лений). Две электронные функции ψ_1, ψ_2 осуществляют представление $D^{(el)} = E$ группы O, и они же — представление $d^{(el)} = E$ подгруппы C_3. Представление же подгруппы C_3, осуществляемое произведениями ψ_1^2, ψ_2^2, $\psi_1\psi_2$, есть $[E^2] = A + E$. Такое же представление подгруппы C_3 осуществляется тремя компонентами векторов произвольного смещения $\mathbf{Q}_a$ ядра a в качестве базиса. Представление D_ρ группы O есть в данном случае $D_\rho = [D^{(el)\,2}] = A_1 + E$; оно не содержит в себе представления F_2, отвечающего вектору переноса или поворота молекулы как целого, и содержит (наряду с единичным) также и неединичное представление. Поэтому тот факт, что D_ρ содержится (по тем же причинам, что и выше) в представлении D_Q (в данном случае $3s$-мерном), доказывает неустойчивость молекулы и в этом случае [1]).

В соответствии с оговоркой в начале этого параграфа во всем предыдущем изложении вырождение электронных состояний подразумевалось имеющим чисто орбитальное происхождение. Укажем, однако, что теорема Яна—Теллера остается справедливой и при учете спин-орбитальных и спин-спиновых взаимодействий, с тем лишь отличием, что в молекулах (нелинейных) с полуцелым спином не приводит к неустойчивости двукратное крамерсовское вырождение — в соответствии с общей теоремой, доказанной в § 60. Последнему случаю отвечают двумерные двузначные неприводимые представления двойных точечных групп. В отсутствии неустойчивости в этом случае можно убедиться уже следующим формальным образом. Для выяснения правил отбора матричных элементов (102,3) в случае двузначных представлений $D^{(el)}$ надо рассматривать не симметричные, а антисимметричные произведения $\{D^{(el)\,2}\}$ (см. § 99). Но для всех двузначных неприводимых представлений с размерностью 2 эти произведения совпадают с единичным представлением, т. е. заведомо не содержат в себе представлений, отвечающих каким-либо не полно-симметричным колебаниям молекулы.

§ 103. Квантование вращения волчка

Исследование вращательных уровней многоатомной молекулы часто затрудняется необходимостью рассматривать вращение одновременно с колебаниями. В качестве предварительной задачи мы рассмотрим вращение молекулы как твердого тела, т. е. с «жестко закрепленными» атомами (*волчок*).

Пусть $\xi\eta\zeta$ — система координат с осями, направленными вдоль трех осей инерции волчка и вращающаяся вместе с ним. Соот-

---

[1]) Еще один исключительный случай составляют четырехмерные представления икосаэдрических групп. Этот случай рассматривается аналогичным образом и приводит к тому же результату.

ветствующий гамильтониан получается заменой компонент J_ξ, J_η, J_ζ его момента вращения в классическом выражении для энергии соответствующими операторами:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{\hat{J}_\xi^2}{I_A} + \frac{\hat{J}_\eta^2}{I_B} + \frac{\hat{J}_\zeta^2}{I_C}\right), \tag{103,1}$$

где I_A, I_B, I_C — главные моменты инерции волчка.

Правила коммутации для операторов $\hat{J}_\xi$, $\hat{J}_\eta$, $\hat{J}_\zeta$ компонент момента во вращающейся системе координат не очевидны, так как обычный вывод правила коммутации относится к компонентам $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$, $\hat{J}_z$ в неподвижной системе координат. Их, однако, легко получить, воспользовавшись формулой

$$(\hat{\mathbf{J}}\mathbf{a})(\hat{\mathbf{J}}\mathbf{b}) - (\hat{\mathbf{J}}\mathbf{b})(\hat{\mathbf{J}}\mathbf{a}) = -i\hat{\mathbf{J}}[\mathbf{ab}], \tag{103,2}$$

где $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ — два произвольных вектора, характеризующих данное тело (и коммутативных друг с другом). Эту формулу легко проверить, производя вычисление левой стороны равенства в неподвижной системе координат xyz с помощью общих правил коммутации компонент момента друг с другом и с компонентами произвольного вектора.

