

# ЧАСТИЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ ИЗ ИХ ТРАНСФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

1. Трансформационные свойства собственных функций, которые обсуждались в предыдущей главе, следуют из соотношений между значениями собственных функций для аргументов, которые могут быть преобразованы друг в друга преобразованиями группы. Если, например, группа состоит из тождественного преобразования и преобразования  $x' = -x$ , то для функций, принадлежащих тождественному представлению (четные функции)

$$g(-x) = g(x), \quad (19.1)$$

тогда как для функций, которые принадлежат отрицательному представлению (нечетные функции)

$$f(-x) = -f(x). \quad (19.1a)$$

В общем случае из соотношения

$$P_R \psi_x(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{\lambda} D(R)_{\lambda x} \psi_{\lambda}(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (19.2)$$

в силу (11.26а) следует, что

$$\psi_x(x'_1, x'_2, \dots, x'_n) = \sum_{\lambda} D(R)_{\lambda x}^* \psi_{\lambda}(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (19.3)$$

где  $x'_1, \dots, x'_n$  получается из  $x_1, \dots, x_n$  путем преобразования  $R$ . Если вся область изменения аргументов волновой функции (т. е. все конфигурационное пространство) подразделяется на части, каждая из которых получается из одной части — *основной области* — некоторым преобразованием группы, то функции  $\psi_x$  могут быть рассчитаны всюду с помощью (19.3), коль скоро они известны в основной области. Соотношение (19.3) представляет приведение области изменения аргументов  $x_1, \dots, x_n$ , причем степень приводимости зависит от обширности группы, по отношению к которой задача на собственные значения инвариантна; она дает также трансформационные свойства функций  $\psi_x$  в явном виде. Поэтому все резуль-

таты, которые следуют из свойств инвариантности функций  $\psi_x$ , могут быть выведены из (19.3).

Рассмотрим, например, скалярное произведение четной и нечетной функций:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x)^* f(x) dx. \quad (19.4)$$

Разбивая область интегрирования на две части, от  $-\infty$  до 0 и от 0 до  $+\infty$  (эти области преобразуются одна в другую при преобразовании  $x' = -x$ ), получаем

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x)^* f(x) dx = \int_{-\infty}^0 g(x)^* f(x) dx + \int_0^{\infty} g(x)^* f(x) dx.$$

Если теперь ввести в первом интеграле переменную  $y$  вместо  $-x$  и для  $g(-y)$  и  $f(-y)$  воспользоваться соотношениями (19.1) и (19.1a), то интеграл (19.4) примет вид

$$-\int_0^{\infty} g(y)^* f(y) dy + \int_0^{\infty} g(x)^* f(x) dx = 0 \quad (19.5)$$

и две его части взаимно уничтожаются.

Рассуждение о том, что  $f$  и  $g$  принадлежат различным не-приводимым представлениям и что поэтому их скалярное произведение должно обращаться в нуль, проще, чем только что проведенный расчет. С другой стороны, вывод, основанный на (19.3), имеет то преимущество, что, наряду с большей наглядностью, он приводит к частичному определению собственных функций, весьма эффективному в случае тех простых задач, которые инвариантны относительно группы вращений.

2. Соотношение (19.3) выражает волновую функцию  $\psi_x$  для всех положений, возникающих из положения  $P = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$  при преобразованиях группы, через значения функций-партнеров  $\psi_\lambda$  функции  $\psi_x$  в точке  $P$ . Для группы вращений такими положениями являются все точки конфигурационного пространства, для которых относительное расположение частиц, т. е. *геометрическая форма атома*, одинаково. Точку в конфигурационном пространстве можно заменить  $n$ -лучевой звездой<sup>1)</sup>, помещенной в центре трехмерного пространства. Конец каждого луча в трехмерном пространстве показывает, где находится соответствующий электрон в рассматриваемой конфигурации. Задание волновой функции во всех точках конфигурационного пространства равносильно заданию ее для всех мыслимых  $n$ -лучевиков.

