

# H<sup>-</sup> 的 激 发 态\*

孙 鑫

(复旦大学 物理系)

## 提 要

长期以来,人们一般认为 H<sup>-</sup> 只有一个束缚基态而没有其他束缚态,本文利用解体法(将 H<sup>-</sup> 的两体方程分解成两个单体方程)证明 H<sup>-</sup> 存在着无限多个激发态,在形成束缚态的过程中简并起了重要作用。

由于 H<sup>-</sup> (带两个电子的负氢离子) 在恒星和太阳物理学中占有重要地位,长期以来对它的结构作了很多研究,并一直认为 H<sup>-</sup> 只有一个束缚基态,没有激发态,利用变分法算得此束缚态的离解能约为 0.75 ev.<sup>[1]</sup>

在 H<sup>-</sup> 中有两个电子,因为原子核的电荷只有 + e, 此时电子间的相互作用力并不比原子核对电子的作用力小,因而不能将电子间相互作用当作微扰来处理,这使 H<sup>-</sup> 的求解很困难。由于缺乏求解此三体问题的适当方法,所以认为 H<sup>-</sup> 不存在激发态的论断是不可靠的。事实上,文献[2]用变分法已指出可能存在另一个束缚态。

本文提出一种解决三体问题的方法——解体法,将 H<sup>-</sup> 的二体方程(采用质心坐标系总能将三体方程化为二体方程)分解成两个单体方程,这使求解 H<sup>-</sup> 缚缚态的问题大为简化,从分解后的两个单体方程中可以看到, H<sup>-</sup> 具有许多无限系列的束缚态。

下面先作一些物理分析,然后再进行数学计算。

## 一、物 理 图 景

考虑氢原子与电子的相互作用,由于氢原子是中性的,所以它对外面电子的作用是多极矩,主要是电偶极矩势  $\sim \frac{\beta}{r^2}$ 。通过下面的分析将看到,某些激发态的氢原子与外电子相互作用时,由于简并性具有方向总是指向外电子的电偶极矩,因而这些激发态的氢原子对外电子具有  $\sim \frac{1}{r^2}$  吸引势。

对于第一激发能级的氢原子,有四个简并态:

$$\psi_{200}; \quad \psi_{210}; \quad \psi_{211}; \quad \psi_{21-1}.$$

其中  $\psi_{200}$  是球对称的,其它三个态的电子云分布都具有中心对称,因而这四个态皆没有电偶极矩。但是当氢原子与外电子相互作用时,简并因外电子的微扰而部分消除,当外电子

\* 1972年8月24日收到。

离氢原子较远时,此时氢原子的波函数不再是上述四个波函数,而是它们的线性组合(以外电子方向作为极轴 **K**)为

$$\begin{aligned}\eta_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{200} + \psi_{210}); & \eta_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{200} - \psi_{210}); \\ \eta_3 &= \psi_{211}; & \eta_4 &= \psi_{21-1}.\end{aligned}$$

通过简单计算立即看到,  $\eta_1$  态的电偶极矩  $\mathbf{P}_1 = +3e a_0 \mathbf{K}$  ( $a_0$  是玻尔半径), 它指向外电子, 特别注意, 当外电子移动时, 该偶极矩总是指向外电子(因极轴总沿外电子方向), 因而  $\eta_1$  态对外电子具有吸引势  $-\frac{3e^2 a_0}{r^2}$ ;  $\eta_2$  态的电偶极矩  $\mathbf{P}_2 = -3e a_0 \mathbf{K}$ , 它总背向外电子, 因而是排斥势;  $\eta_3$  和  $\eta_4$  仍旧没有偶极矩.

量子力学证明, 如果吸引势  $V(r)$  在  $r \rightarrow \infty$  时的渐近行为是

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = -\frac{\beta}{r^2},$$

并且

$$\frac{2m\beta}{\hbar^2} > \frac{1}{4}, \quad (1.1)$$

则不管势  $V(r)$  在近处的形式如何, 都具有无限个束缚态<sup>[3]</sup>. 因此, 式(1.1)就是偶极吸引势能否形成束缚态的判据.