Пусть $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ — единичные векторы вдоль осей ξ и η. Тогда $[\mathbf{ab}]$ — единичный вектор вдоль оси ζ, и (103,2) дает

$$\hat{J}_\xi\hat{J}_\eta - \hat{J}_\eta\hat{J}_\xi = -i\hat{J}_\zeta. \tag{103,3}$$

Аналогично получаются еще два соотношения. Таким образом, правила коммутации операторов компонент момента во вращающейся системе координат отличаются от правил коммутации в неподвижной системе лишь знаком в правой стороне равенства [1]). Отсюда следует, что и все полученные ранее из правил коммутации результаты для собственных значений и матричных элементов имеют место и для J_ξ, J_η, J_ζ с той лишь разницей, что все выражения надо заменить комплексно им сопряженными. В частности, собственные значения J_ζ (которые будем обозначать в этом параграфе буквой k в отличие от собственных значений $J_z = M$) пробегают значения $k = -J, \ldots, +J$, где J (целое число!) — величина момента волчка.

Шаровой волчок

Нахождение собственных значений энергии вращающегося волчка наиболее просто для случая, когда все его три главных

[1]) Это обстоятельство — выражение того факта, что в отношении воздействия на волновую функцию волчка поворот системы xyz эквивалентен обратному повороту системы $\xi\eta\zeta$.

момента инерции одинаковы: $I_A = I_B = I_C \equiv I$. Для молекулы это имеет место в тех случаях, когда она обладает симметрией одной из кубических точечных групп. Гамильтониан (103,1) принимает вид

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2I}\hat{\mathbf{J}}^2,$$

и его собственные значения равны

$$E = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1). \qquad (103,4)$$

Каждый из этих уровней энергии вырожден по $2J+1$ направлениям момента относительно самого волчка (т. е. по значениям $J_\zeta = k$) [1]).

Симметричный волчок

Не представляет труда также и вычисление уровней энергии в случае, когда лишь два из моментов инерции волчка совпадают: $I_A = I_B \neq I_C$. Это имеет место для молекул, обладающих одной осью симметрии более чем второго порядка. Гамильтониан (103,1) приобретает вид

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2I_A}(\hat{J}_\xi^2 + \hat{J}_\eta^2) + \frac{\hbar^2}{2I_C}\hat{J}_\zeta^2 = \frac{\hbar^2}{2I_A}\hat{\mathbf{J}}^2 + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A}\right)\hat{J}_\zeta^2. \qquad (103,5)$$

Отсюда видно, что в состоянии с определенными значениями J и k энергия равна

$$E = \frac{\hbar^2}{2I_A}J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A}\right)k^2, \qquad (103,6)$$

чем и определяются уровни энергии симметричного волчка.

Вырождение по значениям k, имевшее место для шарового волчка, здесь оказывается частично снятым. Значения энергии совпадают лишь для значений k, отличающихся только знаком, что соответствует взаимно противоположным направлениям момента относительно оси волчка. Поэтому уровни энергии симметричного волчка при $k \neq 0$ двукратно вырождены.

Стационарные состояния симметричного волчка характеризуются, таким образом, тремя квантовыми числами: моментом J и его проекциями на ось волчка ($J_\zeta = k$) и на фиксированную в пространстве ось z ($J_z = M$); от последнего числа энергия волчка не зависит. Отметим в этой связи, что сам факт одновре-

---

[1]) Здесь и ниже мы отвлекаемся от всегда имеющего место физически несущественного $(2J+1)$-кратного вырождения по направлениям момента относительно неподвижной системы координат. С его учетом полная кратность вырождения уровней энергии шарового волчка есть $(2J+1)^2$.

менной измеримости величины момента и его проекций на фиксированную в пространстве и на жестко связанную с физической системой оси [1]) следует из того, что операторы $\hat{\mathbf{J}}^2$ и $\hat{J}_z$ коммутативны не только друг с другом, но и с оператором $\hat{J}_\zeta = \hat{\mathbf{J}}\mathbf{n}$ ($\mathbf{n}$ — единичный вектор вдоль оси ζ). Это обстоятельство легко проверить непосредственным вычислением, но оно очевидно и заранее. Оператор момента сводится к оператору бесконечно малого поворота, а скалярное произведение $\mathbf{Jn}$ двух связанных с волчком векторов инвариантно по отношению к любому повороту системы координат.

