объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

Р5-82-723

Н.Ф.Трускова

ШТУРМОВСКИЕ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ДВУХ ЦЕНТРОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Направлено в журнал "Вычислительная математика
и математическая физика"

1982

926800

§1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в связи с успешными экспериментами в атомной и мезоатомной физике весьма усилился интерес к нерелятивистской задаче о движении электрона в поле двух кулоновских центров, расположенных на фиксированном расстоянии друг от друга. Эта задача, обычно называемая задачей двух центров квантовой механики, в сфероидальной системе координат сводится к нахождению собственных значений и собственных функций системы уравнений[1-4]:

$$[(\xi^2-1)\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}+2\xi\frac{\partial}{\partial\xi}+\frac{R^2E}{2}(\xi^2-1)+RZ^+\xi-\lambda-\frac{m^2}{\xi^2-1}]\Pi(\xi)=0, \qquad /1.1а/$$

$$[(1-\eta^2)\frac{\partial^2}{\partial\eta^2}-2\eta\frac{\partial}{\partial\eta}+\frac{R^2E}{2}(1-\eta^2)+RZ^-\eta+\lambda-\frac{m^2}{1-\eta^2}]\Xi(\eta)=0, \qquad /1.1б/$$

$$[\frac{\partial^2}{\partial a^2}+m^2]W(a)=0, \qquad /1.1в/$$

$$+1\le\xi<\infty, \quad -1\le\eta\le+1, \quad 0\le a\le 2\pi,$$

$$|\Pi(+1)|<\infty, \quad |\Pi(\infty)|<\infty, \quad |\Xi(\pm 1)|<\infty.$$

Здесь E - энергия электрона, λ - константа разделения, m - магнитное квантовое число; $Z^+=Z_1+Z_2$, $Z^-=Z_2-Z_1$; Z_1, Z_2 - заряды кулоновских центров, R - расстояние между ними. Система единиц: $\hbar=m_e=e=1$.

При заданных параметрах $R\ge 0$, $Z^+\ge 0$, $Z^-\ge 0$ задачу /1.1/ можно решать, вычисляя собственные значения $E=E_j(R,Z^+,Z^-)$, $\lambda=\lambda_j(R,Z^+,Z^-)$ и соответствующие им собственные функции $\Pi(\xi)=\Pi_j(\xi;R,Z^+,Z^-)$, $\Xi(\eta)=\Xi_j(\eta;R,Z^+,Z^-)$. Это обычная /шредингеровская/ постановка задачи. Значения энергии E здесь имеют дискретный и непрерывный спектры. При $E<0$ решения классифицируются наборами сферических квантовых чисел $j=(N,L,m)$ или эквивалентно наборами параболических квантовых чисел $\tilde{j}=[n_1,n_2,m]$. Величины $E_j(R,Z^+,Z^-)<0$ называются термами. Решения такого типа получены в настоящее время на ЭВМ многими авторами[3-6].

Наряду с вышеизложенным возможны другие способы решения названной задачи. Например, можно задать величины $R\ge 0$, $E<0$, $Z^-\ge 0$ в качестве параметров и находить собственные значения $Z^+=Z_j^{St}(R,E,Z^-)$, $\lambda=\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$ и соответствующие им собственные функции $\Pi(\xi)=\Pi_j^{St}(\xi;R,E,Z^-)$, $\Xi(\eta)=\Xi_j^{St}(\eta;R,E,Z^-)$. Решение системы /1.1а/-/1.1б/ в этом случае сводится к решению двух задач Штурма-Лиувилля, в которых собственные значения имеют только дискретные спектры. Такие решения задачи /1.1/ названы штурмовскими решениями задачи двух центров[7]. Их также можно классифицировать наборами сферических или параболических квантовых чисел.

Эти решения аналогичны рассматриваемым В.А.Фоком в[8] решениям нерелятивистской задачи с одним кулоновским центром, когда при заданной энергии $E<0$ она решается как задача Штурма-Лиувилля на собственные значения и собственные функции дифференциального оператора, соответствующего заряду этого центра. Собственные значения такого оператора имеют лишь дискретный спектр, что играет существенную роль при использовании его собственных функций в различных разложениях, применяемых в задачах атомной и молекулярной физики.