对于  $\eta_1$  态的吸引势  $-\frac{3e^2 a_0}{r^2}$ , 其  $\beta$  为  $(\because a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2})$

$$\beta = 3e^2 a_0 = 3 \frac{\hbar^2}{m}.$$

它满足判据式(1.1), 所以氢原子的第一激发态  $\eta_1$  能够吸引一个电子而组成无限个 H<sup>-</sup> 的束缚态, 它们也就是 H<sup>-</sup> 的激发态. 其它三个第一激发态不能形成 H<sup>-</sup>.

对于氢原子的其它激发态, 情况也类似, 其中的某些态具有指向外电子的电偶极矩, 它们也能形成 H<sup>-</sup> 的激发态. 在这里, 氢原子的简并性起了重要作用.

在此种 H<sup>-</sup> 束缚态中, 由于第二个电子受到的偶极吸引势比内电子的库仑势弱得多, 所以第二个电子的束缚很松, 它的平均半径比内电子的要大得多, 于是 H<sup>-</sup> 中的两个电子云形成明显的两个壳层. 由于第二个电子离核的平均距离比内电子的大得多, 因而第二个电子的平均速度就比内电子的小得多, 所以在讨论第二个电子的运动状态时, 可取内电子的平均分布势场, 而在讨论内电子的运动状态时, 可认为第二个电子是准静止的. 这幅图景为下面的解体法提供了物理基础.

## 二、解 体 法

H<sup>-</sup> 的定态方程是

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (2.1)$$

这是二体方程, 难于直接求解, 通过下述方法可以将它分解成两个单体方程. 为此, 先解

一个辅助的单体方程

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_1} + \left( \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_2} \right) \right] \eta_i(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) = W_i(r_2) \eta_i(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2). \quad (2.2)$$

这是第一个电子的辅助方程，它具有明确的物理意义：当第二个电子固定于  $\mathbf{r}_2$  时，在此电子的扰动下，氢原子的定态方程就是式(2.2)。在此方程中， $\mathbf{r}_2$  是参变量，所以它的本征函数  $\eta_i(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2)$ （即受扰氢原子的波函数）含有  $\mathbf{r}_2$ ，同时其本征值  $W(r_2)$ （即受扰氢原子的能级）也是  $r_2$  的函数（从对称性可以看出， $W(r_2)$  只决定于第二个电子离核的距离  $r_2$ ，与其方向无关）。

因为式(2.2)中的哈密顿算符是实算符，所以通过简并态的适当组合，总能使本征函数  $\eta_i(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2)$  是实函数。

本征函数  $\eta_i(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2)$  在  $\mathbf{r}_1$  空间组成正交归一完备系，

$$\int \eta_i^*(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) \eta_j(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) d\tau_1 = \delta_{ij}. \quad (2.3)$$

因而二体方程(2.1)的二体波函数  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  可在  $\mathbf{r}_1$  空间中按完备系  $\eta_i(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2)$  展开：

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_i \alpha_i(\mathbf{r}_2) \eta_i(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2). \quad (2.4)$$

展开系数  $\alpha_i(\mathbf{r}_2)$  是  $\mathbf{r}_2$  的函数。

将此展式代入式(2.1)并利用式(2.2)，就可得到  $\alpha_i(\mathbf{r}_2)$  的方程为

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \eta_i(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) \nabla_2^2 \alpha_i(\mathbf{r}_2) + \sum_i W_i(r_2) \eta_i(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) \alpha_i(\mathbf{r}_2) \\ & - \frac{\hbar^2}{m} \sum_i (\nabla_2 \eta_i(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2)) \cdot \nabla_2 \alpha_i(\mathbf{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \alpha_i(\mathbf{r}_2) \nabla_2^2 \eta_i(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) \\ & = E \sum_i \alpha_i(\mathbf{r}_2) \eta_i(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (2.5)$$

上式乘  $\eta_i^*(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2)$  并对  $\mathbf{r}_1$  空间积分，利用(2.3)可得到

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + W_i(r_2) \right] \alpha_i(\mathbf{r}_2) + \sum_j [\mathbf{A}_{ij}(\mathbf{r}_2) \cdot \nabla_2 + W'_{ij}(\mathbf{r}_2)] \alpha_j(\mathbf{r}_2) = E \alpha_i(\mathbf{r}_2). \quad (2.6)$$

其中

$$\mathbf{A}_{ij}(\mathbf{r}_2) \equiv -\frac{\hbar^2}{m} \int \eta_i^*(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) \nabla_2 \eta_j(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) d\tau_1, \quad (2.7)$$

$$W'_{ij}(\mathbf{r}_2) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \int \eta_i^*(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) \nabla_2^2 \eta_j(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) d\tau_1. \quad (2.8)$$