<sup>1)</sup> Или, кратко,  $n$ -лучевиком. — *Прим. перев.*

Как уже указывалось при обсуждении центра масс<sup>1)</sup> на стр. 212, волновая функция будет содержать в качестве переменных также координаты ядра. Поэтому она будет определена не для тех положений, в которых  $n$ -лучевик помещен в центре трехмерного пространства; напротив, центр  $n$ -лучевика указывает положение ядра и может находиться в любой точке пространства. Однако, поскольку значения волновой функции будут одинаковыми для всех положений  $n$ -лучевика, получающихся одно из другого путем параллельного переноса, достаточно указать его для всех  $n$ -лучевиков, помещенных в центре. Волновая функция не изменится, если все координаты  $x$  (включая координаты ядра), или все координаты  $y$ , или все координаты  $z$  увеличить или уменьшить на одну и ту же величину.

Положения, получающиеся одно из другого путем *вращения*, соответствуют *одной и той же форме, но различным ориентациям*  $n$ -лучевика. В качестве основной области мы выберем те положения, для которых первый луч (соответствующий первому электрону) лежит на оси  $Z$ , а второй — в плоскости  $ZX$ . Эта область соответствует таким точкам конфигурационного пространства, для которых  $x_1 = y_1 = z_2 = 0$ . Пусть значения  $2L + 1$  волновых функций  $\psi_{-L}, \psi_{-L+1}, \dots, \psi_L$ , принадлежащих представлению  $D^{(L)}(\{\alpha\beta\gamma\})$ , в основной области равны  $G_{-L}, G_{-L+1}, \dots, G_{L-1}, G_L$  [т. е.  $G_\lambda = \psi_\lambda(0, 0, z_1, x_2, 0, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$ , причем значения  $G_\lambda$  зависят только от геометрической формы конфигурации частиц]. Тогда значение волновой функции в каждом положении  $x'_1, y'_1, z'_1, \dots, x'_n, y'_n, z'_n$ , получающемся из  $0, 0, z_1, x_2, 0, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n$  путем вращения  $\{\pi - \alpha, \beta, -\pi - \gamma\}$ , согласно (19.3), будет равно<sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} \psi_\mu(x'_1, y'_1, z'_1, \dots, x'_n, y'_n, z'_n) &= \\ &= \sum_{\lambda=-L}^{+L} D^{(L)}(\{\pi - \alpha, \beta, -\pi - \gamma\})_{\mu\lambda}^* G_\lambda(g) = \\ &= \sum_{\lambda=-L}^{+L} (-1)^{\mu-\lambda} D^{(L)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu\lambda} G_\lambda(g). \quad (19.6) \end{aligned}$$

В этом выражении<sup>2)</sup>  $\alpha$  и  $\beta$  являются по определению соответственно азимутальным и полярным углами первого электрона;  $\gamma$  — угол

<sup>1)</sup> Соотношение

$$D^{(l)}(\{\pi - \alpha, +\beta, -\pi - \gamma\})_{\mu\lambda}^* = (-1)^{\mu-\lambda} D^{(l)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu\lambda}$$

следует непосредственно из (15.8).

$$D^{(l)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu\lambda} = e^{i\mu\alpha} d^{(l)}(\beta)_{\mu\lambda} e^{i\lambda\gamma},$$

и того, что  $d^{(l)}(\beta)_{\mu\lambda}$  вещественно.

<sup>2)</sup> Вращение выбрано так, что в качестве  $\alpha$  и  $\beta$  можно взять полярный и азимутальный углы первого электрона, а не соответствующие величины с обратным знаком. См. обсуждение в Приложении А (п. 2) в конце книги.

между плоскостью, проходящей через ось  $Z$  и направление на первый электрон, и плоскостью, проходящей через начало координат и первые два электрона. Значения  $G_\lambda$  зависят только от геометрической формы  $g$   $n$ -лучевика.

При  $L = 0$  ( $S$ -уровни) (19.6) принимает вид

$$\psi(x'_1, y'_1, z'_1, \dots, x'_n, y'_n, z'_n) = G_0(g). \quad (19.7)$$

В этом случае волновая функция зависит *только* от формы  $n$ -лучевика и вовсе не зависит от его ориентации в пространстве;  $S$ -состояния сферически симметричны<sup>1)</sup>. Это вполне естественно, так как  $S$ -состоянию принадлежит только одна собственная функция и она не может выделить направления. Для более высоких азимутальных квантовых чисел все направления равноправны по отношению к полной системе собственных функций, но нельзя выделить ни одной собственной функции, не выделяя тем самым некоторого направления, так что отдельные собственные функции уже не являются сферически симметричными.