Разложения по системе штурмовских собственных функций задачи двух центров также содержат лишь дискретный спектр, что весьма полезно, например, при расчете электронных состояний молекулярного иона водорода[7]. Другие применения этих функций, а также некоторые связанные с ними вычисления приведены в[7,9].

В то же время штурмовские решения задачи двух центров исследованы еще недостаточно и практически не вычислены. Не изучены их асимптотические свойства. Не найдена связь между сферическими и параболическими квантовыми числами для них. Не исследовано их поведение как функций от R при различных значениях j, Z^- и различном выборе энергии E / $E=E_0=\mathrm{const}$ или $E=f(R)\neq\mathrm{const}$ /, и отсутствует алгоритм, позволяющий получать эти решения во всей области $0\le R\le\infty$.

В работе рассматриваются некоторые из этих вопросов.

В §2 получены полезные при вычислениях соотношения для $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$, $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$, являющиеся следствием масштабной инвариантности системы /1.1/.

В §§3,4 получены асимптотические формулы для $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$, $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$ при $R\to0$ с точностью до членов $O(R^3)$ и при $R\to\infty$ с точностью до членов $O(1/R^3)$ для случаев, когда энергия E равна какому-либо терму задачи двух центров /$E=E_{j_0}(R,Z^+,Z^-)$/ или константе /$E=E_0=\mathrm{const}$/. При этом приведены выполняющиеся для штурмовских решений задачи /1.1/ формулы перехода от сферических квантовых чисел к параболическим.

В §5 изложен алгоритм вычисления на ЭВМ собственных значений $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$, $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$, собственных функций $\Pi_j^{St}(\xi;R,E,Z^-)$, $\Xi_j^{St}(\eta;R,E,Z^-)$ и производных $\partial Z_j^{St}/\partial R$, $\partial\lambda_j^{St}/\partial R$, позволяющий находить эти величины с относительной погрешностью $\epsilon\sim10^{-12}\div10^{-14}$ в области $0\le R<\infty$ при энергиях $E<0$, соответствующих или определенному терму задачи двух центров, или константе.

С помощью этого алгоритма впервые вычислены и представлены в виде графиков штурмовские собственные значения $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$, $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$ для всех состояний с главным квантовым числом $N\le4$

при различном выборе величин E, Z^-, а также производные $\partial Z_j^{St}/\partial R$, $\partial\lambda_j^{St}/\partial R$ для некоторых значений j, E, Z^-.

§2. МАСШТАБНАЯ ИНВАРИАНТНОСТЬ

В силу инвариантности уравнений /1.1/ относительно одновременной замены:

$$R\to R\cdot a,\quad E\to E/a^2,\quad Z^+\to Z^+/a,\quad Z^-\to Z^-/a, \qquad /2.1/$$

существует масштабная инвариантность:

$$Z_j^{St}(R\cdot a, E/a^2, Z^-/a)=a^{-1}Z_j^{St}(R,E,Z^-), \qquad /2.2а/$$

$$\lambda_j^{St}(R\cdot a, E/a^2, Z^-/a)=\lambda_j^{St}(R,E,Z^-), \qquad /2.2б/$$

где $0<a<\infty$.