式(2.6)就是第二个电子的单体方程。

这样，原来  $H^-$  的双电子的二体方程(2.1)就被分解成两个单体方程(2.2)和(2.6)。求解这两个单体方程就能确定  $H^-$  的能谱和结构，这给  $H^-$  的计算提供了一个简便方法。现在的问题就是求解这两个单体方程。

方程(2.2)是第一个电子在两个固定力心的势场中运动的定态方程，一个力心是原点上的质子，另一个力心是  $\mathbf{r}_2$  处的第二个电子，这个体系相当于一个特殊形式的双原子分子（一个核带正电，一个核带负电），于是可借用双原子分子的概念和方法来求解方程

(2.2) (本征态  $\eta_i(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2)$  可称为类分子态), 此方程具有对称性  $C_{\infty\nu}$ , ( $\mathbf{r}_2$  是对称轴), 角动量在  $\mathbf{r}_2$  轴上的投影是守恒量, 其量子数为  $\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . 如以  $\mathbf{r}_2$  作为极轴, 相对于  $\mathbf{r}_2$  取  $\mathbf{r}_1$  的空间极坐标  $r_1, \Theta, \phi$ , 则类分子态  $\eta(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2)$  为

$$\eta(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2) = H_n(r_1 r_2 \Theta) e^{i \Lambda \phi}. \quad (2.9)$$

只有  $\Sigma$  态 ( $\Lambda = 0$ ) 是非简并的, 它是实函数; 其余的类分子态 ( $\Pi, \Delta \dots$ ) 都是二度简并 ( $\Lambda$  与  $-\Lambda$  相互简并), 如取式(2.9)的实部和虚部就得到实函数的本征态.

很明显, 当  $r_2 \rightarrow \infty$  时, 方程式(2.2)还原为氢原子定态方程, 因而当  $r_2$  从  $\infty$  逐渐减小时, 对应于氢原子的每一个状态有一个类分子态和一条势能曲线  $W_i(r_2)$ .

且

$$\lim_{r_2 \rightarrow \infty} W_i(r_2) = E_n^0 = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2}. \quad (2.10)$$

第二个电子的单体方程(2.6)相当于在标势  $W_i(r_2)$ ,  $W'_{ii}(\mathbf{r}_2)$  和矢势  $\mathbf{A}_{ii}(\mathbf{r}_2)$  场中的运动. 因为不同的类分子态  $\eta_i(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2)$  在  $\mathbf{r}_1$  空间中的节线相互交错, 因而在非对角元  $\mathbf{A}_{ii}(\mathbf{r}_2)$  和  $W'_{ii}(\mathbf{r}_2)$  ( $i \neq j$ ) 的积分中, 被积函数正负相互抵消, 使得它们比  $W_i(r_2)$  小得多, 在初级近似中可以略去, 于是式(2.6)简化为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + W_i(r_2) + \mathbf{A}_{ii}(\mathbf{r}_2) \cdot \nabla_2 + W'_{ii}(\mathbf{r}_2) \right] \alpha_i(\mathbf{r}_2) = E \alpha_i(\mathbf{r}_2). \quad (2.11)$$

上面已指出, 类分子态  $\eta_i(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2)$  总可取为实函数, 此时

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{ii}(\mathbf{r}_2) &= -\frac{\hbar^2}{m} \int \eta_i(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2) \nabla_2 \eta_i(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2) d\tau_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \nabla_2 \eta_i^2(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2) d\tau_1 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2 \int \eta_i^2(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2) d\tau_1 = 0. \end{aligned}$$

于是第二个电子的单体方程进一步简化为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + W_i(r_2) + W'_{ii}(\mathbf{r}_2) \right] \alpha_i(\mathbf{r}_2) = E \alpha_i(\mathbf{r}_2). \quad (2.12)$$

此式表示第二个电子在势场  $W_i(r_2) + W'_{ii}(\mathbf{r}_2)$  中运动,  $W_i(r_2)$  是第一个电子云的平均分布所产生的势场,  $W'_{ii}(\mathbf{r}_2)$  是由于第二个电子运动所感应起的附加势场, 在一般情况下  $W'_{ii}(\mathbf{r}_2)$  比  $W_i(r_2)$  小得多.