Из (19.6) можно вывести правила отбора. Однако мы будем интересоваться главным образом тем, в какой мере из этого соотношения можно определить *собственные функции*.

3. Для твердого тела геометрическая форма  $g$  фиксирована, так что все  $G_\lambda$  — просто постоянные. В этом случае собственные функции зависят только от  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  и полностью определяются соотношением (19.6). Простейшим твердым телом является тонкий стержень, который может свободно вращаться вокруг своей средней точки (жесткий ротор).

Уравнение Шредингера для жесткого ротора имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mathfrak{J}} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial \psi_\mu^{NL}(\theta, \varphi)}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi_\mu^{NL}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right] = E_L^N \psi_\mu^{NL}(\theta, \varphi), \quad (19.8)$$

где  $\mathfrak{J}$  — момент инерции, а  $\theta$  и  $\varphi$  — соответственно полярный и азимутальный углы ротора. Основной областью в этом случае является единственная точка  $\theta = 0$ , „нормальное положение“ ротора. Обозначим значения собственных функций в этой точке через  $G_\lambda^{NL}$ ; тогда, согласно (15.8) и (19.6), будем иметь<sup>2)</sup>

$$\psi_\mu^{NL}(\theta, \varphi) = \sum_{\lambda} (-1)^{\mu-\lambda} \mathfrak{D}^{(L)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu\lambda} G_\lambda^{NL}. \quad (19.8a)$$

Но  $\psi_\mu^{NL}$  не должны зависеть от  $\varphi$ , так как ротор имеет одно и то же положение при всех значениях этой переменной. Таким

<sup>1)</sup> A. Unsöld, Ann. d. Phys., 82, 355 (1927).

<sup>2)</sup> См. примечание на стр. 252 и Приложение А.

образом,  $G_\lambda^{NL} = 0$  при  $\lambda \neq 0$ , так что (19.8а) принимает вид<sup>1)</sup>

$$\psi_\mu^{NL}(\theta, \varphi) = (-1)^\mu e^{i\mu\varphi} d^{(L)}(\theta)_{\mu 0} G_0^{NL} = (-1)^\mu \mathfrak{D}^{(L)}(\{\varphi, \theta, 0\})_{\mu 0} G_0^{NL}. \quad (19.8б)$$

Это равенство полностью выражает собственные функции через коэффициенты представления. Соотношение (19.8б) показывает также, что собственные функции  $\psi_\mu^{NL}$  для одних и тех же  $L$  и  $\mu$  и разных  $N$  различаются, самое большое, на постоянный множитель. Так как это невозможно для собственных функций различных собственных значений, каждому  $L$  принадлежит только одно собственное значение. Поэтому в (19.8), (19.8а) и (19.8б) индекс  $N$  можно опустить.

Решения уравнения (19.8) известны как сферические гармоники  $L$ -й степени; (19.8б) показывает, что функции  $\mathfrak{D}^{(L)}(\{\varphi, \theta, \gamma\})_{\mu 0}$  совпадают со сферическими гармониками  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ , за исключением нормировки и множителя  $(-1)^m$ .

Не следует слишком удивляться тому, что уравнение (19.8) можно полностью решить без вычислений. В самом деле, один из способов определения представлений (гл. 15, п. 1) был основан на решении уравнения Лапласа, которое эквивалентно уравнению (19.8). Можно сказать, что теперь мы снова подставили это решение в (19.8).