Вследствие этого в случае $Z^-=0$, $E=E_0=\mathrm{const}$, можно вычислить $Z_j^{St}(R,E_0,0)$ только при каком-то одном значении E_0, например, при $E_0=-2$ /энергия основного состояния водородоподобного атома с зарядом 2 /. При всех других $E_0=-2a^2$ имеем

$$Z_j^{St}(R,-2a^2,0)=a\,Z_j^{St}(R\cdot a,-2,0). \qquad /2.3а/$$

$\lambda_j^{St}(R,E_0,0)$ при этом выражается через константу разделения сплюснутых сфероидальных функций[4,10] и в силу /2.2б/ равна

$$\lambda_j^{St}(R,-2a^2,0)=\lambda_j^{St}(R\cdot a,-2,0). \qquad /2.3б/$$

Если в равенстве /2.3а/ положить $a=(-E_j/2)^{1/2}$, где $E_j=E_j(R,Z^+,0)$, то получим

$$Z_j^{St}(R,E_j,0)=(-E_j/2)^{1/2}Z_j^{St}(R(-E_j/2)^{1/2},-2,0). \qquad /2.4/$$

Учитывая, что

$$Z_j^{St}(R,E_j,0)\equiv Z^+, \qquad /2.5/$$

находим

$$Z_j^{St}(R(-E_j/2)^{1/2},-2,0)=(-2/E_j)^{1/2}Z^+. \qquad /2.6/$$

Аналогичным образом можно получить, что при $Z^-\neq0$

$$Z_j^{St}(R(-E_j/2)^{1/2},-2,(-2/E_j)^{1/2}Z^-)=(-2/E_j)^{1/2}Z^+, \qquad /2.7/$$

где $E_j=E_j(R,Z^+,Z^-)$.

Соотношения /2.3/, /2.6/, /2.7/ полезны как для нахождения $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$, $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$ при известных R, Z^+, Z^-, E_j, так и для контроля вычислений.

§3. АСИМПТОТИКА ПРИ $R \to 0$

Произведем в /1.1а/ замену переменной $x=\xi R$. При $R\to 0$ полученное уравнение переходит в уравнение для радиальной волновой функции водородоподобного атома с зарядом $Z^+=Z_j^{St}(0,E,Z^-)$ в сферической системе координат, а /1.1б/ - в уравнение для присоединенных полиномов Лежандра. Так как число нулей функций $\Pi_j^{St}(\xi;R,E,Z^-)$ и $\Xi_j^{St}(\eta;R,E,Z^-)$ не может измениться с изменением R, следовательно,

$$k=n_r,\quad q=L-|m|. \qquad /3.1/$$

Здесь k - число нулей $\Pi_j^{St}(\xi;R,E,Z^-)$, q - число нулей $\Xi_j^{St}(\eta;R,E,Z^-)$. n_r, L, m - сферические квантовые числа водородоподобного атома с зарядом $Z_j^{St}(0,E,Z^-)$. n_r - радиальное, L - азимутальное, m - магнитное квантовые числа соответственно.

Главное квантовое число этого атома равно

$$N=n_r+L+1=k+q+|m|+1. \qquad /3.2/$$

При всех R, Z^-, j имеем

$$E=E_j(R,Z_j^{St}(R,E,Z^-),Z^-), \qquad /3.3а/$$

$$\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)=\lambda_j(R,Z_j^{St}(R,E,Z^-),Z^-). \qquad /3.3б/$$

Представим $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$ при $R\to 0$ в виде

$$Z_j^{St}(R,E,Z^-)=Z_j^{(0)}+Z_j^{(2)}R^2+O(R^3). \qquad /3.4/$$

Используя /3.4/ и асимптотическое выражение для $E_j(R,Z^+,Z^-)$ при $R\to 0$ /2,11/, приравняем в равенстве /3.3а/ члены с одинаковыми степенями R. При $E=E_0=\text{const}$ получаем

$$Z_j^{St}(R,E_0,Z^-)\underset{R\to 0}{=}N\sqrt{-2E_0}\left(1-\frac{2E_0N^2+(Z^-)^2}{16N}A_{Lm}R^2\right)+O(R^3). \qquad /3.5/$$

Здесь

$$A_{00}=\frac{8}{3};\quad A_{Lm}=\frac{8}{(4L^2-1)(2L+3)}\left(\frac{3m^2}{L(L+1)}-1\right),\quad L\neq 0.$$

