствами

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^m \left\{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}\right\} P_l^m(\cos\theta)\, e^{im\varphi} \qquad (1.3)$$

и

$$P_l^m(x) = \frac{(1-x^2)^{\frac{1}{2}m}}{2^l l!}\,\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}\,(x^2-1)^l \qquad (1.4)$$

Радиальная функция $R_{nl}(r)$ зависит от центрального потенциала $U(r)$; угловая часть $\Psi(k)$ совпадает с угловой частью водородной волновой функции. Символ k следует понимать как набор квантовых чисел (nlm_l) Как и в случае атома водорода, количество узлов (не считая начала) у R_{nl} равно $n-l-1$; однако дозволенные энергии $E'(k)$ вырождены только по m_l , а не по m_l и l , как это имеет место в атоме водорода.

Спин электрона можно учесть, умножая $\Psi(k)$ на α или β в соответствии с двумя его возможными ориентациями $(m_s = \pm\frac{1}{2})$ относительно оси z . При образовании функции Ψ мы считаем $\Psi(k_1), \Psi(k_2), \Psi(k_3)\ldots$ функциями координат электронов 1,2,3..., однако ясно, что любая перестановка электронов отно-

сительно функций также дает решение уравнения Шредингера. Из-за наличия спина каждое из $\mathcal{N}!$ произведений типа Ψ должно быть умножено на $\mathcal{N}$ спиновых волновых функций, по одной на каждый электрон. Из всех возможных линейных комбинаций этих сложных произведений приемлемы, в качестве собственных функций, которые могут встретиться в природе, только такие, которые полностью антисимметричны по отношению к одновременной перестановке пространственных и спиновых переменных любой пары электронов. Это математическое выражение принципа Паули. Он ограничивает исходные волновые функции так называемыми "слетеровскими детерминантами"*). Примером такого детерминанта для атома с тремя электронами будет

$$\Psi' = (3!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(k_1)\alpha_1 & \psi_1(k_1)\beta_1 & \psi_1(k_2)\alpha_1 \\ \psi_2(k_1)\alpha_2 & \psi_2(k_1)\beta_2 & \psi_2(k_2)\alpha_2 \\ \psi_3(k_1)\alpha_3 & \psi_3(k_1)\beta_3 & \psi_3(k_2)\alpha_3 \end{vmatrix} \qquad (1.5)$$

К счастью, детерминанты такого рода не обязательно выписывать полностью, так как вся нужная информация поставляется диагональными элементами. Используя знаки плюс и минус вместо функций α и β, т.е. вместо $m_s = \pm\frac{1}{2}$, мы можем упростить Ψ':

$$\Psi' = \{\overset{+}{k}_1 \overline{k}_1 \overset{+}{k}_2\} \qquad (1.6)$$

Фигурные скобки означают, что подразумевается слетеровский детерминант. Свойства таких функций следуют из (1.5). Например:

$$\{\overset{+}{k}_1 \overline{k}_1 \overset{+}{k}_2\} = -\{\overline{k}_1 \overset{+}{k}_1 \overset{+}{k}_2\} = \{\overline{k}_1 \overset{+}{k}_2 \overset{+}{k}_1\} \qquad (1.7)$$

---

*) В английской литературе принят термин " determinantal product state " (прим. перев.).

Когда изучают общие свойства слетеровских детерминантов, то часто бывает удобно включить спиновое квантовое число m_s в набор $k = (n l m_l)$. Для обозначения полного набора из четырех квантовых чисел мы будем использовать символ K. Кроме того, если, например, $K_j = \bar{k}_j$, то вместо $\psi_i(k_j)\alpha_i$ мы будем писать $\psi_i(K_j)$. Раскрывая обобщенный слетеровский детерминант, мы получим

$$\{K_1 K_2 \dots K_N\} = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_{\hat{P}} (-1)^{\hat{P}} \psi_1(K_1)\psi_2(K_2)\dots\psi_N(K_N), \qquad (1.8)$$

где сумма распространяется на все $\hat{P}$ перестановок координат электронов среди состояний, определяемых квантовыми числами $K_1, K_2, \dots K_N$, а $\hat{P}$ – четность перестановки: $p = +1$ если перестановка четная, и $p = -1$, если она нечетна.

Поскольку собственные значения $E'(K)$ вырождены по m_l и m_s, то их можно различать с помощью перечня символов

$$(n_1 l_1)(n_2 l_2)\dots(n_N l_N)$$

Говорят, что эта последовательность задает электронную конфигурацию. По традиции, вместо цифр 0,1,2,3,4..., для обозначения величины l используются буквы $s, p, d, f, g \dots$; вверху ставят индекс, показывающий, сколько раз встречается данный символ (nl). Замкнутая оболочка возникает тогда, когда индекс равен $2(2l+1)$. Это значит, что присутствуют все наборы $K = (n l m_l m_s)$, возможные при данных n и l. Наличие всех азимутальных чисел придает замкнутой оболочке инертный характер, и поэтому обычно в слетеровском детерминан-

те не нужно выписывать все квантовые числа полностью. Такое упрощение полезно потому, что наличие замкнутых оболочек является общим свойством энергетически низко расположенных конфигураций.

Если электроны вне замкнутых оболочек эквивалентны, т.е. обладают одними и теми же числами n и ℓ, то в слетеровском детерминанте эти числа можно не повторять. Например, электронная конфигурация Nd^{3+} есть

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^3.$$

В незамкнутой оболочке находятся только три $4f$ -электрона. Поэтому исходные собственные функции можно писать в виде

$$\{\overset{+}{3}\overset{+}{2}\overset{-}{1}\},\ \{\overset{+}{3}\overset{+}{1}\overset{+}{-2}\},\ \{\overset{-}{0}\overset{-}{-1}\overset{+}{-3}\}\ \text{и т.д.} \qquad (1.9)$$

Цифры задают m_ℓ. Подразумевается, что для всех трех электронов $(n\ell) \equiv (4f)$.

§ 1-3. Возмущения

Гамильтониан E дает серию энергетических уровней, называемых конфигурациями. Обычно они очень сильно вырождены. Так например, слетеровских детерминантов вида (1.9) существует 364 - и это для конфигурации, в которой на незаполненной оболочке находятся всего три f -электрона. Вырождение частично снимается возмущением

$$H - E = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{-Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right) + \sum_{i>j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Влияние первой суммы сводится к сдвигу всей конфигурации в целом. Поскольку мы интересуемся почти исключительно структурой одной конфигурации, этот член можно опустить, и тогда остается

$$H_1 = \sum_{i>j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (1.10)$$

К упрощенному гамильтониану H будут и другие поправки. Так, можно устранить нерелятивистское ограничение, воспользовавшись уравнением Дирака для одного электрона, движущегося в центральном поле с потенциалом $U(r)$ Если средняя скорость электрона мала по сравнению со скоростью света c , то релятивистские поправки выглядят в виде добавочных членов в нерелятивистском гамильтониане [2]. Из них наиболее важной для наших целей поправкой является

$$\hbar \underline{s} \cdot (\mathrm{grad}\, U \times \bar{p}) / 2m^2c^2 \qquad (1.11)$$

где p - импульс электрона. Спиновый угловой момент электрона обозначен через s ; его z -компонента s_z обладает собственными значениями $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$ для состояний, определяемых символами "+" и "-",. введенных в разделе 1-2. Так как U зависит только от r , то

$$\mathrm{grad}\, U = \frac{r}{r}\frac{dU}{dr}$$

и (1.11) приобретает вид

$$\frac{\hbar^2}{2m^2c^2r}\frac{dU}{dr}\,\underline{s}\cdot\underline{l}, \qquad (1.12)$$

где l - орбитальный угловой момент электрона в единицах $\hbar$: $l = (r \times p)/\hbar$. Для многоэлектронного атома (1.12)

надо заменить на

$$H_2 = \sum \zeta(r_i) s_i l_i , \qquad (1.13)$$

где

$$\zeta(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2 r}\frac{du}{dr}$$

Это выражение для H_2 эквивалентно выражению для спин-орбитального взаимодействия, даваемому Кондоном и Шортли.

Для свободных атомов и ионов сумме $H_1 + H_2$ обычно является заведомо самым большим вкладом в возмущение. Под её влиянием каждая конфигурация распадается на уровни. Чтобы рассчитать влияние $H_1 + H_2$ мы предположим сначала, что величины ζ разбросаны настолько сильно, что конфигурации можно исследовать порознь. Задача состоит в наложении возмущения $H_1 + H_2$ на вырожденный уровень энергии, причем за базисные функции следует брать детерминанты, которые для одной последовательности

$$(n_1 l_1)(n_2 l_2)\ldots(n_N l_N),$$

получаются перечислением всех возможных значений m_s и m_l.

Прямой метод состоит в том, что строки и столбцы матрицы возмущения нумеруются с помощью детерминантов, а затем надо вычислить матричные элементы $H_1 + H_2$ и решить вековое уравнение. Эта процедура приемлема лишь для самых простых конфигураций; в случае Nd^{3+} $4f^3$, например, надо вычислить 364 x 364 = 132496 матричных элементов. Не говоря об утомительности этой процедуры, она не позволяет проникнуть в структуру конфигурации, не дает способа для нумерации собственных значений, и не извлекает выгоды из того факта, что при решении векового уравнения часто появляются одинаковые корни.

§ 1-4. Оператор углового момента

Для того, чтобы получить возможность уменьшения трудностей прямого метода, нам потребуется некоторые сведения об операторе углового момента. Основные соотношения коммутации для компонент J_x, J_y, J_z вектора углового момента $\underline{J}$ суть

$$[J_x, J_y] = iJ_z\,, \quad [J_y, J_z] = iJ_x, \quad [J_z, J_x] = iJ_y \tag{1.14}$$

где

$$[A, B] = AB - BA$$

Ортонормированные состояния, в обозначениях Дирака [3], задаются двумя квантовыми числами J и M. Хорошо известно [1], что соотношения коммутации (1.14) приводят к уравнениям

$$\left.\begin{aligned} J_z|J,M\rangle &= M|J,M\rangle \\ J^2|J,M\rangle &= J(J+1)|J,M\rangle \\ J_+|J,M\rangle &= e^{i\varphi}\sqrt{J(J+1)-M(M+1)}\,|J,M+1\rangle \\ J_-|J,M\rangle &= e^{-i\varphi}\sqrt{J(J+1)-M(M-1)}\,|J,M-1\rangle \end{aligned}\right\} \tag{1.15}$$

Символы J_+ и J_- стоят, соответственно, вместо $J_x + iJ_y$ и $J_x - iJ_y$. Поскольку они увеличивают и уменьшают M, их иногда называют операторами сдвига. Квантовое число J является целым кратным от $\frac{1}{2}$. При заданном J число M может иметь одно из $2J+1$ значений $J, J-1, \ldots -J$. Произвольный фазовый угол φ не может влиять на какой-либо физический результат, и для удобства мы, следуя [1], положим $\varphi = 0$. Вопрос о фазах постоянно возникает в теории углового момента; мы, вме-

сте с Эдмондсом [4], будем всегда выбирать их так же, как Кондон и Шортли. Следует отметить, что величины, стоящие под корнем в двух последних уравнениях (1.15), можно разложить на множители. Однако запоминать их гораздо легче в том виде, как они здесь записаны, так как в обоих случаях то, что вычитается из $J(J+1)$ представляет из себя произведение M, связывающих оператором сдвига.

Для нахождения собственных значений кулоновского взаимодействия H_1 удобно ввести полный орбитальный и полный спиновый угловой момент электронов, а именно

$$\underline{S} = \sum_i \underline{s}_i \qquad \text{и} \qquad \underline{L} = \sum_i \underline{\ell}_i$$

Волновые функции, которые должны быть некоторыми линейными комбинациями слетеровских детерминантов, будут тогда нумероваться квантовыми числами $\gamma S M_S L M_L$. Символ γ означает другие квантовые числа, которые нужны тогда, когда набора $S M_S L M_L$ недостаточно для того, чтобы задать состояние однозначно. Величины $\underline{S}$ и $\underline{L}$ важны потому, что они коммутируют с H_1; для $\underline{S}$ это очевидно, а для $\underline{L}$ это нетрудно доказать. Например,

$$L_z = \frac{1}{i} \sum_j \left(x_j \frac{\partial}{\partial y_j} - y_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right)$$

коммутирует с

$$H_1 = e^2 \sum_{i>j} \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

Поэтому

$$(\gamma S M_S L M_L | H_1 | \gamma' S' M_S' L' M_L') M_L'$$

$$= (\gamma S M_S L M_L | H_1 L_z | \gamma' S' M_S' L' M_L')$$

$$= (\gamma S M_S L M_L | L_z H_1 | \gamma' S' M_S' L' M_L')$$
$$= M_L (\gamma S M_S L M_L | H_1 | \gamma' S' M_S' L' M_L')$$

Если $M_L \neq M_L'$, то матричный элемент исчезает. Беря L^2 вместо L_z, мы получим, что исчезают все те матричные элементы, для которых $L \neq L'$. По аналогичной причине исчезают все матричные элементы, недиагональные по S или по M_S. Более того, равенства

$$(\gamma S M_S L M_L | H_1 | \gamma' S M_S L M_L)$$
$$= (\gamma S M_S L M_L | H_1 L_+ | \gamma' S M_S L M_L - 1)[L(L+1) - M_L(M_L-1)]^{-\frac{1}{2}}$$
$$= (\gamma S M_S L M_L - 1 | H_1 | \gamma' S M_S L M_L - 1),$$

показывают, что матричные элементы не зависят от M_L, и, по той же причине, от M_S. Поэтому строки и столбцы матрицы H_1 можно просто нумеровать с помощью γ, S и L; вековой определитель распадается на ряд определителей более низкого порядка, каждый из которых соответствует паре квантовых чисел SL. Собственные значения не зависят от M_S и M_L и поэтому $(2L+1)(2S+1)$ - кратно вырождены. Совокупность состояний, принадлежащих одному и тому же собственному значению, называется <u>термом</u>. Величину L показывает заглавная буква, согласно следующей схеме:

$L=$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	...
	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O	Q	...

Слева вверху ставится индекс, задающий мультиплетность $2S+1$. Так например, терм ^4I, встречающийся в конфигурации $4f^3$, объединяет 52 вырожденных состояния, для которых $S=\frac{3}{2}$, $L=6$.

Большое вырождение термов частично снимается спин-орбитальным взаимодействием H_2, которое коммутирует не с $\underline{S}$ и $\underline{L}$ порознь, а с их суммой $\underline{J}=\underline{L}+\underline{S}$. Это можно доказать для J_z следующим образом:

$$J_z \sum \underline{s}_i \underline{l}_i = \sum_{i\neq k} j_{kz} \underline{s}_i \cdot \underline{l}_i + \sum_i j_{iz} \cdot \underline{l}_i \underline{s}_i$$

Функция $\xi(r_i)$, не зависящая от угловых переменных, коммутирует с $\underline{J}$ и поэтому опущена. Очевидно, что если $i\neq k$, то j_{kz} коммутирует с $\underline{s}_i \underline{l}_i$. Остается рассмотреть один член из второй суммы:

$$j_z(\underline{s}\underline{l}) = (s_z+l_z)(s_x l_x + s_y l_y + s_z l_z) =$$

$$= (s_x s_z + i s_y) l_x + (s_y s_z - i s_x) l_y + s_z l_z s_z +$$

$$+ s_x(l_x l_z + i l_y) + s_y(l_y l_z - i l_x) + s_z l_z l_z =$$

$$= (\underline{s}\underline{l}) j_z$$

Если $H_2 \ll H_1$, то можно адекватно описать схему энергетических уровней, считая термы изолированными. Различные значения J пишутся у символа терма внизу справа; например, терм ^4I конфигурации f^3 образует мультиплет $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ и $^4I_{15/2}$. Однако, если матричные элементы H_2 между разными термами сравнимы с расстояниями между ними, то рассмотрение каждого терма по отдельности уже не будет хорошим приближением, и нужно строить полную матрицу H_1+H_2. Хотя в качестве

базиса можно использовать функции $|\gamma S M_S L M_L\rangle$ гораздо удобнее набор $|\gamma S L J M_J\rangle$ Причина этого предпочтения похожа на ту, что побудила нас заменить детерминантные функции набором $|\gamma S M_S L M_L\rangle$ вековой определитель распадается на определители низших порядков, и мы избегаем многократного нахождения повторяющихся корней.

Так как H_1 и H_2 есть функции координат отдельных электронов, и их нельзя выразить через S, L и J , то получается, что на самом деле вычисление матричных элементов H_1 и H_2 может быть произведено только тогда, когда базисные состояния $|\gamma S L J M_J\rangle$ выражены через детерминантные функции. Преобразования такого рода часто встречаются при изучении систем из многих частиц и заслуживают детального рассмотрения.