Чтобы показать, что уравнение (19.8) относится ко всем сферически симметричным задачам, упомянем случай атома водорода, который описывается уравнением

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_\mu^{NL} - \frac{e^2}{r} \psi_\mu^{NL} = E_{NL} \psi_\mu^{NL}. \quad (19.9)$$

Соотношение (19.6) показывает, что его решения имеют вид

$$\psi_\mu^{NL} = \sum_\lambda (-1)^{\mu-\lambda} \mathfrak{D}^{(l)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu\lambda} G_\lambda^{NL}(r). \quad (19.9а)$$

Здесь  $G_\lambda^{NL}$  — функции только  $r$ , так как  $n$ -лучевик вырождается в однолучевик, геометрическая форма которого полностью определяется длиной  $r$  луча (расстояния электрона от ядра). В этом случае  $\alpha$  и  $\beta$  представляют собой азимут и полярный угол электрона, тогда как  $\gamma$  не имеет какого-либо смысла; по этой причине выражение (19.9а) не должно зависеть от  $\gamma$ . Отсюда следует, что точно так же, как в случае соотношения (19.8б),  $G_\lambda^{NL}$  должны обращаться в нуль при  $\lambda \neq 0$ :

$$\psi_\mu^{NL}(r, \theta, \varphi) = (-1)^\mu \mathfrak{D}^{(l)}(\{\varphi, \theta, 0\})_{\mu 0} G_0^{NL}(r) \sim Y_{l\mu}(\theta, \varphi) G_0^{NL}(r). \quad (19.9б)$$

<sup>1)</sup> См. примечание 2 на стр. 252 и Приложение А.

Согласно формулам (17.3), собственные функции атома водорода действительно имеют такой вид. Мы видим, что  $\psi_{\mu}^{Nl}$  действительно принадлежит  $\mu$ -й строке представления  $\mathfrak{D}^{(l)}$ , как это и должно быть для собственной функции с магнитным квантовым числом  $\mu$  и орбитальным квантовым числом  $l$ .

Простейшей задачей, на которой можно показать все возможности этого метода, является квантовомеханическое описание движения твердого тела (волчка). Рассмотрим сначала асимметричный волчок. Положение волчка можно характеризовать тремя углами Эйлера  $\alpha, \beta, \gamma$ , указывающими вращение, переводящее волчок из его нормального положения (в котором наибольший момент инерции совпадает с осью  $Z$ , следующий после него — с осью  $Y$ , а наименьший — с осью  $X$ ) в рассматриваемое. Волновая функция будет зависеть только от этих трех углов; действительно, согласно (19.6), она имеет вид

$$\begin{aligned}\psi_{\mu}^{Nl}(\alpha, \beta, \gamma) &= \sum_{\lambda} (-1)^{\mu-\lambda} \mathfrak{D}^{(l)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu\lambda} G_{\lambda}^{Nl} = \\ &= \sum_{\lambda} (-1)^{\mu-\lambda} e^{i\mu\alpha} d^{(l)}(\beta)_{\mu\lambda} e^{i\lambda\gamma} G_{\lambda}^{Nl}. \quad (19.10)\end{aligned}$$

Значения  $G_{\gamma}^{Nl}$  снова являются постоянными, так как геометрическая форма твердого тела фиксирована. Так же как и собственные значения  $E_{Nl}$ , они могут быть определены путем подстановки выражения (19.10) для  $\psi_{\mu}^{Nl}$  в уравнение Шредингера. При этом получаем  $2l+1$  линейных однородных уравнений для  $G_{-l}^{Nl}, \dots, G_{+l}^{Nl}$ . Требование, чтобы определитель этой системы уравнений обращался в нуль, дает алгебраическое уравнение  $(2l+1)$ -й степени для энергии  $E^{Nl}$ , так что  $2l+1$  собственных значений имеют орбитальное квантовое число  $l$ .

Рассмотрим теперь волчок, у которого равны два меньших момента инерции. Тогда „нормальное положение“ волчка определяется не однозначно, а с точностью до вращения вокруг оси  $Z$ . Следствием этого является то, что собственная функция остается собственной функцией, если  $\gamma$  заменить на  $\gamma + \gamma_0$ .