В случае $E=E_{j_0}(R,Z^+,Z^-)$, где $j_0=(N_0,L_0,m_0)$, аналогичным образом находим

$$Z_j^{St}(R,E_{j_0},Z^-)\underset{R\to 0}{=}\frac{NZ^+}{N_0}+\left(\frac{N^2(Z^+)^2}{N_0^2}-(Z^-)^2\right)\frac{A_{Lm}R^2Z^+}{16N_0}-\frac{(Z^+)^2-(Z^-)^2}{16N_0^2}NA_{L_0m_0}R^2Z^+ +O(R^3). \qquad /3.6/$$

Используя /3.3б/ и соответствующую асимптотику $\lambda_j(R,Z^+,Z^-)$ при $R\to 0$ /12/, получаем

$$\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)\underset{R\to 0}{=}L(L+1)-\frac{R^2E(L(L+1)+m^2-1)}{(2L+3)(2L-1)}+\frac{(2L+1)(Z^-)^2R^2}{16}A_{Lm}+O(R^4). \qquad /3.7/$$

Эта формула выполняется как в случае $E=E_0=\text{const}$, так и для $E=E_{j_0}(R,Z^+,Z^-)$.

§4. АСИМПТОТИКА ПРИ $R\to\infty$

Перейдем в /1.1а/ к переменной $\nu=(\xi-1)R$, а в /1.1б/ - к переменной $\mu=(1+\eta)R$ /или к $\mu=(1-\eta)R$ /. При $R\to\infty$ полученные уравнения переходят в уравнения для волновых функций водородоподобных атомов с зарядами $Z_1=(Z_j^{St}(\infty,E,Z^-)-Z^-)/2$ /или $Z_2=(Z_j^{St}(\infty,E,Z^-)+Z^-)/2$/ в параболической системе координат. Собственные значения $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$ при этом образуют две серии: eZ_1-серию, когда $Z_j^{St}(\infty,E,Z^-)=n\sqrt{-2E_\infty}+Z^-$, и eZ_2-серию, когда $Z_j^{St}(\infty,E,Z^-)=n'\sqrt{-2E_\infty}-Z^-$. Здесь: $n=n_1+n_2+m+1$, $n'=n'_1+n'_2+m+1$; n_1, n_2, m и n'_1, n'_2, m - наборы параболических квантовых чисел водородоподобных атомов с зарядами Z_1 и Z_2 соответственно; $m=|m|$.

$$E_\infty=\begin{cases}E_0, & \text{если } E=E_0=\text{const},\\ E_{j_0}(\infty,Z^+,Z^-), & \text{если } E=E_{j_0}(R,Z^+,Z^-).\end{cases}$$

Приравнивая число нулей функций $\Pi_j^{St}(\xi;R,E,Z^-)$, $\Xi_j^{St}(\eta;R,E,Z^-)$ при $R\to 0$ и $R\to\infty$ и повторяя анализ работы /2/, получаем, что выполняющиеся для шредингеровских решений задачи /1.1/ формулы перехода от сферических квантовых чисел N, L, m к параболическим n_1, n_2, m /или n'_1, n'_2, m / остаются справедливыми и в случае штурмовских решений этой задачи, если в названных формулах произвести замену:

$n/Z_1 \to 1/\sqrt{-2E_\infty}$, – для eZ_1- серии,

$n'/Z_2 \to 1/\sqrt{-2E_\infty}$ – для eZ_2- серии.

Таким образом, для eZ_1-серии имеем:

$$L = \begin{cases} 2n_2 + m + Z^-/(-2E_\infty)^{1/2}, & \text{если } Z^-/(-2E_\infty)^{1/2} = \text{целому числу}, \\ n_2 + m + 1 + \mathrm{Ent}(n_2 + Z^-/(-2E_\infty)^{1/2}), & \text{если } Z^-/(-2E_\infty)^{1/2} \neq \text{целому числу}, \end{cases} \qquad /4.1/$$