Задача об определении волновых функций стационарных состояний симметричного волчка сводится, следовательно, к нахождению общих собственных функций операторов $\hat{\mathbf{J}}^2$, $\hat{J}_z$, $\hat{J}_\zeta$. В свою очередь этот вопрос математически тесно связан с законом преобразования собственных функций момента при конечных вращениях. Изменив обозначение квантовых чисел, напишем этот закон (58,7) в виде

$$\psi_{JM} = \sum_k D^{(J)}_{kM}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)\,\psi_{Jk}. \qquad (103,7)$$

Будем понимать под ψ_{JM} волновую функцию состояния волчка, описываемого по отношению к неподвижным координатным осям xyz, а под ψ_{Jk} — волновые функции состояний, описываемых по отношению к связанным с волчком осям $\xi\eta\zeta$. Но в координатах, жестко связанных с физической системой (волчком), величины ψ_{Jk} имеют определенные значения, не зависящие от ориентации системы в пространстве; обозначим их как $\psi^{(0)}_{Jk}$. Формула же (103,7) будет давать угловую зависимость функций ψ_{JM}. Пусть теперь состояние $|JM\rangle$ обладает также и определенным значением k проекции момента на ось ζ. Это значит, что из всех величин $\psi^{(0)}_{Jk}$ будет отлична от нуля лишь одна — с заданным значением k. Тогда сумма в (103,7) сведется к одному члену:

$$\psi_{JMk} = \psi^{(0)}_{Jk} D^{(J)}_{kM}(\alpha,\ \beta,\ \gamma).$$

Тем самым найдена зависимость волновых функций состояний $|JMk\rangle$ от углов Эйлера, определяющих поворот осей волчка по отношению к неподвижным осям. Нормируя волновую функцию условием

$$\int |\psi_{JMk}|^2 \sin\beta\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma = 1,$$

[1]) Не смешивать с проекциями (не измеримыми одновременно) на две фиксированные в пространстве оси!

будем иметь

$$\psi_{JMk} = i^J \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D^{(J)}_{kM}(\alpha, \beta, \gamma); \tag{103,8}$$

фазовый множитель выбран так, чтобы при $k = 0$ функция (103,8) переходила в собственную функцию свободного (никак не связанного с осью ζ) целочисленного момента J с проекцией M, т. е. в обычную (сферическую) функцию (ср. (58,25)[1]).

Асимметричный волчок

При $I_A \neq I_B \neq I_C$ вычисление уровней энергии в общем виде невозможно. Вырождение по направлениям момента относительно волчка здесь снимается полностью, так что данному J соответствует $2J + 1$ различных невырожденных уровней. Для вычисления этих уровней (при заданном J) следует исходить из уравнения Шредингера, записанного в матричном виде (*O. Klein*, 1929). Это делается следующим образом.

Волновые функции ψ_{Jk} состояний волчка с определенными значениями J и ζ-проекции момента — это найденные выше функции (103,8) (индекс z-проекции момента M, от которой энергия не зависит, для краткости ниже опускаем); в этих состояниях энергия асимметричного волчка не имеет определенных значений. Напротив, в стационарных состояниях не имеет определенных значений проекция J_ζ, т. е. уровням энергии нельзя приписать определенных значений k. Волновые функции этих состояний ищем в виде линейных комбинаций

$$\psi_J = \sum_k c_k \psi_{Jk} \tag{103,9}$$

(подразумевается, что все функции — с каким-либо одинаковым для всех значением M). Подстановка в уравнение Шредингера $\hat{H}\psi_J = E_J\psi_J$ приводит к системе уравнений

$$\sum_{k'} (\langle Jk | H | Jk' \rangle - E\delta_{kk'}) c_{k'} = 0, \tag{103,10}$$

а условие разрешимости этой системы дает секулярное уравнение

$$| \langle Jk | H | Jk' \rangle - E\delta_{kk'} | = 0. \tag{103,11}$$

Корни этого уравнения определяют уровни энергии волчка, после чего система уравнений (103,10) позволит найти линейные

[1]) Прямой вывод выражения (103,8), без обращения к теории конечных вращений, см. в задаче 1 к этому параграфу. О вычислении матричных элементов различных величин по волновым функциям (103,8) см. § 110,87 (соответствующие формулы отличаются от формул для двухатомной молекулы (без спина) лишь обозначением квантовых чисел — ср. примечание на стр. 376).