Более того, линейная комбинация

$$\begin{aligned}\int_0^{2\pi} \psi_{\mu}^{Nl}(\alpha, \beta, \gamma + \gamma_0) e^{-i\gamma\gamma_0} d\gamma_0 &= \\ &= \sum_{\lambda} (-1)^{\mu-\lambda} G_{\lambda}^{Nl} e^{+i\mu\alpha} d^{(l)}(\beta)_{\mu\lambda} e^{+i\lambda\gamma} \int e^{i\gamma_0(\lambda-\gamma)} d\gamma_0 = \\ &= (\text{const}) \cdot (-1)^{\mu-\nu} G_{\nu}^{Nl} \mathfrak{D}^{(l)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu\nu} \quad (19.11)\end{aligned}$$

таких функций также является собственной функцией. Но если  $G_N^{\mu l}$  не равны нулю, то (19.11) показывает, что с точностью до постоянного множителя собственные функции могут быть записаны в виде<sup>1)</sup>

$$\psi_{\mu}^{v l}(\alpha, \beta, \gamma) = (-1)^{\mu-v} \mathfrak{D}^{(l)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu v} \\ (v = -l, -l+1, \dots, l-1, l). \quad (19.11a)$$

Позднее, когда мы будем рассматривать симметрию относительно отражений, окажется, что пары собственных значений равны:  $E_{v l} = E_{-v l}$ , так что все  $l+1$  различных собственных значений имеют одно и то же орбитальное квантовое число.

Если все три момента инерции равны, то нормальное положение совершенно не определено, и собственные функции (19.11a) остаются собственными функциями при замене  $\{\alpha, \beta, \gamma\}$  на  $\{\alpha, \beta, \gamma\}R$ , где  $R$  — произвольное вращение. Таким образом,

$$(-1)^{\mu-v} \mathfrak{D}^{(l)}(\{\alpha, \beta, \gamma\} R)_{\mu v} = \sum_x (-1)^{\mu-v} \mathfrak{D}^{(l)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu x} \mathfrak{D}^{(l)}(R)_{x v}$$

принадлежит тому же собственному значению, что и  $(-1)^{\mu-v} \times \mathfrak{D}^{(l)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu v}$ . Этому же собственному значению принадлежит и

$$\int \sum_x (-1)^{\mu-v} \mathfrak{D}^{(l)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu x} \mathfrak{D}^{(l)}(R)_{x v} \mathfrak{D}^{(l)}(R)_{\lambda v}^* dR = \\ = (\text{const}) \cdot (-1)^{\mu-\lambda} \mathfrak{D}^{(l)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu \lambda}. \quad (19.12)$$

Следовательно, в этом случае все собственные значения  $E_{-l, l}, E_{-l+1, l}, \dots, E_{l, l}$  совпадают и каждому орбитальному квантовому числу принадлежит только одно собственное значение; это собственное значение имеет  $(2l+1)^2$ -кратное вырождение.

Таким образом, если по крайней мере два момента инерции волчка равны между собой, собственные функции даются в явном виде формулой (19.11a). Соответствующие собственные значения можно найти, если подставить эти функции [т. е.  $\mathfrak{D}^{(l)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{vv}$ ] для каждого собственного значения в уравнение Шредингера, взять такие значения  $\alpha, \beta$  и  $\gamma$ , при которых  $\psi_{\mu}^{v l}(\alpha, \beta, \gamma)$  не обращается в нуль (например,  $\alpha = \beta = \gamma = 0$ ), и разделить на  $\psi_{\mu}^{v l}(\alpha, \beta, \gamma)$ .

<sup>1)</sup> Состояние определяется квантовыми числами  $l, \mu$  и бегущим квантовым числом  $N$ , которое позволяет различать между различными состояниями, имеющими одни и те же значения  $l$  и  $\mu$ . В рассматриваемом случае бегущее квантовое число  $N$  равно просто  $v$ .

Уравнение Шредингера для симметричного волчка<sup>1)</sup> может быть решено непосредственно в гипергеометрических функциях<sup>2)</sup>. Соотношение между коэффициентами представления и гипергеометрической функцией (при  $\mu \geq v$ ) имеет вид

$$d^{(l)}(\beta)_{\mu v} = \sqrt{\frac{(l-v)!(l+\mu)!}{(l+v)!(l-\mu)!}} \frac{\cos^{2l+v-\mu} \frac{1}{2}\beta \sin^{\mu-v} \frac{1}{2}\beta}{(\mu-v)!} \times \\ \times F\left(\mu-l, -v-l, \mu-v+1, -\operatorname{tg}^2 \frac{1}{2}\beta\right). \quad (19.13)$$