§ 1-5 3-j символы

Выражение состояний типа $|\gamma S L J M_J\rangle$ через слетеровские детерминанты лучше всего начинать с перехода к $S L M_S M_L$ квантованию. В качестве примера рассмотрим основной уровень f^2, а именно $^3H_4$ Пусть M_J имеет наибольшую возможную величину. Тогда три решения уравнения

$$M_S + M_L = M_J = 4$$

приводят к

$$|^3H_4, M_J = 4\rangle = a\,|^3H, M_S = 1, M_L = 3\rangle + b\,|^3H, 0, 4\rangle + c\,|^3H_J - 1, 5\rangle \qquad (1\text{-}16)$$

Коэффициенты a , b , c – это частные случаи коэффициентов векторного сложения, VC , $(S M_S L M_L | S L J M_J)$ Это так

называемые коэффициенты Клебша-Гордана или коэффициенты Винера. Если взять максимальное M_J, то коэффициенты векторного сложения можно быстро вычислить с точностью до фазового множителя, действуя оператором $J_+ = S_+ + L_+$ и замечая тот факт, что результат должен быть тождественно равен нулю. Например, равенство

$$J_+ |^3H_4, 4) = 0$$

ведет к

$$a(5\cdot6-3\cdot4)^{\frac{1}{2}}|1,4) + b(1\cdot2-0\cdot1)^{\frac{1}{2}}|1,4)$$
$$+ b(5\cdot6-4\cdot5)^{\frac{1}{2}}|0,5) + c(1\cdot2-(-1)\cdot0)^{\frac{1}{2}}|0,5) = 0$$

В силу ортогональности состояний $|\gamma S M_S L M_L)$ имеем

$$a(18)^{\frac{1}{2}} + b(2)^{\frac{1}{2}} = 0\,, \quad b(10)^{\frac{1}{2}} + c(2)^{\frac{1}{2}} = 0$$

Уравнение $aa^* + bb^* + cc^* = 1$ следует из того, что

$(^3H_4, 4|^3H_4, 4) = 1$ и из

$$(^3H_4, M_S M_L |^3H_4, M_S', M_L') = \delta(M_S M_S')\delta(M_L M_L').$$

Таким образом,

$$aa^*(1+9+45) = 1 = 55\,aa^*,$$

откуда $a = e^{i\omega}/\sqrt{55}$ Если мы положим $\omega = 0$, то (1.16) примет вид

$$|^3H_4, 4) = \left(\frac{1}{55}\right)^{\frac{1}{2}}|1,3) - \left(\frac{9}{55}\right)^{\frac{1}{2}}|0,4) + \left(\frac{2}{11}\right)^{\frac{1}{2}}|-1,5) \qquad (1.17)$$

Другие состояния $|^3H_4, M_J)$ можно найти, действуя оператором сдвига $J_- = S_- + L_-$ Например,

$$|^3H_4, 3) = \left(\frac{3}{55}\right)^{\frac{1}{2}}|1,2) - \left(\frac{16}{55}\right)^{\frac{1}{2}}|0,3) + \left(\frac{36}{55}\right)^{\frac{1}{2}}|-1,4)$$

Эту процедуру можно выразить алгебраически. Пусть j_1 и j_2 – два угловых момента, которые складываются и дают j. Обобщением ур-ния 1.17 служит

$$|j_1 j_2 jj\rangle = C \sum_{\mu_1,\mu_2} (-1)^{j_1-\mu_1} \delta(\mu_1+\mu_2, j) \left[\frac{(j_1+\mu_1)!(j_2+\mu_2)!}{(j_1-\mu_1)!(j_2-\mu_2)!}\right]^{\frac{1}{2}} \times |j_1\mu_1 j_2\mu_2\rangle, \tag{1.18}$$

ибо легко показать, что этот ряд удовлетворяет условию

$$j_+ |j_1 j_2 jj\rangle = 0$$

Элементарные алгебраические выкладки показывают, что

$$\sum_{\mu_1,\mu_2} \frac{(j_1+\mu_1)!\,(j_2+\mu_2)!}{(j_1-\mu_1)!\,(j_2-\mu_2)!}\,\delta(\mu_1+\mu_2, j) = \frac{(j+j_1-j_2)!\,(j+j_2-j_1)!\,(j+j_1+j_2+1)!}{(2j+1)!\,(j_1+j_2-j)!} \tag{1.19}$$

Следовательно, для того, чтобы сумма квадратов коэффициентов в ур.(1.18) была единицей, нам надо взять

$$C = \left[\frac{(2j+1)(j_1+j_2-j)!}{(j+j_1-j_2)!\,(j+j_2-j_1)!\,(j+j_1+j_2+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}$$

Мы сделали здесь общепринятый выбор фазы.

Чтобы найти общий VC – коэффициент, подействуем j_- раз оператором $j_- = j_{1-} + j_{2-}$ на ур-ние (1.18). Из (1.15) непосредственно вытекает, что

$$(J_-)^{\nu}\,|J,M\rangle = \sqrt{\frac{(J+M)!\,(J-M+\nu)!}{(J-M)!\,(J+M-\nu)!}}\;|J,M-\nu\rangle$$

Поэтому

$$(j_-)^{j-m}\,|j_1 j_2 j j\rangle = \left[\frac{(2j)!\,(j-m)!}{(j+m)!\,\ldots}\right]^{1/2} |j_1 j_2 j\,m\rangle$$

$$= C \sum_{\mu_1,\mu_2} (-1)^{j_1-\mu_1}\,\delta(\mu_1+\mu_2, j)\sqrt{\frac{(j_1+\mu_1)!\,(j_2+\mu_2)!}{(j_1-\mu_1)!\,(j_2-\mu_2)!}}\;\times$$

$$\sum_x j_1^{\,x}\, j_2^{\,j-m-x}\,\frac{(j-m)!}{x!\,(j-m-x)!}\;|j_1\mu_1 j_2\mu_2\rangle$$

$$= C \sum (-1)^{j_1-\mu_1}\,\delta(\mu_1+\mu_2, j)\sum_x \frac{(j-m)!}{x!\,(j-m-x)!}$$

$$\times\left[\frac{(j_1+\mu_1)!\,(j_2+\mu_2)!\,(j_1+\mu_1)!\,(j_1-\mu_1+x)!\,(j_2+\mu_2)!\,(j_2-\mu_2+j-m-x)!}{(j_1-\mu_1)!\,(j_2-\mu_2)!\,(j_1-\mu_1)!\,(j_1+\mu_1-x)!\,(j_2-\mu_2)!\,(j_2+\mu_2-j+m+x)!}\right]^{1/2}$$

$$\times\,|j_1\,\mu_1-x\;\; j_2\;\mu_2-j+m+x\rangle$$

Теперь надо сделать подстановки $\mu_1 = m_1 + x$,

$$\mu_2 = j - m - x + m_2$$

Мы находим, что

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1 m_2} (j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m) | j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle ,$$

где

$$(j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m)$$

$$= \delta(m_1+m_2, m) \left[\frac{(2j+1)(j_1+j_2-j)!(j_1-m_1)!}{(j_2-m_2)!(j+m)!(j-m)!} \right.$$

$$\left. \frac{}{(j_1+j_2+j+1)!(j+j_1-j_2)!} \right]^{1/2}$$

$$(j+j_2-j_1)!(j_1+m_1)!(j_2+m_2)!$$

$$\times \sum (-1)^{j_1-m_1-x} \frac{(j_1+m_1+x)!(j_2+j-m_1-x)!}{x!(j-m-x)!(j_1-m_1-x)!(j_2-j+m_1+x)!}$$

(1.20)

Это выражение обладает высокой симметрией. Например, если записать $x = j-m-y$

то мы получим результат

$$(j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m) = (-1)^{j_1+j_2-j} (j_2 m_2 j_1 m_1 | j_2 j_1 j m) \qquad (1.21)$$

Для того, чтобы представить такого рода свойства симметрии в систематической и однообразной форме, мы построим 3-j -символ, согласно следующему определению:

$$\begin{pmatrix} j_1 j_2 j_3 \\ m_1 m_2 m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} (2j_3+1)^{-\frac{1}{2}} (j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_3 - m_3) \qquad (1.22)$$

Четная перестановка столбцов оставляет 3-j -символ неизменным, т.е. :

$$\begin{pmatrix} j_1 j_2 j_3 \\ m_1 m_2 m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 j_3 j_1 \\ m_2 m_3 m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 j_1 j_2 \\ m_3 m_1 m_2 \end{pmatrix}$$

в то время как нечетная перестановка столбцов вводит фазовый множитель $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$

$$\begin{pmatrix} j_1 j_2 j_3 \\ m_1 m_2 m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_2 j_1 j_3 \\ m_2 m_1 m_3 \end{pmatrix}$$

Отсюда следует, что все 3-j символы с двумя одинаковыми столбцами равны нулю, если сумма $j_1+j_2+j_3$ нечетна. Можно также показать, что

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}$$

Дополнительные свойства симметрии были даны Редже [5] (см.задачу 1-6). Соотношения ортогональности

$$(j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 m_1' j_2 m_2') = \delta(m_1, m_1') \delta(m_2, m_2')$$

и

$$(j_1 j_2 j_3 m_3 | j_1 j_2 j_3' m_3') = \delta(j_3, j_3') \delta(m_3, m_3')$$

накладывают на 3-j символы следующие ограничения:

$$\sum_{j_3, m_3} (2j_3+1) \begin{pmatrix} j_1 j_2 j_3 \\ m_1 m_2 m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 j_2 j_3 \\ m_1' m_2' m_3 \end{pmatrix} = \delta(m_1, m_1') \delta(m_2, m_2') \qquad (1.23)$$

и

$$\sum_{m_1 m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3' \\ m_1 & m_2 & m_3' \end{pmatrix} = (2j_3+1)^{-1} \delta(j_3, j_3') \delta(m_3, m_3') \qquad (1.24)$$

Среди имеющихся таблиц коэффициентов векторного сложения или 3-j символов таблицы Ротенберга и др. [6] выгодны тем, что числа, хотя и вычисленные машиной, даны в виде квадратных корней из отношений целых чисел.

§ 1-6. Слетеровские детерминанты

Переход от $SM_S LM_L$ квантования к $sm_s lm_l$ можно также совершить с помощью операторов сдвига. Слетеровский детерминант общего вида можно записать в виде $\{K_1 K_2 \cdots K_N\}$, где $K_i = (n_i l_i m_{si} m_{li})$ Из (1.8) ясно, что для $N = 2$,

$$L_+ \{K_1 K_2\} = (2)^{-\frac{1}{2}} (l_{1+} + l_{2+}) [\psi_1(K_1)\psi_2(K_2) - \psi_1(K_2)\psi_2(K_1)]$$

$$= (2)^{-\frac{1}{2}} [a_1 \psi_1(K_1')\psi_2(K_2) - a_2 \psi_1(K_2')\psi_2(K_1) + a_2 \psi_1(K_1)\psi_2(K_2') - a_1 \psi_1(K_2)\psi_2(K_1')]$$

$$= a_1 \{K_1' K_2\} + a_2 \{K_1 K_2'\}$$

где $K_i' = (n_i l_i m_{si} m_{li} + 1)$

$$a_i = [l_i(l_i+1) - m_{li}(m_{li}+1)]^{\frac{1}{2}}$$

Обобщение на N электронов таково:

$$L_+\{K_1K_2\cdots K_N\} = a_1\{K_1'K_2\cdots K_N\} + a_2\{K_1K_2'\cdots K_N\} + \cdots + a_N\{K_1K_2\cdots K_N'\} \tag{1.25}$$

Таким же способом можно показать, что

$$S_+\{K_1K_2\cdots K_N\} = b_1\{K_1''K_2\cdots K_N\} + b_2\{K_1K_2''\cdots K_N\} + \cdots b_N\{K_1K_2\cdots K_N''\} \tag{1.26}$$

где $K_i'' = (n_i l_i m_{si}+1\ m_{li})$

$$b_i = \left[\tfrac{3}{4} - m_{si}(m_{si}+1)\right] = \delta\left(m_{si}, -\tfrac{1}{2}\right)$$

В качестве примера найдем коэффициенты a, b, c, d в разложении

$$|f^{3\,2}I, M_S=\tfrac{1}{2}, M_L=6) = a\{\overset{+}{3}\overset{-}{3}\overset{+}{0}\} + b\{\overset{+}{3}\overset{-}{2}\overset{+}{1}\} + c\{\overset{+}{3}\overset{+}{2}\overset{-}{1}\} + d\{\overset{-}{3}\overset{+}{2}\overset{+}{1}\} \tag{1.27}$$

Поскольку M_L имеет максимальную величину

$$L_+|f^{3\,2}I, \tfrac{1}{2}, 6) = 0$$

Подставив сюда (1.27) и используя (1.25), мы получим

$$[(12)^{\frac{1}{2}}a + (6)^{\frac{1}{2}}b - (6)^{\frac{1}{2}}d]\{\overset{+}{3}\overset{-}{3}\overset{+}{1}\} + [-(10)^{\frac{1}{2}}b + (10)^{\frac{1}{2}}c]\{\overset{+}{3}\overset{+}{2}\overset{-}{2}\} = 0$$

Точно так же уравнение $S_+ |f^{32}I, \frac{1}{2}, 6) = 0$ приводит к

$$(b+c+d)\{\overset{+}{3}\overset{+}{2}\overset{+}{1}\} = 0$$

Получающиеся три ур-ния

$$b-d+a(2)^{\frac{1}{2}} = 0 \qquad b=c \qquad b+c+d=0$$

надо теперь скомбинировать с

$$aa^* + bb^* + cc^* + dd^* = 1$$

и коэффициенты определятся с точностью до фазового множителя. Выбрав фазу произвольно, мы найдем, что ур-ние (1.27) может быть записано в виде

$$|f^{32}I, \tfrac{1}{2}, 6) = \left(\tfrac{3}{7}\right)^{\frac{1}{2}}\{\overset{+}{3}\overset{-}{3}\overset{+}{0}\} - \left(\tfrac{2}{21}\right)^{\frac{1}{2}}\{\overset{+}{3}\overset{-}{2}\overset{+}{1}\}$$
$$- \left(\tfrac{2}{21}\right)^{\frac{1}{2}}\{\overset{+}{3}\overset{+}{2}\overset{-}{1}\} + \left(\tfrac{8}{21}\right)^{\frac{1}{2}}\{\overset{-}{3}\overset{+}{2}\overset{+}{1}\} \qquad (1.28)$$

Иногда этим методом не удается получить достаточное количество уравнений для получения коэффициентов. Так например, если подействовать операторами S_+ и L_+ на нормированную функцию

$$|f^{32}H, \tfrac{1}{2}, 5) = [\{\overset{+}{3}\overset{+}{2}\overset{-}{0}\} - (1+x)\{\overset{+}{3}\overset{-}{2}\overset{+}{0}\} + x\{\overset{-}{3}\overset{+}{2}\overset{+}{0}\}$$
$$+ (2)^{-\frac{1}{2}}(2x+1)\{\overset{+}{3}\overset{-}{3}\overset{+}{-1}\} + x(2)^{\frac{1}{2}}\{\overset{+}{2}\overset{-}{2}\overset{+}{1}\}$$
$$- \left(\tfrac{6}{5}\right)^{\frac{1}{2}}\{\overset{+}{3}\overset{+}{1}\overset{-}{1}\}](6x^2+4x+\tfrac{37}{10})^{-\frac{1}{2}}$$

то получится тождественный нуль для любых значений x . Однако, существование шести слетеровских детерминантов с $M_S = \frac{1}{2}$, $M_L = 5$ указывает на то, что в конфигурации f^3 существуют шесть термов, для которых $S \geq \frac{1}{2}$, $L \geq 5$ кроме того, ур-ние (1.27) показывает, что имеется четыре терма, для которых $S \geq \frac{1}{2}$, $L \geq 6$ Отсюда следует, что в конфигурации f^3 имеются два H -терма. Кроме того, поскольку

$$|f^3\,{}^4I, \tfrac{3}{2}, 6) = \{^{+}_{3}\,^{+}_{2}\,^{+}_{1}\}$$

а

$$|f^3\,{}^4I, \tfrac{3}{2}, 5) = \{^{+}_{3}\,^{+}_{2}\,^{+}_{0}\}$$

невозможно построить состояние $|f^3\,{}^4H, \frac{3}{2}, 5)$ ортогональное к $|f^3\,{}^4I, \frac{3}{2}, 5)$ Поэтому оба H -терма имеют $S = 1/2$. Теперь ясно, почему мы не могли однозначно определить состояние $|f^3\,{}^2H, \frac{1}{2}, 5)$: обозначение $f^3 S M_S L M_L$ является неполным. На самом деле, мы можем взять x каким угодно и определить тем самым одно состояние, а затем вычислить второе, ортогональное первому. Эту пару можно использовать как базис при вычислении матричных элементов от $H_1 + H_2$ Подходящей ортогональной парой являются, например, состояния

$$|f^3\gamma_1{}^2H, \tfrac{1}{2}, 5) = -\left(\tfrac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}}\{^{+}_{3}\,^{-}_{2}\,^{+}_{0}\} + \left(\tfrac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}}\{^{-}_{3}\,^{+}_{2}\,^{+}_{0}\}$$
$$+ \left(\tfrac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\{^{+}_{3}\,^{-}_{3}\,^{+}_{-1}\} + \left(\tfrac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\{^{+}_{2}\,^{-}_{2}\,^{+}_{1}\} \qquad (1.29)$$

и

$$|f^3\gamma_2{}^2H, \tfrac{1}{2}, 5) = \left(\tfrac{30}{91}\right)^{\frac{1}{2}}\{^{+}_{3}\,^{+}_{2}\,^{-}_{0}\} - \left(\tfrac{40}{273}\right)^{\frac{1}{2}}\{^{+}_{3}\,^{-}_{2}\,^{+}_{0}\}$$
$$- \left(\tfrac{10}{273}\right)^{\frac{1}{2}}\{^{-}_{3}\,^{+}_{2}\,^{+}_{0}\} + \left(\tfrac{5}{273}\right)^{\frac{1}{2}}\{^{+}_{3}\,^{-}_{3}\,^{+}_{-1}\}$$
$$- \left(\tfrac{20}{273}\right)^{\frac{1}{2}}\{^{+}_{2}\,^{-}_{2}\,^{+}_{1}\} - \left(\tfrac{36}{91}\right)^{\frac{1}{2}}\{^{+}_{3}\,^{+}_{1}\,^{-}_{1}\} \qquad (1.30)$$

которые соответствуют $x=\infty$ и $x=-\frac{1}{3}$.