комбинации (103,9), диагонализующие гамильтониан, т. е. волновые функции стационарных состояний волчка с заданным значением J (и M). Вычисление же матричных элементов какой-либо физической величины по этим волновым функциям сводится, таким образом, к матричным элементам симметричного волчка.

Операторы $\hat{J}_\xi$, $\hat{J}_\eta$ имеют матричные элементы только для переходов с изменением k на единицу, а $\hat{J}_\zeta$ — только диагональные элементы (см. формулы (27,13), в которых надо писать J, k вместо L, M). Поэтому операторы $\hat{J}_\xi^2$, $\hat{J}_\eta^2$, $\hat{J}_\zeta^2$, а с ними и $\hat{H}$ имеют матричные элементы лишь для переходов с $k \to k$, $k \pm 2$. Отсутствие матричных элементов для переходов между состояниями с четными и нечетными k приводит к тому, что секулярное уравнение степени $2J+1$ сразу распадается на два независимых уравнения степеней J и $J+1$. Одно из них составляется из матричных элементов для переходов между состояниями с четными, а другое — с нечетными значениями k.

Каждое из этих уравнений в свою очередь может быть приведено к двум уравнениям более низкой степени. Для этого надо пользоваться матричными элементами, определенными не с помощью функций ψ_{Jk}, а с помощью функций

$$\begin{aligned} \psi^{+}_{Jk} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{Jk} + \psi_{J,-k}), \\ \psi^{-}_{Jk} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{Jk} - \psi_{J,-k})\,(k \neq 0), \qquad (103,12) \\ \psi^{+}_{J0} &= \psi_{J0}. \end{aligned}$$

Функции, отличающиеся индексом $+$ и $-$, обладают различной симметрией (по отношению к меняющему знак k отражению в плоскости, проходящей через ось ζ), а потому матричные элементы для переходов между ними исчезают. Следовательно, можно составлять секулярные уравнения в отдельности для состояний $+$ и состояний $-$.

Гамильтониан (103,1) (вместе с правилами коммутации (103,3)) обладает специфической симметрией — он инвариантен по отношению к одновременному изменению знака любых двух из операторов $\hat{J}_\xi$, $\hat{J}_\eta$, $\hat{J}_\zeta$. Такая симметрия формально соответствует группе D_2. Поэтому уровни асимметричного волчка можно классифицировать по неприводимым представлениям этой группы. Таким образом, имеется четыре типа невырожденных уровней, соответствующих представлениям A, B_1, B_2, B_3 (см. табл. 7, стр. 444).

Легко установить, какие именно состояния асимметричного волчка относятся к каждому из этих типов. Для этого надо выяснить свойства симметрии функций ψ_{Jk} и составленных из них функций (103,12). Это можно было бы сделать непосредственно на основании выражений (103,8). Проще, однако, исходить из более обычных сферических функций, заметив, что по своим свойствам симметрии волновые функции состояний с определенными значениями проекции момента на ось ζ совпадают с собственными функциями момента

$$\psi_{Jk} \sim Y^*_{Jk}(\theta,\ \varphi) \sim e^{-ik\varphi}\Theta_{Jk}(\theta), \tag{103,13}$$

где θ, φ — сферические углы в осях $\xi\eta\zeta$, а знак $\sim$ означает здесь слова «преобразуется как»; комплексное сопряжение в (103,13) связано с измененным знаком в правых сторонах соотношений коммутации (103,3).

Поворот на угол π вокруг оси ζ (т. е. операция симметрии $C_2^{(\zeta)}$) умножает функцию (103,13) на $(-1)^k$:

$$C_2^{(\zeta)}:\ \psi_{Jk} \to (-1)^k\,\psi_{Jk}.$$

Операцию $C_2^{(\eta)}$ можно рассматривать как результат последовательно проведенных инверсии и отражения в плоскости $\xi\zeta$; первая операция умножает ψ_{Jk} на $(-1)^J$, а вторая (изменение знака φ) эквивалентна изменению знака k. Учитывая определение функции $\Theta_{J,-k}$ (28,6), получим поэтому