4. Прежде чем переходить к обсуждению четности, выведем еще одно соотношение:

$$d^{(l)}(\pi - \beta)_{\mu v} = (-1)^{l-\mu} d^{(l)}(\beta)_{\mu, -v}. \quad (19.14)$$

В гл. 15 коэффициенты представления были полностью определены; возьмем  $d^{(l)}(\beta)_{\mu v}$  из (15.27):

$$d^{(l)}(\beta)_{\mu v} = \sum_x (-1)^x \frac{\sqrt{(l+\mu)!(l-\mu)!(l+v)!(l-v)!}}{(l-\mu-x)!(l+v-x)!x!(x+\mu-v)!} \times \\ \times \cos^{2l-\mu+v-2x} \frac{1}{2}\beta \sin^{2x+\mu-v} \frac{1}{2}\beta. \quad (19.15)$$

Если в этом выражении вместо  $\beta$  подставить  $\pi - \beta$ , то синусы в (19.15) переходят в косинусы, а косинусы — в синусы [так как  $\cos\left(\frac{\pi}{2} - x\right) = \sin x$ ]. Если одновременно вместо индекса  $x$  ввести индекс  $x' = l - \mu - x$ , по которому производится суммирование, то (19.15) принимает вид

$$d^{(l)}(\pi - \beta)_{\mu v} = \sum_{x'} (-1)^{l-\mu-x'} \frac{\sqrt{(l+\mu)!(l-\mu)!(l+v)!(l-v)!}}{x'!(\mu+v+x')!(l-\mu-x')!(l-v-x')!} \times \\ \times \sin^{2x'+\mu+v} \frac{1}{2}\beta \cos^{2l-\mu-v-2x'} \frac{1}{2}\beta. \quad (19.16)$$

<sup>1)</sup> Квантовомеханическая теория симметричного волчка рассматривалась в следующих работах: H. Rademacher, F. Reiche, Zs. f. Phys., 39, 444 (1926); 41, 453 (1927); R. de L. Kronig, I. I. Rabi, Phys. Rev., 29, 262 (1927); C. Maneback, Zs. f. Phys., 28, 76 (1927); J. H. van Vleck, Phys. Rev. 33, 476 (1929). Теория асимметричного волчка рассматривалась в работах: E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad., 13, 60 (1927). S. C. Wang, Phys. Rev., 34, 243 (1929); H. A. Kramers, G. P. Ittman, Zs. f. Phys., 53, 553 (1929); 58, 217 (1929); 60, 663 (1930); O. Klein, Zs. f. Phys., 58, 730 (1929); H. Casimir, Zs. f. Phys., 59, 623 (1930).

<sup>2)</sup> См., например, P. M. Morse, H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, Pt. 1, New York, 1953, p. 388, 542 (см. перевод: Ф. Морс и Г. Фешбах, *Методы теоретической физики*, ИЛ, 1958).

Так как  $x'$  — целое число,  $(-1)^{x'} = (-1)^{-x'}$ , так что правая часть (19.16) равна  $(-1)^{l-\mu} d(\beta)_{\mu,-\nu}$ , и тем самым соотношение (19.14) установлено.

В одночастичной задаче поведение волновой функции при отражениях определяется ее угловой зависимостью. Для однолучевика инверсия  $P_I$  состоит лишь в замене  $\varphi$  на  $\varphi \pm \pi$  и  $\theta$  на  $\pi - \theta$ ; длина луча  $r$  остается без изменения. При этой подстановке (19.96) преобразуется к виду

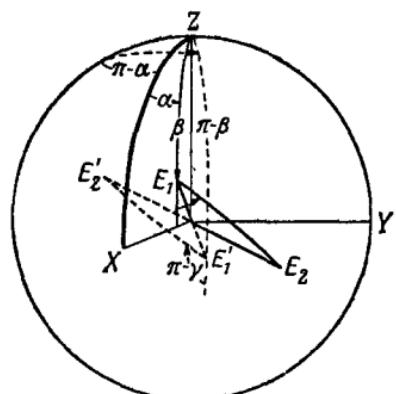
$$\begin{aligned} P_I \psi_{\mu}^{NI}(r, \theta, \varphi) &= (-1)^{\mu} e^{+i\mu(\varphi \pm \pi)} d^{(l)}(\pi - \theta)_{\mu 0} G^{NI}(r) = \\ &= e^{+i\mu\varphi} (-1)^{l-\mu} d^{(l)}(\theta)_{\mu 0} G^{NI}(r) = (-1)^l \psi_{\mu}^{NI}(r, \theta, \varphi). \end{aligned} \quad (19.17)$$

*Уровни с четными  $l$  четны; уровни с нечетными  $l$  нечетны*<sup>1</sup>.