$N = n_1 + L + 1, \quad n = n_1 + n_2 + m + 1.$

Для eZ_2-серии:

$$L = \begin{cases} n_2' + m, & \text{если } n_2' < Z^-/(-2E_\infty)^{1/2}, \\ n_2' + m + 1 + \mathrm{Ent}(n_2' - Z^-/(-2E_\infty)^{1/2}), & \text{если } n_2' \geq Z^-/(-2E_\infty)^{1/2}. \end{cases} \qquad /4.2/$$

$N = n_1' + L + 1, \quad n' = n_1' + n_2' + m + 1.$

Если $Z^- = 0$, формулы /4.1/ и /4.2/ совпадают с соответствующими формулами для шредингеровских решений задачи /1.1/, отвечающих eZ_1 и eZ_2 термам. При этом /4.1/ соответствует четным угловым функциям $\Xi_j^{St}(\eta; R, E, Z^-)$, а /4.2/ – нечетным.

Представим $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$ при $R \to \infty$ в виде

$$Z_j^{St}(R,E,Z^-) = z_j^{(0)} + z_j^{(1)}/R + z_j^{(2)}/R^2 + O(1/R^3). \qquad /4.3/$$

Подставим это выражение и асимптотическое значение $E_j(R,Z^+,Z^-)$ при $R \to \infty$ [3,4] в /3.3а/ и приравняем члены с равными степенями R. При $E = E_0 = \mathrm{const}$ получаем

$$Z_j^{St}(R,E_0,Z^-) \underset{R\to\infty}{=} 2n(-2E_0)^{1/2} \pm Z^- - \frac{2n^2}{R} \mp \frac{2nZ^-}{R(-2E_0)^{1/2}} - \qquad /4.4/$$

$$- \frac{n}{R^2(-2E_0)^{3/2}}[(Z^-)^2 + 2E_0(3n\Delta + n^2) \mp 3\Delta Z^-(-2E_0)^{1/2}] + O(1/R^3),$$

где $\Delta = n_1 - n_2$.

В случае $E = E_{j_0}(R,Z^+,Z^-)$, $E_{j_0}(\infty,Z^+,Z^-) = -(Z^+ - Z^-)^2/(8n_0^2)$, $n_0 = n_1^\circ + n_2^\circ + m^\circ + 1$, аналогичным образом находим

$$Z_j^{St}(R, E_{j_0}, Z^-) \underset{R\to\infty}{=} \frac{2n}{n_0} Z_1 \pm Z^- + \frac{2nn_0}{R}\left(\frac{Z_2}{Z_1} \mp \frac{Z^-}{Z_1} - \frac{n}{n_0}\right) +$$

$$+ \frac{2nn_0}{Z_1R^2}\left[\frac{3}{2}\left(n\Delta - \frac{Z_2}{Z_1}n_0\Delta_0\right) \pm \frac{3}{2}\Delta n_0\frac{Z^-}{Z_1} + \frac{n^2}{2} - \frac{n_0^2}{2}\left(\frac{Z_2 \mp Z^-}{Z_1}\right)^2\right]. \qquad /4.5/$$

Здесь $Z_1 = (Z^+ - Z^-)/2$, $Z_2 = (Z^+ + Z^-)/2$, $\Delta_0 = n_1^\circ - n_2^\circ$.

Если $E_{j_0}(\infty, Z^+, Z^-) = -(Z^+ + Z^-)/(8n_0'^2)$, где $n_0' = n_1^{\circ\prime} + n_2^{\circ\prime} + m^{\circ\prime} + 1$, то в /4.5/ следует произвести замену: $n_0 \to n_0'$, $n_1^\circ \to n_1^{\circ\prime}$, $n_2^\circ \to n_2^{\circ\prime}$, $m^\circ \to m^{\circ\prime}$, $\Delta_0 \to \Delta_0' = n_1^{\circ\prime} - n_2^{\circ\prime}$ и поменять местами Z_1 и Z_2.