$$C_2^{(\eta)}:\ \psi_{Jk} \to (-1)^{J+k}\,\psi_{J,-k}.$$

Наконец, при преобразовании $C_2^{(\xi)} = C_2^{(\eta)}C_2^{(\zeta)}$ имеем

$$C_2^{(\xi)}:\ \psi_{Jk} \to (-1)^J\,\psi_{J,-k}.$$

Учитывая эти законы преобразования, найдем, что состояния, отвечающие функциям (103,12), относятся к следующим типам симметрии:

$$\psi^+_{Jk}\begin{cases}\text{четные } J, & \text{четные } k - A,\\ \text{четные } J, & \text{нечетные } k - B_3,\\ \text{нечетные } J, & \text{четные } k - B_1,\\ \text{нечетные } J, & \text{нечетные } k - B_2;\end{cases}$$

$$\psi^-_{Jk}\begin{cases}\text{четные } J, & \text{четные } k - B_1,\\ \text{четные } J, & \text{нечетные } k - B_2,\\ \text{нечетные } J, & \text{четные } k - A,\\ \text{нечетные } J, & \text{нечетные } k - B_3.\end{cases} \tag{103,14}$$

Путем простого подсчета легко найти число состояний каждого типа при заданном значении J. Именно, типу A и каждому из типов B_1, B_2, B_3 соответствуют следующие числа состояний:

	A	B_1, B_2, B_3
Четные J	$\frac{J}{2}+1$	$\frac{J}{2}$
Нечетные J	$\frac{J-1}{2}$	$\frac{J+1}{2}$

(103,15)

У асимметричного волчка имеют место правила отбора для матричных элементов по отношению к переходам между состояниями типов A, B_1, B_2, B_3, которые легко получить обычным способом из соображений симметрии. Так, для компонент векторной физической величины $\mathbf{A}$ имеют место правила отбора:

$$\begin{aligned}
&\text{для } A_\xi: \quad A \leftrightarrow B_3^{(\xi)}, \qquad B_1^{(\zeta)} \leftrightarrow B_2^{(\eta)},\\
&\quad » \quad A_\eta: \quad A \leftrightarrow B_2^{(\eta)}, \qquad B_1^{(\zeta)} \leftrightarrow B_3^{(\xi)}, \qquad (103,16)\\
&\quad » \quad A_\zeta: \quad A \leftrightarrow B_1^{(\zeta)}, \qquad B_2^{(\eta)} \leftrightarrow B_3^{(\xi)}
\end{aligned}$$

(для ясности указываем в виде индекса у символа представления ось, поворот вокруг которой имеет в данном представлении характер $+1$).

Задачи

1. Найти волновые функции состояний $|JMk\rangle$ симметричного волчка прямым вычислением как собственных функций операторов $\hat{\mathbf{J}}^2$, $\hat{J}_z$, $\hat{J}_\zeta$ (*F. Reiche, H. Rademacher*, 1926).

Решение. Имея в виду получить ψ_{JMk} в функции углов Эйлера α, β, γ, надо выразить через них операторы проекций момента на неподвижные оси xyz. Поскольку оператор проекции момента на какую-либо ось есть $-i\partial/\partial\varphi$, где φ — угол поворота вокруг этой оси, то можно написать

$$\hat{J}_x = -i\frac{\partial}{\partial\varphi_x}, \quad \hat{J}_y = -i\frac{\partial}{\partial\varphi_y}, \quad \hat{J}_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi_z},$$

где φ_x, φ_y, φ_z — углы поворотов вокруг соответствующих осей. Производные по этим углам можно выразить через производные по α, β, γ, вспомнив, что бесконечно малые повороты складываются как векторы (направленные вдоль осей поворотов). Направления векторов $\delta\alpha$, $\delta\beta$, $\delta\gamma$ бесконечно малых поворотов, описываемых в эйлеровых углах, показаны на рис. 20 (стр. 262). Проецируя их на неподвижные оси xyz, найдем углы поворотов вокруг этих осей в виде

$$\begin{aligned}
\delta\varphi_x &= -\sin\alpha\,\delta\beta + \cos\alpha\sin\beta\,\delta\gamma,\\
\delta\varphi_y &= \cos\alpha\,\delta\beta + \sin\alpha\sin\beta\,\delta\gamma,\\
\delta\varphi_z &= \delta\alpha + \cos\beta\,\delta\gamma.
\end{aligned}$$