这样, 对应于方程(2.2)中的每一条势能曲线  $W_i(r_2)$  和  $W'_{ii}(\mathbf{r}_2)$ , 可由方程(2.12)求得一组能级  $E$ , 只要势能曲线足够低凹, 方程(2.12)就具有束缚态, 同时也就存在着与此相对应的  $H^-$  束缚态.

求得了  $\eta_i(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2)$  和  $\alpha_i(\mathbf{r}_2)$  后, 交换两个电子的坐标并进行适当组合就可得到对称或反对称的双电子波函数.

### 三、偶极矩吸引势形成的 $H^-$ 束缚态

在能够形成  $H^-$  束缚态的各种势能曲线  $W_i(r_2)$  中, 偶极矩吸引势  $W_i(r_2) = -\frac{\beta}{r^2}$  是最简单的一类, 此类吸引势形成  $H^-$  的过程就是第一节所叙述的图景.

根据形成束缚态的判据式(1.1),只要讨论势能曲线  $W_i(r_2)$  的渐近行为,因此需要在渐近条件  $r_2 \rightarrow \infty$  下来求解方程(2.2)。

当  $r_2 \rightarrow \infty$  时,式(2.2)中的  $\left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_2}\right)$  是微扰,以  $\mathbf{r}_2$  方向作为极轴,可将此微扰项展开成多极矩,只需保留主要项偶极矩势  $\frac{e^2 r_1 \cos \theta}{r_2^2}$ 。这时方程(2.2)就是在偶极矩势微扰下的氢原子,利用简并微扰理论,可求得式(2.2)的波函数和能级。

### 1. 氢原子的第一激发能级 ( $n = 2, E_2^0 = -\frac{me^4}{8\hbar^2}$ )

微优势的矩阵元是

$$\begin{pmatrix} E_2^0 & -\frac{3e^2 a_0}{r_2^2} & 0 & 0 \\ -\frac{3e^2 a_0}{r_2^2} & E_2^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^0 \end{pmatrix}$$

解久期方程可求得类分子态  $\eta_i^{(2)}$  为

$$\eta_1^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210}); \quad \eta_2^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210}); \quad \eta_3^{(2)} = \text{Re}\psi_{211}; \quad \eta_4^{(2)} = \text{Im}\psi_{211}. \quad (3.1)$$

对应的势能曲线  $W_i^{(2)}(r_2)$  是

$$W_1^{(2)}(r_2) = E_2^0 - \frac{3e^2 a_0}{r_2^2}; \quad W_2^{(2)}(r_2) = E_2^0 + \frac{3e^2 a_0}{r_2^2}; \quad W_3^{(2)}(r_2) = W_4^{(2)}(r_2) = E_2^0. \quad (3.2)$$

因此只有  $\eta_1^{(2)}$  态具有偶极吸引势能曲线  $W_1^{(2)}(r_2)$ ,由此态  $\eta_1^{(2)}$  利用式(2.8)可求得

$$W'_{11}(r_2) = \frac{e^2 a_0}{2r_2^2}. \quad (3.3)$$

非对角元都很小,可以忽略,于是第二个电子的方程(2.12)为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + E_2^0 - \frac{5e^2 a_0}{2r_2^2}\right) \alpha(\mathbf{r}_2) = E \alpha(\mathbf{r}_2). \quad (3.4)$$

它是在核心场  $-\frac{5e^2 a_0}{2r_2^2}$  中运动的定态方程,此偶极吸引势的  $\beta = \frac{5}{2} e^2 a_0 = \frac{5\hbar^2}{2m}$ ,它满足判据式(1.1),所以氢原子的第一激发态  $\eta_1^{(2)}$  能够吸引一个电子而形成无限个  $H^-$  的束缚态。

由方程式(3.4)可知角动量守恒,  $\alpha(\mathbf{r}_2)$  的径向波函数  $R(r_2)$  的方程为

$$\frac{d^2(r_2 R)}{dr_2^2} + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - E_2^0 + \frac{5e^2 a_0}{2r_2^2} \right) - \frac{l(l+1)}{r_2^2} \right\} R = 0, \quad (3.5)$$

其有效势是  $V(r_2) = -[5 - l(l+1)] \frac{\hbar^2}{2mr_2^2}$ 。根据判据式(1.1),具有角动量为  $l$  的电子能形成束缚态的条件是

$$5 - l(l+1) > \frac{1}{4}.$$

它限制了  $l$  只能取为 0 和 1,所以由  $\eta_1^{(2)}$  形成的  $H^-$  中的第二个电子只能处于  $s$  或  $p$  态。