§ 1-7. Матричные элементы

Изменив квантование согласно схеме

$$SLJM_J \rightarrow SM_SLM_L \rightarrow sm_s\,lm_l$$

мы можем каждое состояние $|\tau SLJM_J)$ представить в виде линейной комбинации слетеровских детерминантов. Следовательно, матричные элементы

$$(\tau SLJM_J|H_1+H_2|\tau'S'L'JM_J)$$

можно представить в виде суммы интегралов вида

$$\int\{K_1K_2\ldots K_N\}^*(H_1+H_2)\{K'_1K'_2\ldots K'_N\},$$

где интегрирование совершается по всем пространственным и спиновым переменным. Метод вычисления таких интегралов детально описан Кондоном и Шортли [1] как для одночастичных операторов (например, H_2), имеющих форму $F=\sum_i f_i$, так и для двухчастичных (например, H_1), имеющих форму $G=\sum_{i>j} g_{ij}$. Результаты, которые можно доказать с помощью разложения (1.8), сводятся к следующему:

1. Если два набора, $K_1K_2\ldots K_N$ и $K'_1K'_2\ldots K'_N$, можно, с помощью операций типа (1.7), сделать одинаковыми, то есть

такими, что $K_i = K_i'$ для всех i, то

$$\int \{K_1 K_2 \cdots K_N\}^* F \{K_1 K_2 \cdots K_N\}$$
$$= \sum_i \int \{K_i\}^* f_1 \{K_i\} = \sum_i \int \Psi_1^*(K_i) f_1 \Psi_1(K_i) \qquad (1.31)$$

$$\int \{K_1 K_2 \cdots K_N\}^* G \{K_1 K_3 \cdots K_N\}$$
$$= \sum_{i>j} \int \{K_i K_j\}^* g_{12} \{K_i K_j\}$$
$$= \sum_{i>j} \left[\int \Psi_1^*(K_i) \Psi_2^*(K_j) g_{12} \Psi_1(K_i) \Psi_2(K_j) \right.$$
$$\left. - \int \Psi_1^*(K_i) \Psi_2^*(K_j) g_{12} \Psi_2(K_i) \Psi_1(K_j) \right]$$

(1.32)

Интегралы, перед которыми стоит знак +, называются прямыми интегралами, а те, перед которыми стоит минус, называются обменными интегралами.

2. Если все наборы K_i серии $K_1 K_2 \cdots K_N$ повторяются, за исключением K_p, в серии $K_1' K_2' \cdots K_N'$, то, используя перестановки типа (1.7), можно поставить на одинаковые места $N-1$ совпадающих компонент и матричный элемент одночастичного оператора тогда сведется к

$$\int \{K_1 K_2 \cdots K_p \cdots K_N\}^* F \{K_1 K_2 \cdots K_p' \cdots K_N\}$$
$$= \int \{K_p\}^* f_1 \{K_p'\} = \int \Psi_1^*(K_p) f_1 \Psi_1(K_p')$$

а матричный элемент двухчастичного оператора сведется к

$$\int\{K_1K_2\cdots K_r\cdots K_N\}^*G\{K_1K_2\cdots K_r'\cdots K_N\}$$
$$=\sum_i\int\{K_iK_r\}^*q_{12}\{K_iK_r'\}$$

Слетеровские детерминанты второго порядка можно раскрыть так же, как это было сделано в пункте 1, однако тем интегралам, которые встретятся в сумме, не присвоены особые названия.

3. Если компоненты K_i набора $K_1K_2\cdots K_N$ встречаются в наборе $K_1'K_2'\cdots K_N'$ все, за исключением K_r и K_t, тогда все матричные элементы F исчезают. После того, как $N-2$ совпадающих компонент поставлены на одинаковые места, мы получаем матричные элементы

$$\int\{K_1K_2\cdots K_r\cdots K_N\}^*G\{K_1K_2\cdots K_r'\cdots K_t'\cdots K_N\}$$
$$=\int\{K_rK_t\}^*q_{12}\{K_r'K_t'\}$$

Все матричные элементы F и G, не попадающие ни в один из трех перечисленных выше классов, равны нулю.

§ 1-8. Конфигурация sd

Теперь, после рассмотрения свойств волновых функций, мы имеем в своем распоряжении весь аппарат, необходимый для решения любой задачи атомной спектроскопии. Методика прояснится, если рассчитать отдельный пример и произвести непосредственное сопоставление с опытом. Для вычисления матричных элементов надо строить вспомогательные таблицы (табл.13 и 14 у Кондона и Шортли, или таблицы А2С-1 и А2С-2 у Слетера [1]), и так как

развитие теории тензорных операторов позволит избежать большинства этих механических расчетов, мы выберем конфигурацию, в которой количество термов превышает количество радиальных интегралов, связанных с H_1, не более чем на единицу. В подобных случаях нет большого смысла вычислять матричные элементы H_1, если мы не в состоянии оценить радиальные интегралы. Поскольку эти интегралы часто извлекают из опыта или рассматривают как подбираемые параметры, мы в данном случае мало теряем из-за того, что не вычисляем матричные элементы H_1.

Конфигурация sd подходит для наших целей. Она наблюдается во многих спектрах и достаточно проста для анализа. Здесь имеются двадцать базисных слетеровских детерминантов

$$\{\overset{+}{2}\overset{+}{0}\},\ \{\overset{+}{1}\overset{+}{0}\},\ \{\overset{+}{0}\overset{+}{0}\},\ \{\overset{+}{-1}\overset{+}{0}\},$$
$$\{\overset{+}{2}\overset{-}{0}\},\ \{\overset{+}{1}\overset{-}{0}\},\ \{\overset{+}{0}\overset{-}{0}\},\ \{\overset{+}{-1}\overset{-}{0}\},$$
$$\{\overset{+}{-2}\overset{-}{0}\},\ \{\overset{-}{2}\overset{+}{0}\},\ \{\overset{-}{1}\overset{+}{0}\},\ \{\overset{-}{0}\overset{+}{0}\},$$
$$\{\overset{-}{-1}\overset{+}{0}\},\ \{\overset{-}{-2}\overset{+}{0}\},\ \{\overset{-}{2}\overset{-}{0}\},\ \{\overset{-}{1}\overset{-}{0}\},$$
$$\{\overset{-}{0}\overset{-}{0}\},\ \{\overset{-}{-1}\overset{-}{0}\},\ \{\overset{-}{-2}\overset{-}{0}\} \qquad (1.33)$$

Здесь m_s и m_l d-электрона расположены перед квантовыми числами s-электрона. Состояние с максимальными M_S и M_L есть $\{\overset{+}{2}\overset{+}{0}\}$, в нем $M_S = 1$, $M_L = 2$. Это значит, что существует терм ^3D. Действуя оператором S_- на функцию

$$|^3D, M_S = 1, M_L = 2) \equiv \{\overset{+}{2}\overset{+}{0}\}$$

мы получим

$$|^3D, 0, 2) = \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \{\overset{+}{2}\overset{-}{0}\} + \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \{\overset{-}{2}\overset{+}{0}\}$$

Ортогональная ей функция не может принадлежать ^3D и может происходить только из ^1D

$$|^1D,0,2) = \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\{\overset{+}{2}\overset{-}{0}\} - \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\{\overset{-}{2}\overset{+}{0}\}$$

Так как $3 \times 5 + 1 \times 5 = 20$, термы ^3D и ^1D исчерпывают конфигурацию. Обозначим

$$(^1D|H_1|^1D) - (^3D|H_1|^3D) = G$$

Для вычисления матричных элементов H_2 пользуемся техникой § 1-5 и § 1-6 и находим:

$$|^3D_3,3) = |^3D,1,2)$$
$$|^3D_2,2) = \left(\tfrac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}}|^3D,1,1) - \left(\tfrac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}|^3D,0,2)$$
$$|^3D_1,1) = \left(\tfrac{1}{10}\right)^{\frac{1}{2}}|^3D,1,0) - \left(\tfrac{2}{10}\right)^{\frac{1}{2}}|^3D,0,1) + \left(\tfrac{2}{5}\right)^{\frac{1}{2}}|^3D,-1,2)$$

$$|^3D,1,1) = \{\overset{+}{1}\overset{+}{0}\}$$
$$|^3D,0,1) = \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\{\overset{+}{1}\overset{-}{0}\} + \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\{\overset{-}{1}\overset{+}{0}\}$$
$$|^3D,-1,2) = \{\overset{-}{2}\overset{-}{0}\}$$

Таким образом,

$$(^3D_3|H_2|^3D_3) = \int \{\overset{+}{2}\overset{+}{0}\}^* H_2 \{\overset{+}{2}\overset{+}{0}\} = \zeta_d$$

где, вообще говоря,

$$\zeta_{nl} = \int R_{nl}(r)\,\xi(r)\,R_{nl}(r)\,dr \qquad (1.34)$$

На практике часто одно или оба квантовых числа n, l при ζ_{nl} не пишут, если из константы ясно, чему они равны, или

вали формулы, в которых фигурирует ζ_{nl} справедливы для всех n и l Для уровня $^3D_2$ мы найдем

$$(^3D_2|H_2|^3D_2) = (\tfrac{1}{3})(^3D,1,1|H_2|^3D,1,1) - 2(\tfrac{2}{3})^{\frac{1}{2}}(^3D,1,1|H_2|^3D,0,2) + (\tfrac{2}{3})(^3D,0,2|H_2|^3D,0,2)$$

$$= -\tfrac{1}{2}\zeta_d .$$

Продолжая, мы получаем

$$(^3D_1|H_2|^3D_1) = -\frac{3\zeta_d}{2}$$

$$(^3D_2|H_2|^1D_2) = (\tfrac{3}{2})^{\frac{1}{2}}\zeta_d$$

Если терм ^3D взять за нуль энергии, то матрица возмущения будет иметь форму

	$^3D_3$	$^3D_2$	$^1D_2$	$^3D_1$
$^3D_3$	ζ	0	0	0
$^3D_2$	0	$-\zeta/2$	$(\tfrac{3}{2})^{\frac{1}{2}}\zeta$	0
$^1D_2$	0	$(\tfrac{3}{2})^{\frac{1}{2}}\zeta$	G	0
$^3D_1$	0	0	0	$-3\zeta/2$

Индекс у ζ мы опустили. Если теперь для нумерации столбцов и строк использовать M_J всех уровней, то первый корень ζ повторится по диагонали семь раз, центральная матрица второго порядка повторится пять раз, а $-3\zeta/2$ - три раза. Всего

получается 20 корней, что совпадает с количеством слетеровских детерминантов. Если уровень, соответствующий угловому моменту J, обозначать $\epsilon(J)$, то

$$\epsilon(3) = \zeta \qquad \epsilon(1) = \frac{-3\zeta}{2}$$

$$\epsilon(2) = \frac{G}{2} - \frac{\zeta}{4} \pm \left[\left(\frac{G}{2} + \frac{\zeta}{4}\right)^2 + \frac{3\zeta^2}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

Чтобы было удобней изображать зависимость $\epsilon(J)$ от G и ζ, мы начертим величину

$$\eta = \left(\epsilon - \frac{G}{4}\right)\left[G^2 + \left(\frac{5\zeta}{2}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}}$$

как функцию $\xi = \frac{x}{1+x}$,

где $x = \frac{5\zeta}{2G}$

Это сделано на рис.1.1. Использование величин η и ξ придает рисунку следующие свойства:

1. Энергетические уровни в обоих предельных случаях, $G = 0$ и $\zeta = 0$ можно поместить на одной и той же диаграмме.

2. Разность между значениями η, соответствующими наибольшей и наименьшей энергиям, для обоих пределов равна единице.

3. Центр тяжести уровней, вычисленный с учетом веса лежит на прямой $\eta = 0$ для всех ξ в области $0 \leq \xi \leq 1$.

4. Для всех ξ разности между η пропорциональны энергетическим разностям.

Из многочисленных примеров sd -конфигураций [7] мы выбрали пять и сравнили их с теорией. Из рис.1.1 можно видеть,

Рис. 1-1

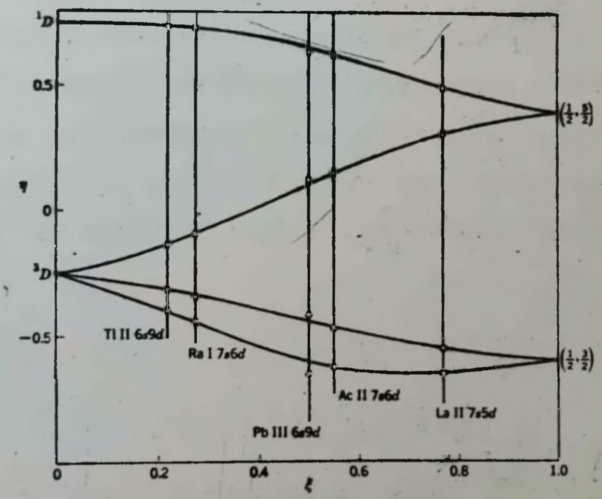

Рисунок 1-1. Четыре уровня конфигурации sd изображены для случая промежуточной связи и сравнены с экспериментом. Слева записаны обозначения уровней для случая LS -связи (что соответствует $H_1 \gg H_2$), случай jj -связи (когда $H_2 \gg H_1$) отражен справа. Расхождения между теорией и экспериментом обусловлены конфигурационным взаимодействием.

что согласие исключительно хорошее. Несколько неожиданным является попарное совпадение уровней при $G = 0$. Так произошло потому, что мы связывали моменты отдельных электронов, s и l, порознь, так чтобы получились S и L, а уже потом образовывали их сумму J:

$$\sum_i s_i = S \qquad \sum_i l_i = L \qquad S + L = J \tag{1.35}$$

Между тем, если $H_2 \gg H_1$, то более уместно сложить s_i с l_i, а потом скомбинировать получившиеся индивидуальные j:

$$s_i + l_i = j_i \qquad \sum_i j_i = J \tag{1.36}$$

Схемы связи, представленные уравнениями (1.35) и (1.36), называются LS-связью (или Рессель-Саундеровской (RS) связью) и jj-связью, соответственно. Если мы применим вторую схему, то 20 слетеровских детерминантов (1.33) нужно будет заменить серией из 12 определителей, задающих m_j-компоненты двух моментов j $\left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right)$

$$\left\{\tfrac{5}{2}\,\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{\tfrac{3}{2}\,\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{-\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{-\tfrac{3}{2}\,\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{-\tfrac{5}{2}\,\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{\tfrac{5}{2}\,-\tfrac{1}{2}\right\},$$
$$\left\{\tfrac{3}{2}\,-\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{\tfrac{1}{2}\,-\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{-\tfrac{1}{2}\,-\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{-\tfrac{3}{2}\,-\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{-\tfrac{5}{2}\,-\tfrac{1}{2}\right\} \tag{1.37}$$

и второй серией из 8, содержащих M-компоненты пары моментов (3/2, 1/2):

$$\left\{\tfrac{3}{2}\,\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{-\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{-\tfrac{3}{2}\,\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{\tfrac{3}{2}\,-\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{\tfrac{1}{2}\,-\tfrac{1}{2}\right\},$$
$$\left\{-\tfrac{1}{2}\,-\tfrac{1}{2}\right\}, \left\{-\tfrac{3}{2}\,-\tfrac{1}{2}\right\} \tag{1.38}$$

Поскольку собственные значения

$$\sum_i s_i l_i = \frac{1}{2}\sum_i (j_i^2 - s_i^2 - l_i^2)$$

равны

$$\frac{1}{2}\sum_i [j_i(j_i+1) - s_i(s_i+1) - l_i(l_i+1)],$$

то теперь матрица H_2 диагональна. Состояния (1.37) и (1.38) соответствующие $j_1 = 5/2$, $j_2 = 1/2$ и $j_1 = 3/2$, $j_2 = 1/2$, имеют собственные значения ζ и $-3\zeta/2$.