Отсюда обратно

$$\delta\alpha = -\operatorname{ctg}\beta\cos\alpha\,\delta\varphi_x - \operatorname{ctg}\beta\sin\alpha\,\delta\varphi_y + \delta\varphi_z,$$
$$\delta\beta = -\sin\alpha\,\delta\varphi_x + \cos\alpha\,\delta\varphi_y,$$
$$\delta\gamma = \frac{\cos\alpha}{\sin\beta}\,\delta\varphi_x + \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\,\delta\varphi_y.$$

С помощью этих выражений находим

$$\hat{J}_x = -i\left(-\cos\alpha\operatorname{ctg}\beta\,\frac{\partial}{\partial\alpha} - \sin\alpha\,\frac{\partial}{\partial\beta} + \frac{\cos\alpha}{\sin\beta}\,\frac{\partial}{\partial\gamma}\right),$$
$$\hat{J}_y = -i\left(-\sin\alpha\operatorname{ctg}\beta\,\frac{\partial}{\partial\alpha} + \cos\alpha\,\frac{\partial}{\partial\beta} + \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\,\frac{\partial}{\partial\gamma}\right),$$
$$\hat{J}_z = -i\,\frac{\partial}{\partial\alpha}.$$

При воздействии на функцию ψ_{JMk} операторы $\hat{J}_z = -i\partial/\partial\alpha$ и $\hat{J}_\zeta = -i\partial/\partial\gamma$ (γ есть угол поворота вокруг оси ζ!) заменяются на M и k (соответствующая зависимость волновой функции от углов Эйлера α и γ дается множителем $\exp(i\alpha M + i\gamma k)$). После этого будет

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y = e^{i\alpha}\left(\frac{\partial}{\partial\beta} - M\operatorname{ctg}\beta + \frac{k}{\sin\beta}\right),$$
$$\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y = e^{-i\alpha}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta} - M\operatorname{ctg}\beta + \frac{k}{\sin\beta}\right).$$

Дальнейший вывод в точности соответствует выводу, произведенному в конце § 28. Исходим из равенства $\hat{J}_+\psi_{JJk} = 0$, имеющего место для волновой функции с $M = J$. Отсюда имеем уравнение

$$\left(\frac{\partial}{\partial\beta} - J\operatorname{ctg}\beta + \frac{k}{\sin\beta}\right)\psi_{JJk} = 0.$$

Нормированное решение этого уравнения

$$\psi_{JJk} = i^J(-1)^{J-k}\left[\frac{(2J+1)!}{2(J+k)!\,(J-k)!}\right]^{1/2}\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{J+k}\times$$
$$\times\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{J-k}\frac{e^{i(J\alpha+k\gamma)}}{2\pi}$$

(нормировочный интеграл сводится к B-интегралу Эйлера). Это выражение действительно совпадает, с точностью до фазового множителя, с функцией

$$\sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}}\,D^{(J)}_{kJ}(\alpha,\beta,\gamma)$$

(ср. (58,26)); фазовый множитель выбран в соответствии с определением в (103,7).

Волновые функции с $M < J$ вычисляются затем путем повторного применения к ψ_{JJk} формулы

$$\hat{J}_-\psi_{J,\,M+1,\,k} = \sqrt{(J-M)(J+M+1)}\,\psi_{JMK}.$$

Окончательный ответ совпадает с (103,8), где функции $D^{(J)}_{kM}$ даются формулами (58,9) — (58,11) (причем надо учесть свойство симметрии этих функций (58,18)).

2. Вычислить матричные элементы $\langle Jk' | H | Jk \rangle$ для асимметричного волчка.