## 2. 氢原子的第二激发能级 ( $n = 3$ , $E_3^0 = -\frac{me^4}{18\hbar^2}$ )

由微扰矩阵解久期方程可求得类分子态  $\eta_i^{(3)}$  为

$$\left. \begin{aligned} \eta_1^{(3)} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{300} - \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{320}; & \eta_2^{(3)} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{300} \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{310} - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{320}; \\ \eta_5^{(3)} &= \text{Re} \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{311} \mp \psi_{321}); & \eta_7^{(3)} &= \text{Im} \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{311} \mp \psi_{321}); \\ \eta_8^{(3)} &= \text{Re} \psi_{322}; & \eta_9^{(3)} &= \text{Im} \psi_{322}. \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

其对应的势能曲线  $W_i^{(3)}(r_2)$  为

$$\left. \begin{aligned} W_1^{(3)}(r_2) &= W_8^{(3)}(r_2) = W_9^{(3)}(r_2) = E_3^0; & W_2^{(3)}(r_2) &= E_3^0 + \frac{9e^2a_0}{r_2^2}; \\ W_3^{(3)}(r_2) &= E_3^0 - \frac{9e^2a_0}{r_2^2}; & W_4^{(3)}(r_2) &= W_6^{(3)}(r_2) = E_3^0 + \frac{9e^2a_0}{2r_2^2}; \\ W_5^{(3)}(r_2) &= W_7^{(3)}(r_2) = E_3^0 - \frac{9e^2a_0}{2r_2^2}. \end{aligned} \right\} \quad (3.7)$$

由此可见, 态  $\eta_3^{(3)}$ ,  $\eta_5^{(3)}$ ,  $\eta_7^{(3)}$  具有偶极吸引势并满足判据式 (1.1), 所以它们也能形成 H<sup>-</sup> 的激发态.

对于  $\eta_3^{(3)}$  态, 第二个电子的角动量只能是  $l = 0, 1, 2, 3$ .

对于  $\eta_5^{(3)}$  和  $\eta_7^{(3)}$  态, 角动量只能是  $l = 0, 1, 2$ .

对氢原子的其它激发态, 用同样方法可找出具有偶极吸引势的各条势能曲线, 它们也能形成 H<sup>-</sup> 的激发态, 氢原子的能级愈高, 组成的 H<sup>-</sup> 的体积就愈大.

上面只是根据吸引势  $W_i(r_2)$  的渐近行为利用判据式 (1.1) 证明了 H<sup>-</sup> 存在着无限多个激发态, 如要定量算出此类势能曲线所形成的 H<sup>-</sup> 的能谱, 只知道  $W_i(r_2)$  的渐近行为是不够的, 需要求出完整的势能曲线  $W_i(r_2)$ , 这要对方程式 (2.2) 进行数值计算.

这里值得指出的是, 偶极吸引势只是形成 H<sup>-</sup> 的充分条件, 并非是必要条件, 还存在着其它形式的势能曲线也能形成 H<sup>-</sup> 的激发态.

在上面的讨论中略去了核的运动和精细结构, 进一步考虑这两个因素只会在数值上作些微小的修正、不会影响结论, 因为计及核的运动只是用折合质量来代替电子质量, 同时精细结构是相对论效应其相对数量级是  $(\frac{1}{137})^2$ .

利用本文方法还可以证明 H<sup>-</sup> 与 e<sup>+</sup> 能形成束缚态, 而目前一般认为这不存在<sup>[4]</sup>.

在本工作的进行过程中, 得到了杨福家和谷超豪二位同志的很大帮助, 谨致谢忱.

## 参 考 文 献

- [1] H. A. Bethe, "Quantum Mechanics of One-and Two-Electron Atoms", § 34.  
C. L. Pekeris, *Phys. Rev.*, **126** (4) (1962), 1470.  
R. S. Oberoi, J. Callaway, *Phys. Rev. A*, **1**, (1) (1970), 45.
- [2] G.W.F. Drake, *Phys. Rev. Letters*, **24**, (4) (1970), 126.
- [3] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, "Квантовая механика", § 35.
- [4] I. Aronson, *Phys. Rev. A* **4** (3) (1971), 841.