§ 1-9. Недостатки метода

Метод этого раздела в принципе можно распространить на любую конфигурацию. Однако, слепо применяя простую технику, которая была изложена, мы не заметим возможностей большого упрощения математики. Например, когда мы анализировали sd -конфигурацию, мы вычисляли матричные элементы

$$(^{2S+1}D_J | H_2 | ^{2S+1}D_J)$$

для каждого J порознь; однако результаты удовлетворяют уравнению

$$(^3D_J | H_2 | ^3D_J) - (^3D_{J-1} | H_2 | ^3D_{J-1}) = \kappa J \qquad (1.39)$$

где κ не зависит от J. Это уравнение может быть обобщено на любой мультиплет в любой конфигурации. Однако с помощью метода Кондона и Шортли мы не можем это доказать, и должны ждать, когда овладеем техникой тензорных операторов. И если даже располагать уравнениями, подобными (1.39), то есть другие причины подозревать, что теория недостаточно упрощена, или имеет не такую форму, какую она должна иметь. Например, в слетеровских

детерминантах фигурируют собственные значения (m_s, m_l) z-компонент S и L; но многие возмущения таковы, что не позволяют выделить какую-либо ось. Далее, при изучении термов с малыми S и L в сложных конфигурациях (например, f^3) переход от $SM_S LM_L$ к $sm_s lm_l$-квантованию часто дает много слетеровских детерминантов, перед которыми стоят сложные числовые коэффициенты, а при вычислении матричных элементов различных возмущений эти коэффициенты неожиданно комбинируются так, что получается простой результат. Позже мы увидим, что теория тензорных операторов, вместе с теорией групп и генеалогическими коэффициентами, устраняет лишние вычисления и позволяет глубже понять законы расположения уровней энергии сложного атома.

Задачи

1.1. Показать, что в конфигурациях из n эквивалентных электронов не существует термов, имеющих мультиплетность максимальной, а L - на единицу меньше, чем максимальное L среди термов максимальной мультиплетности.

1.2. Показать, что для всех конфигураций из двух эквивалентных электронов сумма S и L одного и того же терма есть четное число.

1.3. Показать, что в f^3 термы $^2D, ^2F, ^2G$ и ^2H встречаются дважды.

1.4. Получить формулы для некоторых 3-j-символов:

$$\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m}(2j+1)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\begin{pmatrix} j & k & j \\ -j & 0 & j \end{pmatrix} = \frac{(2j)!}{[(2j-k)!(2j+k+1)!]^{\frac{1}{2}}}$$

1.5. Показать, что уравнения (1.14) и (1.15) останутся справедливыми, если сделать подстановку

$$J_+ \to -\eta\frac{\partial}{\partial\xi} \qquad J_- \to -\xi\frac{\partial}{\partial\eta}$$

$$J_z \to -\frac{1}{2}\left(\xi\frac{\partial}{\partial\xi} - \eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right)$$

$$|J,M\rangle \to f_M^J(\xi,\eta) = (-1)^{J-M_1 J-M_2 J+M}\left[(J-M)!(J+M)!\right]^{-\frac{1}{2}}$$

Найти такие линейные комбинации величин $f_{m_1}^{j_1}(\xi_1,\eta_1) f_{m_2}^{j_2}(\xi_2,\eta_2)$ с фиксированными j_1 и j_2, которые являются собственными функциями оператора

$$j_{1z}+j_{2z} = -\frac{1}{2}\left(\xi_1\frac{\partial}{\partial\xi_1} + \xi_2\frac{\partial}{\partial\xi_2} - \eta_1\frac{\partial}{\partial\eta_1} - \eta_2\frac{\partial}{\partial\eta_2}\right)$$

с собственными значениями $m = m_1 + m_2$ и оператора $(j_1+j_2)^2$ с собственными значениями $j(j+1)$. Затем получить уравнение

$$(j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m)$$

$$= \delta(m_1+m_2, m)\left[\frac{(2j+1)(j_1+j_2-j)!(j_1-j_2+j)!(j_2-j_1+j)!}{(j_1+j_2+j+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\times\left[(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j+m)!(j-m)!\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\times \sum_z (-1)^z \frac{}{[z!(j_1+j_2-j-z)!(j_1-m_1-z)!(j_2+m_2-z)!}$$

$$(j-j_2+m_1+z)!(j-j_1-m_2+z)!]$$

и показать, что оно эквивалентно уравнению (1.20). (Этот метод принадлежит Нарду [8]).

1.6. Использовать результат задачи 1.5 и доказать, что коэффициент

$$u_1^{j_1-m_1} u_2^{j_1+m_1} u_3^{j_2+j_3-j_1} v_1^{j_2-m_2} v_2^{j_2+m_2} v_3^{j_3+j_1-j_2} w_1^{j_3-m_3} w_2^{j_3+m_3} w_3^{j_1+j_2-j_3}$$

в разложении

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix}^J$$

равен

$$(-1)^J \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} (J+1)^{\frac{1}{2}} (J!)^{\frac{1}{2}}$$

$$\times [(j_1-m_1)!(j_1+m_1)!(j_2+j_3-j_1)!(j_2-m_2)!(j_2+m_2)!(j_3+j_1-j_2)!(j_3-m_3)!(j_3+m_3)! (j_1+j_2-j_3)!]^{-\frac{1}{2}}$$

Доказать, что символ, определяемый равенством

$$\begin{bmatrix} j_2+j_3-j_1 & j_3+j_1-j_2 & j_1+j_2-j_3 \\ j_1-m_1 & j_2-m_2 & j_3-m_3 \\ j_1+m_1 & j_2+m_2 & j_3+m_3 \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

обладает следующими свойствами:

1. Четная перестановка столбцов или строк оставляет символ неизменным.

2. Нечетная перестановка столбцов или строк добавляет фазовый множитель

$$(-1)^{j_1+j_2+j_3}$$

3. Транспозиция оставляет символ неизменным (Редже, [5]).

1.7. Показать что

$$|f^{3\,2}K,\ M_S=\tfrac{1}{2},M_L=7)=\left(\tfrac{3}{8}\right)^{\frac{1}{2}}\{^{+-+}_{331}\}+\left(\tfrac{5}{8}\right)^{\frac{1}{2}}\{^{++-}_{322}\}$$

Используя эту формулу, показать, что

$$(^2K_{\frac{15}{2}}|H_2|^2K_{\frac{15}{2}})=\frac{9\xi_f}{8}$$

1.8. Используя уравнения (1.29) и (1.30), доказать, что

$$(f^3\gamma_1{}^2H_{\frac{11}{2}}|H_2|f^3\gamma_1{}^2H_{\frac{11}{2}})=0$$

и

$$(f^3\gamma_2{}^2H_{\frac{11}{2}}|H_2|f^3\gamma_1{}^2H_{\frac{11}{2}})=0$$

1.9. Основная конфигурация PuI содержит шесть $5f$ - электронов. Доказать, что у нее существуют три ^5D -термов и закончить разложение

$$|\gamma(x,y)^5D,\ M_S=M_L=2)$$
$$=n\{^{++++-+}_{3210-1-3}\}+nx\{^{++++-+}_{3210-1-3}\}+ny\{^{++-++-}_{3210-1-3}\}+\dots$$

Показать, что $\gamma_1=\gamma(0,0),\ \gamma_2=\gamma(-\frac{3}{2},0)$ и $\gamma_3=\gamma\left(-\frac{1}{3},-\frac{7}{18}\right)$ определяют три ортогональных состояния.

Предположим, что действительные состояния, осуществляющиеся у атома плутония, есть $\gamma_i=\gamma(x_i,y_i)$, где $i=1,2,3$. Предлагается показать, что шесть уравнений

$$(\gamma_i|\gamma_j)=0 \qquad (\gamma_i|H_1|\gamma_j)=0$$

с $i\neq j$ задают вершины (x_i,y_i) самосопряженного треугольника общего для двух конических сечений $S=0$ и $S'=0$. Доказать, что собственными значениями H_1, служат те λ, которые обес-

печивают превращение конического сечения $S'-\lambda S=0$ в пару прямых. (Разложение по слетеровским детерминантам было использовано при анализе мультиплета ^5D Eu IV [9]).

.1.10. Показать, что переход от $SLJM_J$ к SM_SLM_L-квантованию в случае $J \neq M_J$ может быть произведен с помощью эквивалентности

$$\left(2S_zL_z+S_+L_-+S_-L_+\right)|SLJM_J\rangle=\left[J(J+1)-S(S+1)-L(L+1)\right]|SLJM_J\rangle$$

Проверить этим способом ур. (1.17). Показать, что аналогичными операторами для перехода в $sm_s\ell m_\ell$ -квантованию будут

$$\sum_{i\neq j} \ell_i\cdot\ell_j \quad \text{и} \quad \sum_{i\neq j} s_i\cdot s_j$$

и проверить разложение в задаче 1.7. (Эта техника принадлежит Стивенсу [10]).

1.11. Доказать, что в конфигурации f^7 термы, имеющие $S \geq \frac{5}{2}$, таковы: $^8S, ^6P, ^6D, ^6F, ^6G, ^6H$ и ^6I. Доказать, что

$$\left(f^7\,{}^8S_{\frac{7}{2}}\,|H_2|\,f^7\,{}^6P_{\frac{7}{2}}\right)=(14)^{\frac{1}{2}}\zeta$$

Глава 2

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

§ 2.1. Вклад в гамильтониан

Часто бывает так, что электроны иона, (расположенного) находящегося в кристаллической решетке, локализованы в такой степени, что влияние окружения на ион можно рассматривать как возмущение, наложенное на систему конфигураций свободного иона. Спектры поглощения и люминесценции солей, для которых эта ситуация имеет место, сильно меняются от соли к соли: иногда, например в кристаллах, содержащих ионы редких земель, линии довольно узки, и из спектров можно получить структуру энергетических уровней свободного иона. Атомы, образующие кристалл, часто бывают оптически инертными в некотором диапазоне частот. Исследуемые ионы обычно вводят в качестве заместителей в оптически инертные решетки. Таким способом можно почти устранить взаимодействие спектроскопически активного иона с активными ионами в соседних ячейках, и анализ спектров дает сразу систему уровней энергии одиночного иона, подверженного действию кристаллической решетки. В последующем изложении мы сосредоточим свое внимание на этом одиночном ионе, и примем его ядро за начало координат. Теория кристаллических полей и, в особенности, обсуждение их влияния на языке теории групп, развита Бете [11].

В первом приближении можно считать, что присутствие соседних атомов и ионов приводит к чисто электростатическому эффекту. Если $V(r, \theta, \Phi)$ есть электрический потенциал, созда-

ваемый некоторой сложной системой атомов и ионов, то вклад в гамильтониан равен

$$H_3 = -e \sum_i V(r_i, \theta_i, \Phi_i),$$

где сумма распространяется по всем электронам центрального иона. H_3 обычно разлагают в ряд по сферическим функциям [12]:

$$H_3 = \sum_{i,k,q} B_k^q r_i^k Y_{kq}(\theta_i, \Phi_i) \qquad (2.1)$$

как мы увидим, количество членов в этом ряде, которые нужно рассматривать, часто бывает невелико, и во многих случаях постоянные B_k^q можно рассматривать как подбираемые параметры. Если структура кристаллической решетки известна, то в принципе они могут быть вычислены. Потенциал в точке (r, θ, Φ) создаваемый зарядом $-ge$, находящемся в точке (ρ, α, β), есть

$$V = -ge/|\underline{r} - \underline{\rho}| = -ge \sum_k r^k P_k(\cos\omega)/\rho^{k+1}$$

где ω -угол между векторами $\underline{r}$ и $\underline{\rho}$, а P_k - полином Лежандра. Разложение справедливо в области $r < \rho$. С помощью теоремы сложения шаровых функций [1]

$$P_k(\cos\omega) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_q Y_{kq}^*(\alpha, \beta) Y_{kq}(\theta, \Phi) \qquad (2.2)$$

легко показать, что для совокупности зарядов $-g_j e$

$$B_k^q = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_j \frac{g_j e^2}{\rho_j^{k+1}} Y_{kq}^*(\alpha_j, \beta_j)$$

$$= (-1)^q \left\{ \frac{4\pi (k-q)!}{(2k+1)(k+q)!} \right\}^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{g_j e^2}{\rho_j^{k+1}} P_k^q(\cos\alpha_j) e^{-iq\beta_j}$$

(2.3)

В качестве примера мы рассмотрим очень симметричную совокупность зарядов $-qe$ в точках $(\pm\rho,0,0),(0,\pm\rho,0)$ и $(0,0,\pm\rho)$ (Если заряды отрицательны, то $q>0$). С помощью уравнения

$$Y_{k,-q}(\theta,\phi)=(-1)^q Y^*_{kq}(\theta,\phi) \tag{2.4}$$

мы получим

$$B_k^q=(-1)^q B_k^{-q}$$
$$=(-1)^q\frac{qe^2}{\rho^{k+1}}\left\{\frac{4\pi(k-q)!}{(2k+1)(k+q)!}\right\}^{\frac{1}{2}}\left[P_k^q(1)+4P_k^q(0)+P_k^q(-1)\right]$$

причем $\frac{1}{4}q$ есть либо целое число, либо нуль. Все коэффициенты B_k^q, для которых это не так, исчезают. Подставляя это снова в (2.1) и ограничивая разложение членами, для которых $k\le 6$ мы получаем:

$$H_3'=A_4^0\Sigma(35z^4-30z^2r^2+3r^4)+A_4^4\Sigma(x^4-6x^2y^2+y^4)$$
$$+A_6^0\Sigma(231z^6-315z^4r^2+105z^2r^4-5r^6)$$
$$+A_6^4\Sigma(11z^2-r^2)(x^4-6x^2y^2+y^4)\,,$$

(2.5)

где

$$A_4^0=\frac{7qe^2}{16\rho^5}\qquad A_4^4=\frac{35qe^2}{16\rho^5}$$
$$A_6^0=\frac{3qe^2}{64\rho^7}\qquad A_6^4=\frac{-63qe^2}{64\rho^7} \tag{2.6}$$

Ради простоты в (2.5) мы опустили индекс суммирования i , который относился к координатам электронов.

§ 2-2. Конечные группы

Влияние электрического поля кристалла на уровни энергии иона, внедренного в кристаллическую решетку, можно учесть, включив H_3 в гамильтониан свободного иона. Для ионов редких земель $H_1 \gg H_2 \gg H_3$ и в первом приближении каждый уровень характеризующийся квантовым числом J и обладающий $(2J+1)$ кратным вырождением, можно считать изолированным. Строки и столбцы матрицы H_3 нумеруются с помощью M_J . Значения элементов можно находить, выражая функции через слетеровские детерминанты и используя тот факт, что H_3 есть оператор типа F (Позже мы увидим, что эту процедуру можно сильно упростить). Собственные значения получаются решением векового уравнения. Для ионов группы железа $H_3 \gg H_2$ более удобным базисом являются состояния $|\tau S M_S L M_L\rangle$, а спин-орбитальное взаимодействие H_2 прибавляют после того, как будут учтены кулоновское взаимодействие и эффекты кристаллического поля.

Из этой процедуры не видно, что теория неполна. Однако, на практике бывает, что многие вычисления дают неожиданные результаты. Например, собственные значения часто получаются вырожденными - особенно когда симметрия окружения высока. Матричные элементы простых операторов (например, L_z, $\sum_i z_i$ и т.д.), вычисленные с помощью собственных функций $H_1+H_2+H_3$,иногда без видимых причин исчезают. Соответствующая отрасль математи-

ки, объясняющая эти явления, есть теория групп. Выводить здесь хорошо известные результаты элементарной теории групп было бы излишним. Однако, краткое рассмотрение основных понятий и результатов теории поможет нам понять свойства полупростых непрерывных групп, которые мы будем впоследствии рассматривать подробно. Сейчас мы ограничимся обзором элементарной теории. Для основательного изучения предмета читатель должен обратиться к трудам Ломонта [13] и Витчера [14].

Конечная группа $\mathcal{G}$ есть множество из g отдельных элементов $R_1, R_2, \ldots, R_g$, которые удовлетворяют следующим условиям:

1. Каждую пару элементов R_σ, R_ρ можно скомбинировать в произведение $R_\sigma R_\rho$, которое тоже принадлежит множеству.