Решение. С помощью формул (27,13) находим

$$\langle k | J_\xi^2 | k \rangle = \langle k | J_\eta^2 | k \rangle = \frac{1}{2}[J(J+1)-k^2],$$

$$\langle k | J_\xi^2 | k+2 \rangle = \langle k+2 | J_\xi^2 | k \rangle = -\langle k | J_\eta^2 | k+2 \rangle = -\langle k+2 | J_\eta^2 | k \rangle =$$
$$= \frac{1}{4}\sqrt{(J-k)(J-k-1)(J+k+1)(J+k+2)}$$

(диагональные индексы J, J у матричных элементов для краткости везде опускаем). Отсюда получаем для искомых матричных элементов гамильтониана [1])

$$\langle k | H | k \rangle = \frac{\hbar^2}{4}(a+b)[J(J+1)-k^2] + \frac{\hbar^2}{2}ck^2,$$

$$\langle k | H | k+2 \rangle = \langle k+2 | H | k \rangle =$$
$$= \frac{\hbar^2}{8}(a-b)\sqrt{(J-k)(J-k-1)(J+k+1)(J+k+2)}, \qquad (1)$$

Матричные элементы по отношению к функциям (103,12) выражаются через элементы (1) согласно соотношениям

$$\begin{aligned}
&\langle k\pm | H | k\pm \rangle = \langle k | H | k \rangle, \quad k \neq 1,\\
&\langle 1\pm | H | 1\pm \rangle = \langle 1 | H | 1 \rangle \pm \langle 1 | H | -1 \rangle,\\
&\langle k\pm | H | k+2, \pm \rangle = \langle k | H | k+2 \rangle, \quad k \neq 0,\\
&\langle 0+ | H | 2+ \rangle = \sqrt{2}\langle 0 | H | 2 \rangle.
\end{aligned} \qquad (2)$$

3. Определить уровни энергии асимметричного волчка при $J = 1$.

Решение. Секулярное уравнение третьей степени распадается на три уравнения первой степени. Одно из них дает

$$E_1 = \langle 0+ | H | 0+ \rangle = \frac{\hbar^2}{2}(a+b). \qquad (3)$$

Отсюда можно сразу написать два других уровня энергии, так как заранее очевидно, что три параметра a, b, c входят в задачу симметричным образом. Поэтому

$$E_2 = \frac{\hbar^2}{2}(a+c), \quad E_3 = \frac{\hbar^2}{2}(b+c). \qquad (4)$$

Уровни E_1, E_2, E_3 относятся соответственно к типам симметрии B_1, B_2, B_3 [2]). Волновые функции этих состояний

$$\psi_1 = \psi_{10}^+, \quad \psi_2 = \psi_{11}^+, \quad \psi_3 = \psi_{11}^-.$$

---

[1]) В задачах 2—5, с целью упрощения записи формул, пользуемся обозначениями

$$a = 1/I_A, \quad b = 1/I_B, \quad c = 1/I_C.$$

[2]) Это следует непосредственно из соображений симметрии. Так, энергия E_1 симметрична по отношению к параметрам a и b; такой должна быть энергия состояния, симметрия которого по отношению к осям ξ и η одинакова (состояние типа B_1).

4. То же при $J = 2$.

Решение. Секулярное уравнение пятой степени распадается на три уравнения первой и одно второй степени. Одно из уравнений первой степени дает

$$E_1 = \langle 2-|H|2-\rangle = 2\hbar^2 c + \frac{\hbar^2}{2}(a+b) \tag{5}$$

(уровень типа B_1). Отсюда сразу заключаем, что должны быть еще два уровня (типов B_2 и B_3):

$$E_2 = 2\hbar^2 b + \frac{\hbar^2}{2}(a+c), \quad E_3 = 2\hbar^2 a + \frac{\hbar^2}{2}(b+c).$$

Этим трем уровням отвечают волновые функции

$$\psi_1 = \psi_{22}^-, \quad \psi_2 = \psi_{21}^-, \quad \psi_3 = \psi_{21}^+.$$

Уравнение второй степени будет следующим:

$$\begin{vmatrix} \langle 0+|H|0+\rangle - E & \langle 2+|H|0+\rangle \\ \langle 2+|H|0+\rangle & \langle 2+|H|2+\rangle - E \end{vmatrix} = 0. \tag{6}$$

Решив его, получим

$$E_{4,5} = \hbar^2(a+b+c) \pm \hbar^2[(a+b+c)^2 - 3(ab+bc+ac)]^{1/2}. \tag{7}$$

Эти уровни относятся к типу A. Соответствующие им волновые функции — линейные комбинации функций ψ_{20}^+ и ψ_{22}^+.