Для двух независимых частиц, как, например, в атоме гелия, согласно (19.6), имеем

$$\psi_{\mu}^L = \sum_{\lambda} (-1)^{\mu-\lambda} \mathfrak{D}^{(L)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu\lambda} G_{\lambda}(r_1, r_2, \varepsilon), \quad (19.18)$$

поскольку эта конфигурация определяется геометрией двухлучевика, который можно характеризовать длинами  $r_1, r_2$  двух лучей



Фиг. 11. Поведение двухлучевика при отражении.

и углом между ними  $\varepsilon$ . При отражении меняется только положение двухлучевика, но не его геометрическая форма. Если произвести инверсию, то  $\alpha, \beta$  и  $\gamma$  переходят в  $\alpha \pm \pi, \pi - \beta$  и  $\pi - \gamma$  (см. фиг. 11)<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>) Таким образом, оптический переход с  $\Delta l = 0$  для одноэлектронной системы запрещен, поскольку при этом переходе изменяется четность.

<sup>2</sup>) На фиг. 11 ради простоты принято  $r_1 = r_2 = 1$ . Точки  $E_1$  и  $E_2$  являются положениями двух электронов до инверсии, а  $E_1'$  и  $E_2'$  — их положениями после инверсии.

Поэтому

$$\begin{aligned} P_I \psi_{\mu}^L &= \sum_{\lambda} (-1)^{\mu-\lambda} \mathfrak{D}^{(L)}(\{\alpha \pm \pi, \pi - \beta, \pi - \gamma\})_{\mu\lambda} G_{\lambda} = \\ &= \sum_{\lambda} (-1)^{\mu-\lambda} \mathfrak{D}^{(L)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu,-\lambda} (-1)^{L+\lambda} G_{\lambda}, \end{aligned} \quad (19.18a)$$

так как, в силу (19.14),

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}^{(L)}(\{\alpha \pm \pi, \pi - \beta, \pi - \gamma\})_{\mu\lambda} &= e^{i\mu(\alpha \pm \pi)} (-1)^{L-\mu} d^{(L)}(\beta)_{\mu,-\lambda} e^{i\lambda(\pi-\gamma)} = \\ &= (-1)^{L+\lambda} \mathfrak{D}^{(L)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu,-\lambda}. \end{aligned} \quad (19.14a)$$

Таким образом, для четных уровней из  $P_I \psi_{\mu} = \psi_{\mu}$  следует

$$G_{-\lambda}(r_1, r_2, \varepsilon) = (-1)^{L+\lambda} G_{\lambda}(r_1, r_2, \varepsilon), \quad (19.19)$$

тогда как для нечетных уровней<sup>1)</sup>, для которых  $P_I \psi_{\mu} = -\psi_{\mu}$ ,

$$G_{-\lambda}(r_1, r_2, \varepsilon) = -(-1)^{L+\lambda} G_{\lambda}(r_1, r_2, \varepsilon). \quad (19.19a)$$

Функция  $G_0$  отлична от нуля только при  $w = (-1)^L(S_+, P_-, D_+$  и т. д.). Следовательно, атом Не не имеет уровня  $S_-$ : волновые функции  $S$ -уровней имеют одинаковые значения при всех положениях двухлучевика, так что  $S$ -уровни необходимым образом имеют положительную четность.

Подставляя (19.6) в уравнение Шредингера и приравнивая коэффициенты при одинаковых функциях от  $\alpha, \beta$  и  $\gamma$ , получаем в общем случае  $2L+1$  уравнений для  $2L+1$  функций  $G_{-L}, G_{-L+1}, \dots, G_{L-1}, G_L$  от переменных, описывающих форму  $n$ -лучевика. Пользуясь соотношениями (19.19) и (19.19a), для атома Не можно значительно сократить число независимых функций, оставляя лишь одну неизвестную функцию для уровней  $S_+$  и  $P_+$ , две — для уровней  $P_-$  и  $D_-$ , три — для уровней  $D_+$  и  $F_+$  и т. д.<sup>2)</sup>.