2. Справедлив ассоциативный закон, т.е.

$$R_\tau (R_\sigma R_\rho) = (R_\tau R_\sigma) R_\rho$$

3. Множество содержит единичный элемент $\mathcal{I}$ такой, что

$$R_\sigma \mathcal{I} = \mathcal{I} R_\sigma = R_\sigma$$

для всех σ

4. Для каждого элемента R_σ имеется обратный, R_σ^{-1} также принадлежащий множеству, т.е.

$$R_\sigma R_\sigma^{-1} = R_\sigma^{-1} R_\sigma = \mathcal{I}$$

Говорят, что две группы $\mathcal{G}$ и $\mathcal{H}$ изоморфны, если между элементами $R_1, R_2, \ldots$ группы $\mathcal{G}$ и элементами $P_1, P_2, \ldots$ группы $\mathcal{H}$ можно установить взаимно-однозначное соответствие, так чтобы произведения $R_\sigma R_\rho$ соответствовали бы произведениям $P_\sigma P_\rho$ для всех σ и ρ. Если все элементы $\mathcal{G}$ коммути -

тируют, то G называют абелевой группой. Элемент $R_\rho R_\sigma R_\rho^{-1} = R_\tau$ называют сопряженным элементу R_σ элементы, сопряженные друг с другом, образуют класс. Два класса не могут иметь общего элемента, поэтому все элементы группы G можно разделить по классам. Единичный элемент всегда сам по себе образует класс.

Если элементы множества G трактуются просто как элементы группы, то говорят, что дана абстрактная группа. Если же они являются какими-либо величинами специального вида, например, представляют собою матрицы $R_1, R_2, \dots, R_\sigma, \dots, R_g$, то образуют представление группы G, и каждому элементу R_σ должна соответствовать несингулярная матрица R_σ и так, чтобы $R_\sigma R_\rho$ соответствовало $R_\sigma R_\rho$. Соответствие не обязательно однозначное; например, каждое R_σ может соответствовать единичной матрице. В отличие от абстрактных групп, представления не обязательно нужно строить из разных объектов. Если элементы группы можно интерпретировать как операторы, переводящие одну в другую эквивалентные точки некоторого пространства, то обычно бывает несложно построить матричные представления. Предположим, что под действием операций группы n линейно независимых функций $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$ преобразуются друг через друга согласно уравнению

$$R_\sigma \Phi_i = \sum_j r_{ji}(\sigma) \Phi_j$$

После действия второго оператора R_ρ мы получим

$$R_\rho R_\sigma \Phi_i = \sum_j r_{ji}(\sigma) R_\rho \Phi_j$$

$$= \sum_{j,k} r_{ji}(\sigma) \cdot r_{kj}(\rho) \Phi_k = \sum_k (R_\rho R_\sigma)_{ki} \Phi_k$$

если величину $\Gamma_{ji}(\sigma)$ мы интерпретируем как элемент j -й строки и i -того столбца матрицы R_σ, т.е. как $(R_\sigma)_{ji}$. Получается, что $R_\rho R_\sigma$ соответствует произведению $P_\rho P_\sigma$ и, таким образом, матрицы R_σ образуют n -мерное представление группы. Функции ϕ_j называют базисом представления; обычно выгодно брать ортонормированный набор, т.к. тогда матрицы будут унитарными.

Если матрицы R_σ образуют представление группы G, то и матрицы $P_\sigma = SR_\sigma S^{-1}$, где S -несингулярная матрица, тоже образуют представление этой группы. Представления Γ_R и Γ_P, осуществляющие матрицами $R_1, R_2, \ldots$ и $P_1, P_2, \ldots$ соответственно, называются эквивалентными представлениями. Представление Γ_R называется приводимым, если может быть найдено такое преобразование подобия, которое приводит все матрицы R_σ (считаем, что они унитарны) к виду

$$\begin{pmatrix} R'_\sigma & 0 \\ 0 & R''_\sigma \end{pmatrix}$$

где R'_σ и R''_σ - квадратные унитарные матрицы, размерности которых не зависят от σ. Если такое преобразование найти нельзя, то представление неприводимо. Разложение приводимого представления на его составные части $\Gamma_{R'}$ и $\Gamma_{R''}$ символизируется равенством

$$\Gamma_R = \Gamma_{R'} + \Gamma_{R''}$$

Развитие теории представлений опирается на важную теорему, известную под названием леммы Шура. Содержание этой теоремы Вейль [15] выражает следующим образом:

1. Если R_σ и Q_σ образуют два неэквивалентных неприво -

димых матричных представления группы, и если существует матрица A (может быть, квадратная) такая, что

$$R_\sigma A = A Q_\sigma$$

для всех σ , то $A = 0$.

2. Если матрицы R_σ образуют неприводимое представление группы, и если

$$R_\sigma A = A R_\sigma$$

для всех σ , то A пропорциональна единичной матрице.

Из (1) можно вывести, что если матрицы R_σ и Q_σ двух неэквивалентных неприводимых представлений унитарны, то их элементы удовлетворяют уравнению

$$\sum_\sigma \Gamma_{ij}(\sigma) q^*_{lk}(\sigma) = 0 \qquad (2.7)$$

для всех i , j , k и l . Пункт 2 приводит к уравнению

$$\sum_\sigma \Gamma_{ij}(\sigma) \Gamma^*_{lk}(\sigma) = g \delta(i,l) \delta(j,k) / n_R \qquad (2.8)$$

при условии, что матрицы R_σ ранга n_R унитарны и образуют неприводимое представление группы.

Характером $\chi^R(\sigma)$ матрицы R_σ называется сумма её диагональных элементов,

$$\chi^R(\sigma) = \sum_i \Gamma_{ii}(\sigma)$$

Поскольку след матрицы инвариантен по отношению к преобразованию подобия, характеры всех матриц R_σ , принадлежащих данному классу, одинаковы. Поэтому разложение

$$\Gamma_W = \sum_R c_R \Gamma_R ,$$

которое просто констатирует, что неприводимое представление Γ_R встречается в разложении Γ_W c_R раз, может быть выражено

алгебраически уравнением

$$\chi^{W}(\sigma) = \sum_{R} C_{R} \chi^{R}(\sigma)$$

(для всех σ).

Пусть теперь n функций $\Phi_1, \Phi_2, \dots \Phi_n$ образуют базис n -мерного представления Γ_X группы G , и пусть m функций $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_m$ образуют базис m -мерного неприводимого представления Γ_Y группы G . Тогда под действием операций группы mn функций $\Phi_i \Psi_k$ преобразуются друг через друга линейно, и, следовательно, образуют базис представления Γ_W группы G . Это представление называется прямым или кронекеровским произведением представлений Γ_X и Γ_Y , и обрвначается $\Gamma_X \times \Gamma_Y$ Если

$$R_\sigma \Phi_i = \sum_j r_{ji}(\sigma) \Phi_j$$

и

$$R_\sigma \Psi_k = \sum_l q_{lk}(\sigma) \Psi_l$$

то

$$R_\sigma (\Phi_i \Psi_k) = \sum_{j,l} r_{ji}(\sigma) q_{lk}(\sigma) (\Phi_j \Psi_l)$$

Поскольку

$$\sum_{i,k} r_{ii}(\sigma) q_{kk}(\sigma) = \Big(\sum_i r_{ii}(\sigma)\Big)\Big(\sum_k q_{kk}(\sigma)\Big)$$

характеры представлений удовлетворяют условию

$$\chi^{W}(\sigma) = \chi^{X}(\sigma) \chi^{Y}(\sigma) \qquad (2.9)$$

В большинстве случаев Γ_W приводимо.

§ 2-3. Группа октаэдра

Чтобы проиллюстрировать вышеизложенное и подготовить почву для последующих приложений, мы исследуем группу O поворотов, оставляющих неизменным октаэдр. Любой такой поворот будет оставлять неизменным также и куб, вершины которого являются центрами граней октаэдра, и ясно, что группа куба и группа октаэдра изоморфны. Обозначим цифрами 1,2,3,4 четыре оси, проходящие через противоположные вершины куба, как это показано на рис.2-1. Если поворот, принадлежащий группе, переносит вершины, лежавшие на оси a, в новые положения на оси 1, а вершины на оси b переносит на ось 2, и т.д., то операцию удобно обозначить символом

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ a & b & c & d \end{pmatrix}$$

Верхний ряд полезно иметь как исходное положение, когда надо комбинировать несколько вращений:

$$\begin{pmatrix} 1 \dots \\ a \dots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cdot\, a \,\cdot\cdot \\ \cdot\, e \,\cdot\cdot \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cdot\, e \,\cdot\cdot \\ \cdot\, f \,\cdot\cdot \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \dots \\ f \dots \end{pmatrix}$$

Хотя операция, написанная справа, выполняется первой (т.е. вершины движутся сначала от оси f к оси e, затем к оси a и затем к оси 1) конечную перестановку удобнее строить, начиная слева и перемещаясь направо (т.е. замечая, что в первой перестановке под 1 стоит a, во второй – под a стоит e, и в третьей под e стоит f; таким образом, в результате под 1 будет стоять f). Например,

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 3 & 4 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 2 & 4 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 4 & 3 & 1 \end{pmatrix}$$

Повороты, оставляющие куб неизменным, перечислены ниже.

Рис. 2-1

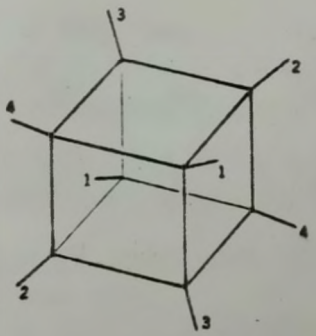

Рисунок 2-1. Оси 1,2,3 и 4 проходят через противоположные вершины куба и считаются фиксированными в пространстве. Поворот, который совмещает куб с самим собою, можно определить, устанавливая, что вершины, которые сначала лежали на оси a, теперь лежат на оси 1, а те, которые сначала лежали на оси b, лежат теперь на оси 2, и т.д. Поворот задается перестановкой

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ a & b & c & d \end{pmatrix}.$$

1. Тождественность

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{pmatrix}$$

2. Повороты на π вокруг осей, проходящих через середины противоположных ребер куба

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 2 & 4 & 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 4 & 3 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 3 & 2 & 4 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 3 & 2 & 1 & 4 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 1 & 3 & 4 \end{pmatrix}$$

3. Повороты на π вокруг осей, проходящих через центры противоположных граней куба:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 3 & 4 & 1 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 1 & 4 & 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}$$

4. Повороты на $2\pi/3$ вокруг осей 1,2,3 и 4 :

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 3 & 4 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 4 & 2 & 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 3 & 2 & 4 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 4 & 3 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 3 & 1 & 2 & 4 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 3 & 1 & 4 \end{pmatrix}$$

5. Повороты на $\frac{1}{2}\pi$ вокруг осей, проходящих через центры противоположных граней куба:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 3 & 4 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 3 & 4 & 2 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 4 & 1 & 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 3 & 1 & 4 & 2 \end{pmatrix}$$

Эти 24 операции исчерпывают все перестановки четырех объектов: группа октаэдра O, очевидно, изоморфна симметрической группе четвертого порядка, S_4 Составляя тройные произведения типа $R_\rho R_\sigma R_\rho^{-1}$, как например,

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 3 & 4 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 2 & 4 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 3 & 2 & 4 \end{pmatrix}$$

можно показать, что совокупности элементов 1,2,...5, приведенные выше, образуют пять классов, которые мы обозначим $C_1, C_2, \ldots C_5$. Характеры χ_j^R матриц R_G, принадлежащих классу C_j и неприводимому представлению Γ_R даны в таблице 2-1.

Базисы неприводимых представлений могут быть легко найдены. Пусть x, y и z будут оси, параллельные ребрам куба, и проходящие через центры граней. Беря по одной операции из каждого класса и действуя ими на точку (x,y,z) мы будем переводить её в точки:

$$(x,y,z),(y,x,-z),(x,-y,-z),(z,x,y),(x,-z,y)$$

Следы трехрядных матриц, задающих эти операции, суть 3,-1,-1, 0,1, соответственно. Из таблицы характеров мы видим, что функции x, y и z образуют базис неприводимого представления Γ_4 группы О. Под действием тех же самых операций произведение xyz переходит в

$$xyz,-yxz,xyz,zxy,-xzy$$

Таким образом, функция xyz служит базисом неприводимого представления Γ_2 Разумеется, представления, которые можно получить, беря за базис функции x, y, z, не обязательно будут неприводимыми; например, x^2, y^2, z^2 переходят в

$$(x^2,y^2,z^2),(y^2,x^2,z^2),(x^2,y^2,z^2),(z^2,x^2,y^2),(x^2,z^2,y^2)$$

и набор характеров 3,1,3,0,1 в таблице отсутствует. Однако, его можно получить, взяв сумму $\Gamma_1+\Gamma_3$. Это показывает, что из функций x^2, y^2 и z^2 можно скомбинировать инвариант (а именно, $x^2+y^2+z^2=r^2$) и два линейно-независимых выражения (например, x^2-y^2 и $3z^2-r^2$), образующих базис представления Γ_3.

Табл. 2-1

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	−1	1	1	−1
Γ_3	2	0	2	−1	0
Γ_4	3	−1	−1	0	1
Γ_5	3	1	−1	0	−1

Таблица 2-1. Характеры неприводимых представлений группы C.

В качестве иллюстрации прямого произведения мы возьмем функции x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2 - координаты двух электронов. Каждая триада порознь образует базис неприводимого представления Γ_4. Из таблицы 2-1 и уравнения (2.9) мы находим, что девять функций $x_1x_2, x_1y_2, \ldots, z_1z_2$ образуют базис такого представления группы O, характеры которого суть 9,1,1,0,1. Разложение этого представления выражается уравнением

$$\Gamma_4 \times \Gamma_4 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$

Базисы Φ_i для Γ_1, Γ_3, Γ_4 и Γ_5 можно легко получить методом подбора. Удобным ортогональным набором, нормированным так же, как исходные функции, является такой набор:

$$\begin{aligned}
\Gamma_1:\ \Phi_1 &= \left(\tfrac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}}(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2)\\
\Gamma_3:\ \Phi_2 &= \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(x_1x_2 - y_1y_2)\\
\Phi_3 &= \left(\tfrac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}}(2z_1z_2 - x_1x_2 - y_1y_2)\\
\Gamma_4:\ \Phi_4 &= \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(y_1z_2 + z_1y_2)\\
\Phi_5 &= \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(z_1x_2 + x_1z_2)\\
\Phi_6 &= \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(x_1y_2 + y_1x_2)\\
\Gamma_5:\ \Phi_7 &= \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(y_1z_2 - z_1y_2)\\
\Phi_8 &= \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(z_1x_2 - x_1z_2)\\
\Phi_9 &= \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(x_1y_2 - y_1x_2)
\end{aligned} \qquad (2\text{-}10)$$

§ 2-4. Трехмерная группа вращений

Рассмотрение предыдущего раздела можно применить к любой группе преобразований, оставляющих неизменной какую-либо геометрическую фигуру. Естественным расширением теории служит рассмотрение группы вращения в трехмерном пространстве, R_3, поскольку её можно рассматривать как группу, состоящую из операций, оставляющих неизменной сферу. Помимо того, что её содержание важно само по себе, она является связующим звеном между конечными группами, с одной стороны, и непрерывными группами (простейшим примером которых она является) - с другой.

Хорошо известно, что при повороте (задаваемом, скажем эйлеровыми углами α, β, γ) шаровая функция $Y_{lm}(\theta,\phi)$ переходит в линейную комбинацию шаровых функций l-того порядка. Переходя на язык теории конечных групп, мы можем сказать, что $2l+1$ шаровых функций образуют базис неприводимого представления группы R_3. Можно показать, что это представление - обозначим его D_l - неприводимо. В группе октаэдра все операции одного класса соответствуют повороту на один и тот же угол. Это справедливо и для R_3; более того, все повороты на один и тот же угол входят в один класс, независимо от того, вокруг какой оси совершен поворот. Простое доказательство этого утверждения можно получить, рассматривая последовательные положения точки на сфере. Чтобы найти характер элемента какого-либо класса, мы будем считать, что вращение совершается на угол α вокруг оси z. Поскольку

$$Y_{lm}(\theta,\phi+\alpha) = e^{im\alpha} Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad (2.11)$$

то матрица представления будет диагональной, со следом, равным

$$\chi^{l}_{\alpha} = e^{il\alpha} + e^{i(l-1)\alpha} + \dots + e^{-il\alpha}$$

$$= \frac{e^{i(l+\frac{1}{2})\alpha} - e^{-i(l+\frac{1}{2})\alpha}}{e^{i\frac{1}{2}\alpha} - e^{-i\frac{1}{2}\alpha}} = \frac{\sin\frac{1}{2}(2l+1)\alpha}{\sin\frac{1}{2}\alpha}$$

(2.12)

Группа октаэдра является <u>подгруппой</u> R_3 элементы O содержатся в R_3 и удовлетворяют между собой групповым постулатам. Функции $Y_{lm}(\theta,\phi)$ образуют базис неприводимого представления $\mathcal{D}_l$ группы R_3 и, следовательно, образуют базис некоторого представления O. Однако последнее будет, вообще говоря, приводимо. Чтобы узнать, каким образом распадаются представления $\mathcal{D}_l$, если их рассматривать как представления группы O, нужно вычислить характеры $\mathcal{D}_l$ для тех углов поворота, которые фигурируют в O, и получающиеся наборы чисел представлять в виде линейных комбинаций строк таблицы характеров O. Углы поворотов, соответствующих классам C_1, C_2; C_3, C_4 и C_5 группы O есть, соответственно, $0, \pi, \pi, 2\pi/3$ и $\pi/2$. Из ур-ния (2.12) видим, что, например, для

$$\chi^{3}_{0} = 7 \quad \chi^{3}_{\pi} = -1 \quad \chi^{3}_{2\pi/3} = 1 \quad \chi^{3}_{\pi/2} = -1$$

Можно убедиться, что набор чисел 7, -1, -1, 1, -1 можно представить как сумму характеров неприводимых представлений Γ_2, Γ_4 и Γ_5 группы O. Говорят, что при переходе $R_3 \to O$ неприводимое представление $\mathcal{D}_3$ распадается по закону

$$\mathcal{D}_3 \rightarrow \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$

Это - пример правила приведения ( ).