5. То же для $J = 3$.

Решение. Секулярное уравнение седьмой степени распадается на одно первой и три второй степени. Уравнение первой степени дает

$$E_1 = \langle 2-|H|2-\rangle = 2\hbar^2(a+b+c) \tag{8}$$

(уровень типа A). Одно из уравнений второй степени есть уравнение (6) предыдущей задачи (с другим значением J). Его корни

$$E_{2,3} = \frac{5\hbar^2}{2}(a+b) + \hbar^2 c \pm \hbar^2[4(a-b)^2 + c^2 + ab - ac - bc]^{1/2} \tag{9}$$

(уровни типа B_1). Остальные уровни получаются отсюда перестановкой параметров a, b, c.

6. Определить расщепление уровней системы, обладающей квадрупольным моментом, в произвольном внешнем электрическом поле.

Решение. Выбрав в качестве осей координат главные оси тензора $\partial^2\varphi/\partial x_i\,\partial x_k$ (ср. задачу 3, § 76), приведем квадрупольную часть гамильтониана системы к виду

$$\hat{H} = A\hat{J}_x^2 + B\hat{J}_y^2 + C\hat{J}_z^2, \quad A+B+C=0.$$

Ввиду полной формальной аналогии этого выражения с гамильтонианом (103,1) поставленная задача эквивалентна задаче о нахождении уровней энергии асимметричного волчка, с тем лишь отличием, что теперь сумма коэффициентов $A + B + C = 0$, а момент может иметь и полуцелые значения. Для последних вычисления должны быть произведены тем же способом заново, а для целых J

можно воспользоваться результатами задач 3—5. Окончательно получим следующие значения смещения энергии ΔE для нескольких первых значений J:

$$J=1:\qquad \Delta E=-A,\ -B,\ -C,$$

$$J=3/2:\qquad \Delta E=\pm\sqrt{\frac{3}{2}(A^2+B^2+C^2)},$$

$$J=2:\qquad \Delta E=3A,\ 3B,\ 3C,\ \pm\sqrt{6(A^2+B^2+C^2)}.$$

При $J=3/2$ уровни энергии остаются двукратно вырожденными в соответствии с теоремой Крамерса (§ 60).

§ 104. Взаимодействие колебаний и вращения молекулы

До сих пор мы рассматривали вращение и колебания как независимые движения молекулы. В действительности же одновременное наличие того и другого приводит к своеобразному взаимодействию между ними (*E. Teller*, *L. Tisza*, *G. Placzek*, 1932—1933).

Начнем с рассмотрения линейных многоатомных молекул. Линейная молекула может совершать колебания двух типов (см. конец § 100) — продольные с простыми частотами и поперечные с двукратными частотами. Нас будут интересовать сейчас последние.

Молекула, совершающая поперечные колебания, обладает, вообще говоря, некоторым моментом импульса. Это очевидно уже из простых механических соображений [1]), но может быть показано и квантовомеханическим рассмотрением. Последнее позволяет также определить и возможные значения этого момента в данном колебательном состоянии.

Предположим, что в молекуле возбуждена какая-либо одна двукратная частота ω_α. Уровень энергии с колебательным квантовым числом v_α вырожден $(v_\alpha+1)$-кратно. Ему соответствует $v_\alpha+1$ волновых функций

$$\psi_{v_{\alpha1}v_{\alpha2}}=\mathrm{const}\cdot\exp\left[-\frac{1}{2}c_\alpha^2\left(Q_{\alpha1}^2+Q_{\alpha2}^2\right)\right]H_{v_{\alpha1}}(c_\alpha Q_{\alpha1})\,H_{v_{\alpha2}}(c_\alpha Q_{\alpha2})$$

(где $v_{\alpha1}+v_{\alpha2}=v_\alpha$) или какие-либо любые их независимые линейные комбинации. Общая (по $Q_{\alpha1}$ и $Q_{\alpha2}$) старшая степень полинома, на который умножается экспоненциальный множитель, во всех этих функциях одинакова и равна v_α. Очевидно, что всегда

[1]) Так, два взаимно перпендикулярных поперечных колебания с разностью фаз в $\pi/2$ можно рассматривать как чистое вращение изогнутой молекулы вокруг продольной оси.