Для нескольких электронов невозможно заменить инверсию  $n$ -лучевика чистым вращением. Инверсия преобразует  $n$ -лучевик в его „оптический изомер“ (или зеркальное изображение). Он имеет форму, отличную от формы исходного  $n$ -лучевика только

<sup>1)</sup> В случае асимметричного волчка по-прежнему справедливы равенства  $G_{-\lambda} = G_{\lambda}$  для  $l+1$  собственных значений с орбитальным квантовым числом  $l$  и  $G_{-\lambda} = -G_{\lambda}$  для остальных  $l$  собственных значений. Таким образом, секулярное уравнение  $(2l+1)$ -й степени разделяется на два уравнения степеней  $(l+1)$  и  $l$ . Поскольку, в силу (19.14a), волновые функции  $\psi_{\mu}^{-l}$  и  $\psi_{\mu}^l$  для симметричного волчка [выражение (19.11a)] при инверсии преобразуются одна в другую, отсюда следует, что они принадлежат одному и тому же собственному значению.

<sup>2)</sup> См. G. Breit, Phys. Rev., 35, 369 (1930).

при  $n \geq 3$ . При  $n = 2$  это явление не имеет места; геометрическая форма двухлучевика всегда совпадает с формой его изомера или зеркального изображения.

Если обозначить через  $\bar{g}$  координаты, описывающие форму  $n$ -лучевика, изомерного  $g$ , то, согласно (19.6), фиг. 11 и (19.14a), имеем

$$\begin{aligned} P_L \psi_{\mu}^L &= \sum_{\lambda} (-1)^{\mu-\lambda} \mathfrak{D}^{(L)}(\{\alpha \pm \pi, \pi - \beta, \pi - \gamma\})_{\mu\lambda} G_{\lambda}(\bar{g}) = \\ &= \sum_{\lambda} (-1)^{\mu-\lambda} \mathfrak{D}^{(L)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu, -\lambda} (-1)^{L+\lambda} G_{\lambda}(\bar{g}). \end{aligned}$$

С другой стороны,

$$P_L \psi_{\mu}^L = w \psi_{\mu} = \sum_{\lambda} w (-1)^{\mu-\lambda} \mathfrak{D}^{(L)}(\{\alpha, \beta, \gamma\})_{\mu\lambda} G_{\lambda}(g),$$

где для четных уровней  $w = +1$ , а для нечетных  $w = -1$ . Тогда

$$(-1)^{L+\lambda} G_{\lambda}(\bar{g}) = w G_{-\lambda}(g). \quad (19.20)$$

Соотношение (19.20) не может быть использовано для вычисления собственных функций в явном виде; однако оно показывает, какую информацию о виде собственных функций, сверх даваемой соотношением (19.6), можно получить из симметрии собственных функций относительно группы отражений. Однако рассмотрение этой группы позволяет надеяться получить не слишком много дополнительной информации. Инверсии позволяют сравнивать волновые функции только для двух точек конфигурационного пространства, тогда как группа вращений дает возможность установить связь между значениями этой функции для непрерывного трехпараметрического семейства точек. В соответствии с этим с помощью группы вращений можно было бы исключить три переменные, причем нужно допустить лишь увеличение числа неизвестных функций ( $G_{-L}, \dots, G_L$ ). Это число, равное  $2L+1$ , по-видимому, может быть снова несколько уменьшено с помощью группы отражений, но упрощение получается сравнительно несущественным.

Естественно попытаться воспользоваться симметрией относительно перестановок электронов для дальнейшего уменьшения числа неизвестных функций. До некоторой степени это возможно. Однако рассуждения в этом случае не так прости, как в предшествующем рассмотрении, в котором первый и второй электроны играют роль, отличную от остальных ( $\alpha$  и  $\beta$  являются соответственно азимутом и полярным углом первого электрона). Это приводит к тому, что формулы, следующие из рассмотрения перестановок электронов, весьма сложны и не будут приведены здесь.