Набор правил для $l \leq 6$ приведен в таблице 2-2.

Легко получить разложение кронекеровского произведения $\mathcal{D}_j \times \mathcal{D}_k$ Находя характеры χ_α^j и χ_α^k по формуле (2.12) и подставляя их в (2.9), мы найдем

$$\chi_\alpha^j \chi_\alpha^k = [e^{ij\alpha} + e^{i(j-1)\alpha} + \dots + e^{-ij\alpha}]$$
$$\times [e^{ik\alpha} + e^{i(k-1)\alpha} + \dots + e^{-ik\alpha}] =$$
$$[e^{i(j+k)\alpha} + e^{i(j+k-1)\alpha} + \dots + e^{-i(j+k)\alpha}]$$
$$+ [e^{i(j+k-1)\alpha} + e^{i(j+k-2)\alpha} + \dots + e^{-i(j+k-1)\alpha}]$$
$$+ \dots + [e^{i|j-k|\alpha} + e^{i(|j-k|-1)\alpha} + \dots + e^{-i|j-k|\alpha}]$$
$$= \chi_\alpha^{j+k} + \chi_\alpha^{j+k-1} + \dots + \chi_\alpha^{|j-k|}$$

Таким образом,

$$\mathcal{D}_j \times \mathcal{D}_k = \mathcal{D}_{j+k} + \mathcal{D}_{j+k-1} + \dots + \mathcal{D}_{|j-k|} \qquad (2.13)$$

Табл. 2-2.

$D_0 \rightarrow \Gamma_1$
$D_1 \rightarrow \Gamma_4$
$D_2 \rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_6$
$D_3 \rightarrow \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_6$
$D_4 \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_6$
$D_5 \rightarrow \Gamma_2 + 2\Gamma_4 + \Gamma_6$
$D_6 \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_6$

Таблица 2-2. Правила приведения $R_3 \rightarrow O$.

§ 2-5. Собственные функции и операторы

Теперь мы можем начать применять теорию групп к задачам атомной спектроскопии. Предположим, что линейно-независимые функции Φ_i суть собственные функции оператора H, отвечающие собственному значению E

$$H\Phi_i = E\Phi_i \qquad i = 1,2,\dots,n \tag{2.14}$$

Если H остается инвариантным при операциях группы G, то все функции $R_\sigma \Phi_i$ также будут собственными функциями H, отвечающими собственному значению E. В соответствии с этим, любую из них можно представить в виде линейной комбинации исходных функций Φ_i и, следовательно, функции Φ_i образуют базис n-мерного представления Γ_R группы G. Символ Γ_R можно использовать для обозначения n-кратно вырожденного уровня; если Γ_R приводимо, то вырождение называют случайным. В этом случае можно построить два (или больше) набора линейных комбинаций собственных функций Φ_i и каждый из наборов будет служить базисом неприводимого представления G. Теория групп, определяя, какие неприводимые представления G могут возникнуть из данного набора базисных функций, фиксирует минимальную возможную степень вырождения; в то же время она не дает гарантии того, что осуществляется именно этот предельный случай, хотя примеры случайного вырождения чрезвычайно редки (см. задачу 2-3).

В случае группы октаэдра O трансформационные свойства функций x, y, и z мы могли легко изучать, делая замены типа $x \to y, y \to x, z \to -z$. Чтобы изучить свойства

операторов и собственных функций по отношению к произвольным поворотам в пространстве, мы введем операторы вида $e^{i\alpha J_z}$ Пусть (x,y,z) суть координаты электрона в сложном атоме, полный угловой момент которого есть J Раздагая оператор $e^{i\alpha J_z}$ в степенной ряд, можно показать, что [16]

$$e^{-i\alpha J_z}(x+iy)e^{i\alpha J_z} = (x+iy)e^{-i\alpha}$$
$$e^{-i\alpha J_z} z e^{i\alpha J_z} = z \qquad (2.15)$$

Компоненты импульса электрона p и компоненты всех угловых моментов преобразуются точно так же, например

$$e^{-i\alpha J_z} s_+ e^{i\alpha J_z} = s_+ e^{-i\alpha}$$
$$e^{-i\alpha J_z} s_z e^{i\alpha J_z} = s_z \qquad (2.16)$$

Можно считать, что после воздействия этого оператора мы получаем координаты и моменты электронов в новой системе отсчета, оси x и y которой повернуты на угол α от их начальных направлений; и наоборот, преобразования (2.15) и (2.16) можно интерпретировать как вращение всего атома в целом на угол $-\alpha$ вокруг оси z [x]. Любой оператор H, составленный из координат и угловых моментов электронов переходит в оператор H'

$$H' = e^{-i\alpha J_z} H e^{i\alpha J_z} \qquad (2.17)$$

---

x) Структурой ядра мы здесь пренебрегаем, но её легко можно учесть, заменив J на $F = J+I$ где I есть спин ядра. Если $e^{i\alpha J_z}$ заменить на $e^{i\alpha F_z}$ то и электроны, и нуклоны будут поворачиваться на угол $-\alpha$ вокруг оси z.

Уравнение

$$e^{-i\alpha J_z}|J,M_J) = e^{-i\alpha M_J}|J,M_J) \qquad (2.18)$$

показывает, что собственная функция $|J,M_J)$ умножается на $e^{-i\alpha M_J}$

Поскольку операторы J_x, J_y и J_z, действуя на $|J,M_J)$ дают состояния с тем же самым квантовым числом J, то получается, что при любом пространственном вращении состояние $|J,M_J)$ переходит в некоторую линейную комбинацию $2J+1$ таких состояний. Этого следовало ожидать, так как H_1+H_2 при операциях R_3 остается инвариантным, и собственные функции каждого J-уровня должны образовывать базис какого-либо представления группы R_3. Характеры этих представлений χ_α^J можно легко получить из уравнения (2,18); в самом деле, сравнивая это уравнение с (2.11), видим, что для получения χ_α^J нужно только заменить l на J в уравнении (2.12). Итак, $2J+1$ состояний $|J,M_J)$ образуют базис неприводимого представления $\mathcal{D}_J$ группы R_3.

В отличие от l квантовое число J может быть полуцелым. Первое "полуцелое" представление R_3 есть $\mathcal{D}_{\frac{1}{2}}$. Самым простым его базисом являются спиновые функции α и β, соответствующие $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Если J полуцелое, то множитель $e^{-2\pi i M_J}$ равен -1; это значит, что при повороте на 2π вокруг оси z функция $|J,M_J)$ умножается на -1. Ясно, что разложить $\mathcal{D}_J$ по представлениям O нельзя, поскольку в этой группе вращения на 0 и на 2π эквивалентны. Поэтому можно подумать, что при полуцелом J невозможно построить

такие линейные комбинации состояний $|J, M_J\rangle$, которые обладали бы октаэдрической симметрией. Чтобы обойти эту трудность, к группе O добавляют элемент $\mathcal{E}$, который коммутирует со всеми элементами группы, удовлетворяет условию $\mathcal{E}^2 = \mathcal{J}$ и обладает таким свойством, что элемент $\mathcal{R}$, удовлетворявший раньше условию $\mathcal{R}^2 = \mathcal{J}$, теперь удовлетворяет условию $\mathcal{R}^2 = \mathcal{E}$. Группы, расширенные таким способом, называются двойными. Вообще говоря, они не обладают вдвое большим количеством классов по сравнению с исходными группами, так как класс, соответствующий повороту на $\mathcal{T}$, часто не удваивается. Характеры двойной группы октаэдра, найденные Бете [11], даны в таблице 2-3. Некоторые правила приведения для $R_3 \to O$ в случае полуцелых J собраны в таблице 2-4.

§ 2-6. Теорема Вигнера - Эккарта

Знание трансформационных свойств собственных функций и операторов приносит наибольшую пользу при вычислении матричных элементов типа

$$\int \Phi_i^* h_j \Theta_k \, d\tau$$

Предположим, что удовлетворяются следующие условия:

1. p функций $\Phi_i \; (i = 1, 2, \ldots p)$ образуют ортонормальный базис неприводимого представления Γ_p группы $\mathcal{G}$

2. q функций $\Psi_j \; (j = 1, 2, \ldots, q)$ образуют ортонормальный базис неприводимого представления Γ_Q группы $\mathcal{G}$

3. r функций $\Theta_k \; (k = 1, 2, \ldots, r)$ образуют ортонормальный базис неприводимого представления Γ_R группы $\mathcal{G}$

Табл 2-3

	C_1	C_1'	C_2	C_2'	C_4	C_4'	C_3	C_3'
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1	1	1	1	−1	−1
Γ_3	2	2	0	2	−1	−1	0	0
Γ_4	3	3	−1	−1	0	0	1	1
Γ_5	3	3	1	−1	0	0	−1	−1
Γ_6	2	−2	0	0	1	−1	$(2)^{\frac{1}{2}}$	$-(2)^{\frac{1}{2}}$
Γ_7	2	−2	0	0	1	−1	$-(2)^{\frac{1}{2}}$	$(2)^{\frac{1}{2}}$
Γ_8	4	−4	0	0	−1	1	0	0

Таблица 2-3. Характеры двойной группы октаэдра.

4. Под действием преобразований группы G операторов $h_j\ (j=1,2,\dots,q)$ ведут себя так же, как базисные функции ψ_j. А именно, если в результате действия операции Q_σ функции ψ_j переходят в ψ_j', где

$$\psi_j' = \sum_l \Gamma_{lj}(\sigma)\psi_l$$

то должно быть $h_j \to h_j'$ где

$$h_j' = \sum_l \Gamma_{lj}(\sigma)h_l$$

для всех σ.

qr функций $\psi_j\theta_k$ образуют базис представления $\Gamma_Q \times \Gamma_R$ группы G. В соответствии с разложением

$$\Gamma_Q \times \Gamma_R = \sum_S c_S \Gamma_S$$

из произведений $\psi_j\theta_k$ можно построить такие наборы линейных комбинаций, каждый из которых будет являться ортонормальным базисом некоторого неприводимого представления группы G. Запишем

$$\varphi_l(\Gamma_S\beta) = \sum_{j,k} (\Gamma_Q j, \Gamma_R k | \Gamma_S \beta l)\psi_j\theta_k \qquad (2.19)$$

где l изменяется от 1 до s, так как у неприводимого представления Γ_S группы G имеется s штук базисных функций. Символ β служит для того, чтобы различать эквивалентные неприводимые представления, которые возникают, если $c_S > 1$. Примерами уравнения (2.19) являются (2.10). В выборе ортонормальных базисных функций $\varphi_l(\Gamma_S\beta)$ для данного Γ_S существует значительная свобода. После того, как выбор сделан, коэффициенты в уравнении (2.19) фиксируются. Нужно проследить

за тем, чтобы функции $\rho_i(\Gamma_\rho\beta)$ преобразовывались так же, как функции ϕ_i для всех β

Ввиду унитарности преобразований (2.19)

$$\psi_j\theta_k = \sum_{l,s,\rho} (\Gamma_s\beta l|\Gamma_Q j;\Gamma_R k)\rho_l(\Gamma_s\beta) \qquad (2.20)$$

где

$$(\Gamma_s\beta l|\Gamma_Q j;\Gamma_R k) = (\Gamma_Q j;\Gamma_R k|\Gamma_s\beta l)^*$$

Взяв точно такие же линейные комбинации величин $h_j\theta_k$ какие брались для $\psi_j\theta_k$ мы можем построить функции $\lambda_l(\Gamma_s\beta)$, которые преобразуются так же, как функции $\rho_l(\Gamma_s\beta)$ По аналогии с уравнением (2.20) имеем

$$h_j\theta_k = \sum_{\beta,s,l} (\Gamma_s\beta l|\Gamma_Q j;\Gamma_R k)\lambda_l(\Gamma_s\beta)$$

Умножим обе части этого равенства на ϕ_i^* и проинтегрируем по всему координатному пространству. Тогда останутся только члены, для которых $\Gamma_s = \Gamma_\rho$ и $l = i$ более того - можно показать также, что интегралы

$$\int \phi_i^* \lambda_i(\Gamma_\rho\beta)\,d\tau \qquad (2.21)$$

не зависят от i и могут быть обозначены A_β [x]. Итак,

$$\int \phi_i^* h_j\theta_k\,d\tau = \sum_\beta A_\beta(\Gamma_\rho\beta i|\Gamma_Q j;\Gamma_R k) \qquad (2.22)$$

---

x) Формальное доказательство условия $\Gamma_s = \Gamma_\rho$ можно легко получить для конечной группы из g элементов. Уравнения

$$R_\sigma\phi_i^* = \sum_m \rho_{mi}^*(\sigma)\phi_m^* \qquad R_\sigma\lambda_l = \sum_n s_{nl}(\sigma)\lambda_n$$

это уравнение и есть содержание теоремы Вигнера-Эккарта, названной так по именам её авторов [14,17].

Иногда можно отыскать другие базисы для Γ_p и Γ_R, или другие операторы, преобразующиеся так, как Γ_Q Чтобы различать величины, преобразующиеся одинаковым образом, мы будем ставить вверху индексы. Например, $(\theta^1_1, \theta^1_2, \ldots, \theta^1_r)$ и $(\theta^2_1, \theta^2_2, \ldots, \theta^2_r)$ это два набора функций, которые по отдельности преобразуются согласно уравнению

$$R_\sigma \theta^c_k = \sum_l \Gamma_{lk}(\sigma)\theta^c_l$$

Тогда уравнение (2.22) запишется так

$$\int \phi_i^{a*} h_j^b \theta_k^c d\tau = \sum_\beta A_\beta(a,b,c)(\Gamma_p \beta i | \Gamma_Q j; \Gamma_R k) \qquad (2.23)$$

Сумма по β содержит c_p членов, где c_p - число, показывающее, сколько раз Γ_p встречается в разложении $\Gamma_Q \times \Gamma_R$ Таким образом, любой набор pqr интегралов

$$\int \phi_i^{a*} h_j^b \theta_k^c d\tau$$

показывают, что

$$\int \phi_i^* \lambda_l d\tau = g^{-1} \sum_\sigma \int (R_\sigma \phi_i)^* (R_\sigma \lambda_l) d\tau$$

$$= g^{-1} \sum_{m,n} \sum_\sigma \rho^*_{mi}(\sigma) s_{nl}(\sigma) \int \phi_m^* \lambda_n d\tau$$

Согласно (2.7), сумма по σ исчезает для всех i, l, m и n если Γ_p и Γ_s суть неэквивалентные неприводимые представления. Значит, чтобы интеграл не был нулем, надо, чтобы $\Gamma_p = \Gamma_s$ Условие $l = i$ и инвариантность интегралов (2.21) можно вывести таким же образом с помощью (2.8).

при данном выборе a, b и c, может быть выражен в виде суммы не более чем C_p линейно-независимых наборов интегралов. Или, по-другому, можно найти коэффициенты f^{abc}_{uvw} такие, что

$$\int \Phi_i^{a*} h_j^b \theta_k^c d\tau = \sum f^{abc}_{uvw} \int \Phi_i^{u*} h_j^v \theta_k^w d\tau \qquad (2.24)$$

для всех i, j и k, где сумма распространяется не более чем на C_p членов, в предположении, что совокупности из pqr интегралов для различных u, v и w линейно-независимы. Уравнение (2.24) обычно является более удобной формой записи теоремы Вигнера-Эккарта тогда, когда коэффициенты $(\Gamma_p \beta i | \Gamma_q j; \Gamma_R k)$ не затабулированы. Само собой разумеется, что если $C_p = 0$, то все матричные элементы исчезают.

§ 2-7. Тензорные операторы

Чаще всего теорему Вигнера-Эккарта применяют к группе R_3. Функциями Φ_i^* и θ_k служат $(\gamma K M_K|$ и $|\gamma' K' M'_K)$ где K и K' - пара угловых моментов одинаковой природы (например, J и J'). Тогда, чтобы теорема Вигнера-Эккарта была применима, надо, чтобы операторы h_j преобразовывались так же, как совокупность функций $|r^p k q)$ где $q = k, k-1, \ldots, -k$. Это будет обеспечено, если операторы (будем теперь их обозначать $T_q^{(k)}$) будут преобразовываться так же, как сферические функции Y_{kq} или,, что одно и то же, так как величины

$$C_q^{(k)} = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{\frac{1}{2}} Y_{kq}(\theta,\phi) = (-1)^q \left[\frac{(k-q)!}{(k+q)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_k^q(\cos\theta) e^{iq\phi} \qquad (2.25)$$

$2k+1$ операторов $T_q^{(k)}$, где $k, k-1, \ldots, -k$ являются компонентами тензорного оператора $T^{(k)}$ k-того ранга.

Согласно уравнению (2.17), преобразование какого-либо оператора при поворотах вокруг оси z полностью определяется правилами коммутации оператора с J_z. Для того, чтобы операторы $T_q^{(k)}$ и $C_q^{(k)}$ при любом повороте преобразовывались одинаково, нужно только, чтобы правила коммутации $T_q^{(k)}$ с J_x, J_y и J_z были такими же, как у $C_q^{(k)}$. Единственной частью J, не коммутирующей с $C_q^{(k)}$ является орбитальный угловой момент l; с помощью подстановок

$$l_z = \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad l_\pm = e^{\pm i\varphi}\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

можно показать, что

$$[J_z, C_q^{(k)}] = q\, C_q^{(k)}$$

$$[J_\pm, C_q^{(k)}] = [k(k+1) - q(q\pm1)]^{\frac{1}{2}} C_{q\pm1}^{(k)}$$

В соответствии с этим, величины $T_q^{(k)}$ обладают точно такими же, как $C_q^{(k)}$ трансформационными свойствами тогда, когда они удовлетворяют следующим соотношениям коммутации

$$[J_z, T_q^{(k)}] = q\, T_q^{(k)}$$

$$[J_\pm, T_q^{(k)}] = [k(k+1) - q(q\pm1)]^{\frac{1}{2}} T_{q\pm1}^{(k)} \qquad (2.26)$$

Эти уравнения были использованы Рака [18] в качестве исходной точки теории тензорных операторов.

Из уравнения (2.13) ясно, что $\mathcal{D}_K$ встречается в разложении прямого произведения $\mathcal{D}_k \times \mathcal{D}_{K'}$ не более одного раза. Таким образом, уравнение (2.22) переходит в

$$(\gamma K M_K | T_q^{(k)} | \gamma' K' M'_K) = A(K M_K | k q; K' M'_K)$$

где A не зависит от M_K, q и M'_K Коэффициент в правой части есть просто коэффициент векторной связи; заменяя его 3-j символом и вводя более подробное обозначение для A мы получим

$$(\gamma K M_K | T_q^{(k)} | \gamma' K' M'_K) = (-1)^{K-M_K} \begin{pmatrix} K & k & K' \\ -M_K & q & M'_K \end{pmatrix} (\gamma K | T^{(k)} | \gamma' K') \qquad (2.27)$$

Последний сомножитель в правой части называется приведенным матричным элементом. Представление $\mathcal{D}_K$ встречается в разложении $\mathcal{D}_k \times \mathcal{D}_{K'}$ тогда, когда удовлетворяется условие треугольника, то-есть когда можно построить треугольник с длинами сторон K, k и K'. Если условие треугольника не выполняется, 3-j символ автоматически пропадает.

Каждый член вида $\sum_i r_i^k Y_{kq}(\theta_i, \phi_i)$ в уравнении (2.1), будучи суммой сферических функций, является тензорным оператором. Если H_3 рассматривается как возмущение, то для первого приближения нужны матричные элементы, для которых $K = K'$. В этом случае мы можем построить операторы, которые зависят от K_x, K_y и K_z и преобразуются аналогично шаровым функциям Y_{kq}; следовательно, матричные элементы этих операторов будут пропорциональны матричным элементам тензорных операторов $\sum_i r_i^k Y_{kq}(\theta_i, \phi_i)$. Приведем примеры таких операторов-экви-

валентов, пригодных для конфигураций вида l^n

$$\sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \equiv \alpha \langle r^2 \rangle [3K_z^2 - K(K+1)] \tag{2.28}$$

$$\sum_i (35z_i^4 - 30z_i^2 r_i^2 + 3r_i^4) \equiv \beta \langle r^4 \rangle [35K_z^4 - 30K(K+1)K_z^2 + 25K_z^2 - 6K(K+1) + 3K^2(K+1)^2] \tag{2.29}$$

$$\sum_i (231z_i^6 - 315z_i^4 r_i^2 + 105z_i^2 r_i^4 - 5r_i^6) \equiv \gamma \langle r^6 \rangle [231K_z^6 - 315K(K+1)K_z^4 + 735K_z^4 + 105K^2(K+1)^2 K_z^2 - 525K(K+1)K_z^2 + 294K_z^2 - 5K^3(K+1)^3 + 40K^2(K+1)^2 - 60K(K+1)] \tag{2.30}$$

где

$$\langle r^k \rangle = \int_0^\infty R_{nl}(r) r^k R_{nl}(r) dr$$

Если отбросить $\langle r^k \rangle$, то множители перед операторами-эквивалентами, α, β и γ, становятся просто числами, не зависящими от радиальных волновых функций. Выражения, стоящие справа в уравнениях (2.28), (2.29) и (2.30), проще всего получаются заменой M_K на K_z в явных формулах для соответствующих 3-j символов. Можно сделать иначе: взять нужную шаровую

функцию и заменить x, y, z на K_x, K_y, K_z. При этом надо учитывать, что K_x, K_y, K_z, в отличие от x, y, z не коммутируют. Значит, образуя оператор, воспроизводящий собственные значения суммы $\sum_i (35z_i^4 - 30z_i^2r_i^2 + 3r_i^4)$ мы должны заменять $\sum_i r_i^4$ не величиной $(K^2)^2$ собственные значения которой равны $K^2(K+1)^2$, а величиной

$$\frac{1}{6}\sum_{ij=x,y,z}(K_i^2K_j^2+K_j^2K_i^2+K_iK_jK_iK_j+K_jK_iK_jK_i+K_iK_j^2K_i + K_jK_i^2K_j)$$

Путем многократного использования правил коммутации (1.15) её можно свести к оператору, собственные значения которого равны

$$K^2(K+1)^2 - K(K+1)/3$$

однако вычисления очень утомительны. Операторы-эквиваленты (2.28)-(2.30) ввел Стивенс [10]. Примеры их использования для расчета сверхтонких взаимодействий были даны Рэмзи [19].

Поскольку вычисления для любого тензорного оператора $T_q^{(k)}$ должны обязательно привести нас к интегралу на одноэлектронных состояниях, то условие треугольника для тройки l, k, l показывает, что количество членов, которые нужно удерживать в H_3, ограничено. Для f-электронов все тензорные операторы $T_q^{(k)}$ с $k>6$ дают нулевые матричные элементы, и разложение (2.5) для H_3' является достаточным для всех конфигураций типа f^n. Очевидно, что если требуются лишь матричные элементы между состояниями одной и той же конфигурации, то члены нечетных степеней вклю-

чать в H_3 не нужно. Кроме того, множители перед операторами, эквивалентными любой из компонент $T_q^{(k)}$ тензорного оператора $T^{(k)}$ будут одинаковыми, так как эти множители, будучи произведением приведенного матричного элемента на некоторые величины, зависящие только от K, не зависят от q. Всё это, вместе взятое, показывает, что когда изучаются эффекты кристаллического поля в конфигурациях вида f^n, то надо вычислять только три фактора α, β и γ. Стивенс [10] табулировал α, β и γ для основных уровней всех трехзарядных редкоземельных ионов.

§ 2-8. Внешнее магнитное поле

Чтобы проиллюстрировать мощь теоремы Вигнера-Эккарта даже в её первоначальной форме (2.24), рассмотрим влияние внешнего магнитного поля H на уровни энергии редкоземельного иона в кристаллической решетке. Уравнение Дирака показывает, что для одиночного электрона соответствующей добавкой к гамильтониану будет $\beta H\cdot(l+2s)$, где $\beta = e\hbar/2mc$ есть магнетон Бора. Поэтому в качестве первого (и очень хорошего) приближения для многоэлектронного случая мы добавим к гамильтониану оператор

$$H_4 = \sum_i \beta H\cdot(l_i+2s_i) = \beta H\cdot(L+2S) \qquad (2.31)$$

Неравенства $H_1 \gg H_2 \gg H_3 \gg H_4$, которые имеют место для редкоземельных ионов, показывают, что H_4 можно считать возмущением, накладываемым на систему уровней энергии; волновые

функции последних имеют вид $|f^k \gamma S L J \Gamma_R t)$, где индексом t помечаются различные функции, вместе образующие базис для Γ_R. Если симметрия на ядре редкоземельного иона октаэдрическая, то Γ_R есть неприводимое представление группы O. Предположим, что мы хотим найти влияние внешнего магнитного поля на дублет Γ_3. Величина $L+2S$ является вектором, и при простых вращениях три ее компоненты преобразуются друг через друга так, как координаты (x, y, z) точки. Таким образом, в случае группы O компоненты $L+2S$ преобразуются по Γ_4. С помощью таблицы (2-1) легко показать, что $\Gamma_4 \times \Gamma_3 = \Gamma_4 + \Gamma_5$ Отсутствие Γ_3 в разложении сразу же показывает, что все матричные элементы от $L+2S$ между состояниями, преобразующимися по Γ_3 исчезают. Поэтому дублет остается вырожденным (в первом приближении) когда накладывается магнитное поле.

Легко найти примеры ур-ния (2.24) с $c_p = 1$. Состояния $|J, M_J)$ образуют базис неприводимого представления $\mathcal{D}_J$ группы R_3. Вектор преобразуется по $\mathcal{D}_1$ и в $\mathcal{D}_J \times \mathcal{D}_1$ представление $\mathcal{D}_J$ содержится только один раз. Таким образом, матричные элементы от компонент $L+2S$ должны быть пропорциональны матричным элементам компонент любого другого вектора. Поскольку все состояния нумеруются с помощью вектора J, то очень удобно взять в качестве такого вектора именно J. Тогда ур. (2.24) перейдет в

$$(JM_J | L_j + 2S_j | JM'_J) = g(JM_J | J_j | JM'_J) \tag{2.32}$$

для всех M_J, j и M'_J. Символ g называется фактором Ланде g и зависит от детальной природы состояний. Ур-ние (2.32) соответствует $a = u, b \neq v, c = w$ в ур-нии (2.24); ин-

декс j у L, S и J стоит вместо x, y или z, и соответствует тому же самому индексу в (2.24).

Нетрудно найти случаи, когда $a \neq u$, $c \neq v$. Например, две собственные функции $(S' = 1/2, M_S' = \pm 1/2)$ служат базисом неприводимого представления Γ_6 группы O. Две базисные функции любого другого дублета Γ_6 можно привести во взаимнооднозначное соответствие с компонентами $M_S' = \pm 1/2$; и поскольку Γ_6 встречается в разложении $\Gamma_4 \times \Gamma_6$ только один раз, матр.элементы $\beta H \cdot (L + 2S)$ можно воспроизвести с помощью оператора $g' \beta H \cdot S'$, действуя им на состояния, для которых $M_S' = \pm 1/2$, причем g' постоянно. Это показывает, что расщепление дублета типа Γ_6 во внешнем магнитном поле не зависит от ориентации H по отношению к кубическим осям. Экспериментаторы, работающие в области парамагнитного резонанса, обнаружили, что им почти всегда можно резюмировать свои наблюдения в сжатой форме, перечислив величины (например, упомянутые выше g-факторы), появляющиеся в спин-гамильтониане, т.е. гамильтониане, в котором фигурирует эффективный спин S'. На самом деле им часто можно использовать спин-гамильтониан во многих таких случаях, где строгие теоретико-групповые соображения не позволяют это делать. Этот вопрос обсуждался Костером и Статцем [20].

В качестве примера, где $C_p = 2$, возьмем действие H на энергетический уровень, соответствующий неприводимому представлению Γ_8 группы O. Состояния $(S' = \frac{3}{2}, M_S')$ образуют базис для Γ_8 и поскольку Γ_8 в разложении $\Gamma_4 \times \Gamma_8$ встречается дважды (что можно проверить, используя таблицу 2-3), то,

чтобы изобразить действие H_4, нам потребуется два независимых набора функций S', преобразующихся согласно Γ_4. Легко видеть, что $(S'_x)^d$, $(S'_y)^d$ и $(S'_z)^d$, где d - нечетное положительное число, обладают нужными трансформационными свойствами, и поэтому возможной формой спин-гамильтониана будет [21]

$$\beta H_x(gS'_x+fS'^3_x)+\beta H_y(gS'_y+fS'^3_y)+\beta H_z(gS'_z+fS'^3_z)$$

Константы g и f соответствуют f^{abc}_{uvw} и $f^{abc}_{uv'w}$ в обозначениях ур-ния (2.24).

§ 2-9. Шестифтористый нептуний

Чтобы свести вместе различные вопросы этой главы, мы рассмотрим задачу об одном f-электроне в октаэдрическом поле. Гамильтониан есть просто $H_2+H'_3$ Первая часть, H_2 представляют собой спин-орбитальную связь и дается ур-нием (1-13). Вторая, H'_3, есть энергия взаимодействия f с кристаллическим полем-электронов, точно задается ур-нием (2.5). Прямой метод решения - это взять 14 состояний $|sm_s lm_l)$, для которых $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$, $l = 3$, $m_l = 3,2,\ldots -3$, и найти полную матрицу $H_2+H'_3$ Гораздо лучше, однако, взять за базис такие линейные комбинации $|sm_s lm_l)$, которые диагонализируют или H_2 или H'_3, потому что тогда мы избегнем необходимости диагонализировать матрицу 14x14. Если мы решим диагонализировать H'_3, то нам нужно найти матричные элементы тензорных операторов между состояниями $|sm_s lm_l)$ Следуя установившейся практике, будем использовать метод операторов-эквивалентов, а не саму теорему Вигнера-Эккарта в форме (2.27). Из (2.29) следует

$$35z^4-30z^2r^2+3r^4 \equiv \beta\langle r^4\rangle[35l_z^4-30l(l+1)l_z^2+25l_z^2 - 6l(l+1)+3l^2(l+1)^2]$$

Метод замены при выводе операторов-эквивалентов сразу дает

$$x^4-6x^2y^2+y^4=\tfrac{1}{2}[(x+iy)^4+(x-iy)^4]\equiv\tfrac{1}{2}\beta\langle r^4\rangle(l_+^4+l_-^4)$$

Аналогичные эквиваленты существуют для сферических функций шестого порядка. Матричные элементы можно быстро выписать из таблиц Стивенса [10] и Бейкера, Блини и Хейса [22]. Два множителя перед операторами-эквивалентами, β и γ, можно найти, вычислив по одному матричному элементу:

$$\beta\langle r^4\rangle(f,m_l=0|35l_z^4-30l(l+1)l_z^2+\dots|f,m_l=0)$$

$$=360\beta\langle r^4\rangle=(f,0|35z^4-30z^2r^2+3r^4)|f,0)$$

$$=28\langle r^4\rangle\int_{-1}^{1}P_3(\mu)P_4(\mu)P_3(\mu)d\mu=\frac{16}{11}\langle r^4\rangle$$

Вековой определитель H_3' распадается на несколько определителей второго и первого порядка, причем строки и столбцы их нумеруются с помощью m_l. Приравнивая определители нулю, получаем:

$$\begin{vmatrix} 3a+b-\epsilon & (a-7b)(15)^{\frac{1}{2}} \\ (a-7b)(15)^{\frac{1}{2}} & a+15b-\epsilon \end{vmatrix}=0$$

для комбинаций m_ℓ типа 3, -1 и -3,1;

$$\begin{vmatrix} -7a-6b-\epsilon & 5a+42b \\ 5a+42b & -7a-6b-\epsilon \end{vmatrix} = 0$$

для 2, -2; и

$$6a-20b-\epsilon = 0$$

для $m_\ell = 0$. Константы a и b есть

$$a = 60\beta A_4^\circ \langle r^4\rangle = 8A_4^\circ\langle r^4\rangle/33$$

$$b = 180\gamma A_6^\circ \langle r^6\rangle = -80A_6^\circ\langle r^6\rangle/429$$

Вековые уравнения не похожи друг на друга, и можно подумать, что для ϵ получится пять различных корней. Однако, правило разложения $\mathfrak{D}_3 \to \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ показывает, что здесь может быть не более трех различных корней, и это сразу же можно проверить, решив уравнения. Энергии и соб.функции таковы:

$\epsilon_1 = 6a-20b$: $|0\rangle$

$$\left(\tfrac{5}{8}\right)^{\frac{1}{2}}|3\rangle + \left(\tfrac{3}{8}\right)^{\frac{1}{2}}|-1\rangle$$

$$\left(\tfrac{5}{8}\right)^{\frac{1}{2}}|-3\rangle + \left(\tfrac{3}{8}\right)^{\frac{1}{2}}|1\rangle$$

$\epsilon_2 = -2a+36b$: $\left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}|2\rangle + \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}|-2\rangle$

$$\left(\tfrac{3}{8}\right)^{\frac{1}{2}}|3\rangle - \left(\tfrac{5}{8}\right)^{\frac{1}{2}}|-1\rangle$$

$$\left(\tfrac{3}{8}\right)^{\frac{1}{2}}|-3\rangle - \left(\tfrac{5}{8}\right)^{\frac{1}{2}}|1\rangle$$

$\epsilon_3 = -12a-48b$: $\left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}|2\rangle - \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}|-2\rangle$

Ясно, что третий уровень соответствует Γ_2, т.к. он один не имеет вырождения. Производя повороты на $\frac{1}{2}\pi$, легко убедиться, что ϵ_1 соответствует Γ_4, а второй, ϵ_2 – Γ_5

Спин можно включить, написав просто + или – над m_l в вышеперечисленных функциях. Однако, поскольку состояния $|m_s = \pm\frac{1}{2}\rangle$ образуют базис неприводимого представления Γ_6 двойной группы октаэдра, и поскольку

$$\Gamma_6 \times \Gamma_4 = \Gamma_6 + \Gamma_8$$
$$\Gamma_6 \times \Gamma_5 = \Gamma_7 + \Gamma_8$$
$$\Gamma_6 \times \Gamma_2 = \Gamma_7 \,,$$

то лучше будет построить такие линейные комбинации состояний, которые преобразуются по неприводимым представлениям двойной группы. Поскольку спин-орбитальное взаимодействие есть скаляр (т.е. оно преобразуется по Γ_1), то эти линейные комбинации можно найти, рассматривая каждый набор функций $\Gamma_6 \times \Gamma_i$ порознь (здесь $i = 4.5,2$) и диагонализуя H_{12} <u>внутри</u> каждого из наборов. Собственные функции со спином будут теперь такими:

$$\epsilon_1 \begin{cases} \left.\begin{array}{l} (\tfrac{5}{8})^{\frac{1}{2}}|-\bar{3}) + (\tfrac{3}{8})^{\frac{1}{2}}|\bar{1}) \\ (\tfrac{5}{8})^{\frac{1}{2}}|\bar{3}) + (\tfrac{3}{8})^{\frac{1}{2}}|-\bar{1}) \\ (\tfrac{2}{3})^{\frac{1}{2}}|\bar{0}) - (\tfrac{5}{24})^{\frac{1}{2}}|-\bar{3}) - (\tfrac{1}{8})^{\frac{1}{2}}|\bar{1}) \\ (\tfrac{2}{3})^{\frac{1}{2}}|\bar{0}) - (\tfrac{5}{24})^{\frac{1}{2}}|\bar{3}) - (\tfrac{1}{8})^{\frac{1}{2}}|-\bar{1}) \end{array}\right\} \Gamma_8 \\ \left.\begin{array}{l} (\tfrac{1}{3})^{\frac{1}{2}}|\bar{0}) + (\tfrac{5}{12})^{\frac{1}{2}}|-\bar{3}) + (\tfrac{1}{2})^{\frac{1}{2}}|\bar{1}) \\ (\tfrac{1}{3})^{\frac{1}{2}}|\bar{0}) + (\tfrac{5}{12})^{\frac{1}{2}}|\bar{3}) + (\tfrac{1}{2})^{\frac{1}{2}}|-\bar{1}) \end{array}\right\} \Gamma_6 \end{cases}$$

$$\epsilon_2 \begin{cases} \left(\frac{2}{6}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{+}{3}\right\rangle - \left(\frac{5}{6}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{+}{1}\right\rangle \\ \left(\frac{2}{6}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{3}\right\rangle - \left(\frac{5}{6}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{1}\right\rangle \\ \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{+}{2}\right\rangle + \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{2}\right\rangle - \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{3}\right\rangle + \left(\frac{5}{24}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{1}\right\rangle \\ \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{2}\right\rangle + \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{2}\right\rangle - \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{3}\right\rangle + \left(\frac{5}{24}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{+}{1}\right\rangle \end{cases} \Gamma_8$$

$$\epsilon_2 \begin{cases} \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{+}{2}\right\rangle + \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{2}\right\rangle + \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{3}\right\rangle - \left(\frac{5}{12}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{1}\right\rangle \\ \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{2}\right\rangle + \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{2}\right\rangle + \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{3}\right\rangle - \left(\frac{5}{12}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{+}{1}\right\rangle \end{cases} \Gamma_7$$

$$\epsilon_3 \begin{cases} \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{+}{2}\right\rangle - \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{2}\right\rangle \\ \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{-}{2}\right\rangle - \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left|\frac{+}{2}\right\rangle \end{cases} \Gamma_7$$

Заключительный этап состоит в вычислении матричных элементов H_2 с помощью вышеприведенных функций. Поскольку H_2 инвариантно по отношению к операциям группы октаэдра и в то же время коммутирует с J_z, вековое уравнение распадается на четыре одинаковых квадратных (для четырех компонент двух Γ_8 -уровней), еще два одинаковых квадратных (для двух компонент двух Γ_7 -уровней) и два линейных (для двух компонент Γ_6) уравнения. Эти уравнения таковы (в порядке перечисления):

$$\begin{vmatrix} \epsilon_2 + \frac{\varphi}{4} - \epsilon & \frac{3\varphi(5)^{\frac{1}{2}}}{4} \\ \frac{3\varphi(5)^{\frac{1}{2}}}{4} & \epsilon_2 - \frac{3\varphi}{4} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \epsilon_3 - \epsilon & \varphi(3)^{\frac{1}{2}} \\ \varphi(3)^{\frac{1}{2}} & \epsilon_2 - \frac{\varphi}{2} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\epsilon_1 + \frac{3\varphi}{2} - \epsilon = 0$$

Эти уравнения позволяют выразить все энергии и все волновые функции через ζ, ϵ_1, ϵ_2 и ϵ_3.

Теперь мы в состоянии приложить теорию к NpF_6. Ион нептуния, Np^{6+}, окружен октаэдром из отрицательно заряженных ионов фтора. Согласно ур-ниям (2.6), $A_4^0 > 0$ и $A_6^0 > 0$. Из (2.33) имеем $a > 0$ и $b < 0$. В предельном случае $H_2 = 0$ порядок уровней зависит от соотношения вкладов сферических функций четвертого и шестого порядков в гамильтониан. Если $b = 0$, то $\epsilon_1 > \epsilon_2 > \epsilon_3$, а если $a = 0$, то $\epsilon_3 > \epsilon_1 > \epsilon_2$. Энергии ϵ_1, ϵ_2 и ϵ_3 компонент Γ_4, Γ_5 и Γ_2 конфигурации f^1 показаны на рис. 2.2 для всех отрицательных отношений a/b. Рисунок построен так, что обладает теми же свойствами, что и 1.1; абсцисса есть $\xi = \chi/(1+\chi)$, где $\chi = -14b/3a$, а ордината η выбрана так, чтобы центр тяжести лежал на прямой $\eta = 0$ и чтобы разброс уровней был равен единице в обоих предельных случаях. Если выбрать для ξ определенное значение, то отношение $(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_2 - \epsilon_3)$ фиксируется, и можно использовать уравнения (2.34), чтобы начертить уровни энергии для различных значений константы спин-орбитальной связи ζ. Это сделано на рис. 2.3 для $\xi = 0{,}253$. При таком выборе описывается спектр поглощения [23] NpF_6, а также магнитные свойства [24] основного дублета. Значение ξ' параметра, определяющего отношение кристаллического поля к спин-орб. взаимодействию, есть 0,725. Приведенный выше анализ существенно упрощен по сравнению с тем, который проделали Эйзенштейн и Прайс [24], включившие в рассмотрение эффекты ковалентности.

Экс [25] изучал свойства Pa^{4+} в малых количествах замещающего Zr^{4+} в Cs_2ZrCl_6. У иона протактиния имеется

один $5f$ -электрон, и мы можем применить изложенный анализ. Из таблицы 2-5 видно, что параметры кристаллического поля сильно отличаются от параметров в NpF_6. Неравенство $\langle r^2\rangle/\rho^4 > \langle r^4\rangle/\rho^6$, вместе с уравнением (2.6) показывают, что в обоих случаях нужно ожидать преобладания $A_4^0\langle r^4\rangle$ над $A_6^0\langle r^6\rangle$. Из рис.2-2 ясно, что относительный вклад сферических функций четвертого порядка для Cs_2PaCl_6 больше, чем для NpF_6. Однако значения ξ достаточно близки для того, чтобы мы могли включить данные Экса в рис.2-3 без грубого искажения ситуации. Согласие улучшается, если уровень Γ_5 в предельном случае $H_1=0$ поднять как показано на рис.2-2.

Задачи

2-1. Показать, что подгруппа O, содержащая перестановки

$$\begin{pmatrix}1&2&3&4\\1&2&3&4\end{pmatrix},\ \begin{pmatrix}1&2&3&4\\2&3&4&1\end{pmatrix},\ \begin{pmatrix}1&2&3&4\\3&4&1&2\end{pmatrix},\ \begin{pmatrix}1&2&3&4\\4&1&2&3\end{pmatrix}$$

является абелевой, и что каждый элемент сам по себе образует класс. Показать, что эта группа изоморфна группе плоских вращений C_4, оставляющей неизменным квадрат, и что четырем перестановкам отвечают углы поворота $0, \pi/2, \pi$ и $3\pi/2$. Показать, что функции $x^2+y^2, xy, x+iy, x-iy$ образуют четыре одномерных базиса неприводимых представлений C_4 и построить таблицу характеров. Получить правила разложения неприводимых представлений Γ_R группы O по неприводимым представлениям γ_R группы C_4.

Рис. 2-2.

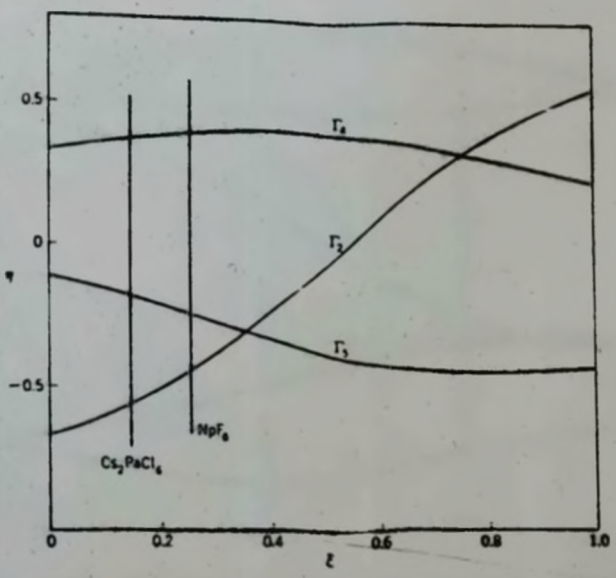

Рисунок 2-2. Показана система уровней энергии уровня с $\ell = 3$ в кристаллическом поле октаэдрической симметрии для различных относительных величин тензорных операторов 4-го и 6-го рангов в гамильтониане H_S. С левого края только тензорные операторы 4-го ранга вносят вклад в расщепление, с правого - только 6-го. Настоящие соотношения таковы, что энергетические схемы, наблюдаемые и для Cs_2PaCl_6 и для NpF_6 надо изображать в левой части диаграммы. Это показывает, что операторы 4-го ранга дают больший вклад.

Рис. 2-3.

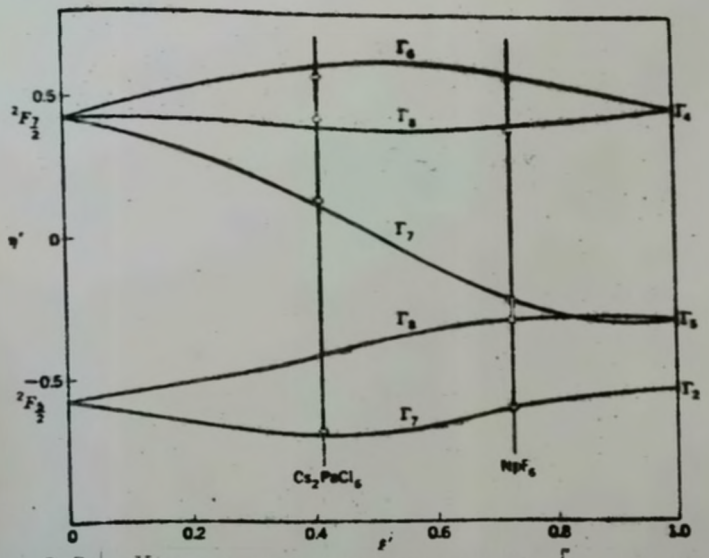

Рисунок 2-3. Уровни энергии одиночного f -электрона в октаэдрическом кристаллическом поле нарисованы, для различных отношений H_2 к H_3. Слева $H_3 = 0$; расположение уровней на рис.2.2 для NpF_6 взято в качестве правого предела. Строго говоря, уровни Cs_2PaCl_6 должны бы исходить (справа) от несколько иных точек, как показано на рис.2-2. Однако ситуации настолько сходны, что позволяют изобразить результаты обоих экспериментов на одной и той же диаграмме.

$\Gamma_1 \to \Gamma_1$

$\Gamma_2 \to \Gamma_2$

$\Gamma_3 \to \Gamma_1 + \Gamma_2$

$\Gamma_4 \to \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4$

$\Gamma_5 \to \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$

2-2. Доказать, что

$$C_0^{(1)} = z/r \qquad C_\pm^{(1)} = \mp \left(\tfrac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} (x \pm iy)/r$$

и

$$C_0^{(2)} = (3z^2 - r^2)/2r^2 \qquad C_{\pm 1}^{(2)} = \mp \left(\tfrac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} z\,(x \pm iy)/r^2$$

$$C_\pm^{(2)} = \left(\tfrac{3}{8}\right)^{\frac{1}{2}} (x \pm iy)^2/r^2$$

2-3. Восемь зарядов $-eq$ находятся на одинаковом расстоянии ρ от ядра иона и расположены по вершинам куба. Доказать, что вклад в гамильтониан можно записать в форме (2.5), где

$$A_4^0 = -\frac{7qe^2}{18\rho^5} \qquad A_4^4 = -\frac{35qe^2}{18\rho^5}$$

$$A_6^0 = \frac{qe^2}{9\rho^7} \qquad A_6^4 = -\frac{7qe^2}{3\rho^7}$$

Ион церия Ce^{3+}, имеющий в незаполненной оболочке один f-электрон, может быть внедрен в решетку CaF_2, причем его ближайшими соседями являются восемь ионов фтора, занимающих вершины куба. Согласно опытам Двира и Лоу [25], два нижних уровня энер-

гии есть Γ_7 и Γ_8 и почти полностью совпадают. Показать, что если не рассматривать крайние случаи - (1) $\xi = 0, -7\beta - a$ и (2) $a = b = 0$, где a и b определены уравнениями (2.33) - то ξ должна удовлетворять условию

$$\xi = (10a+84b)(9a+14b)(2a-14b)/(165a^2+539ab)$$

2-4. Ион $(NpO_2)^{2+}$ имеет линейную форму $O-Np-O$ Свободный атом нептуния имеет семь электронов $(5f^4 6d 7s^2)$ вне оболочки радона, четыре из которых идут на связи с атомами кислорода, а два - на образование иона. В предположении, что сферические функции второго порядка являются самыми важными в разложении электрического потенциала, создаваемого аксиальным столбом отрицательного заряда, показать, что семь вырожденных орбит. состояний оставшегося f -электрона распадаются на четыре компоненты, и найти расщепления. Показать, что расщепления, создаваемые слабой спин-орбитальной связью, находятся в отношении 3:2:1:0. Доказать, что влияние магнитного поля на нижний дублет можно описать спин-гамильтонианом

$$g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y)$$

где $S = 1/2$, $g_{\parallel} = 4$, $g_{\perp} = 0$. Экспериментальные g -факторы [27] для кристаллов $(UO_2)Rb(NO_3)_3$, содержащих малые количества Np замещающего U, есть $g_{\parallel} = 3{,}40 \pm 0{,}05$, $g_{\perp} = 1{,}0 \pm 0{,}5$. Указать причины расхождения между экспериментом и теорией [28].