С учетом /3.3б/ и асимптотического выражения для $\lambda_j(R,Z^+,Z^-)$ при $R \to \infty$ [3,4] получаем

$$\lambda_j^{St}(R,E,Z^-) \underset{R\to\infty}{=} 2p(s+\beta) - \left(s\beta + \frac{1}{2}(s^2 + 1 - m^2)\right) - \frac{1}{8p}\left(s(s^2 + 1 - m^2) +\right.$$

$$\left. + (3s^2 + 1 - m^2)\beta + 2s\beta^2\right) + \frac{1}{64p^2}\left(-5s^4 - 10s^2 + 6s^2m^2 - (1-m^2)^2 - \right. \qquad /4.6/$$

$$\left. - (20s^2 + 20 - 12m^2)s\beta - (24s^2 + 8(1-m^2))\beta^2 - 8s\beta^3\right) + O(1/p^3),$$

где $s = 2n_2 + m + 1$, $\beta = \pm Z^-/(-2E)^{1/2}$, $p = (R(-2E)^{1/2})/2$, $E = E_0 = \mathrm{const}$ или $E = E_{j_0}(R, Z^+, Z^-)$.

Верхний знак в формулах /4.4/–/4.6/ справедлив для eZ_1-серии, нижний – для eZ_2-серии. В последнем случае в этих формулах нужно сделать замену: $n \to n'$, $n_1 \to n_1'$, $n_2 \to n_2'$, $\Delta \to \Delta' = n_1' - n_2'$.

§5. АЛГОРИТМ ВЫЧИСЛЕНИЙ

При вычислении штурмовских решений задачи двух центров используем для функций $\Pi_j^{St}(\xi; R, E, Z^-)$ разложение [13]

$$\Pi_j^{St}(\xi; R, E, Z^-) = (\xi^2 - 1)^{\frac{m}{2}}\left(\frac{\xi+1}{2}\right)^{\sigma} e^{-p(\xi-1)} \sum_{\rho=0}^{\infty} A_\rho\left(\frac{\xi-1}{\xi+1}\right)^{\rho}, \qquad /5.1/$$

где

$$\sigma = \frac{RZ_j^{St}}{2p} - m - 1, \quad p = \frac{R}{2}\sqrt{-2E}, \quad Z_j^{St} = Z_j^{St}(R,E,Z^-).$$

Коэффициенты A_ρ удовлетворяют рекуррентным соотношениям

$$\alpha_\rho A_{\rho+1} + \beta_\rho A_\rho + \gamma_\rho A_{\rho-1} = 0, \qquad A_{-1} = 0, \; A_0 = 1, \; \rho = 1,2\ldots$$

$$\alpha_\rho = (\rho+1)(\rho+m+1), \quad \beta_\rho = 2\rho(\rho + 2p - \sigma) - 2p\sigma - \lambda_j^{St} - (m+1)(m+\sigma), \qquad /5.2/$$

$$\gamma_\rho = (\rho - 1 - \sigma)(\rho - m - 1 - \sigma); \quad \lambda_j^{St} = \lambda_j^{St}(R,E,Z^-).$$

Для функций $\Xi_j^{St}(\eta;R,E,Z^-)$ при $Z^-=0$ используем разложение[4,10]

$$\Xi_j^{St}(\eta;R,E,Z^-) = \sum_{\ell=0}^{\infty} B_\ell P^m_{2\ell+m+\delta}(\eta), \qquad /5.3/$$

$$\delta = \begin{cases} 0, \text{ если } L-m=2n; \\ 1, \text{ если } L-m=2n+1; \quad n=0,1,2... \end{cases}$$

а при $Z^-\neq 0$ – разложения[14]

$$\Xi_j^{St}(\eta;R,E,Z^-) = \begin{cases} e^{-p(1+\eta)} \sum\limits_{\ell=0}^{\infty} C_\ell P^m_{\ell+m}(\eta), & -1 \le \eta \le 0, \\ e^{-p(1-\eta)} \sum\limits_{\ell=0}^{\infty} \tilde{C}_\ell P^m_{\ell+m}(\eta), & 0 \le \eta \le +1. \end{cases} \qquad /5.4/$$

Здесь $P_\ell^m(\eta)$ – присоединенные полиномы Лежандра. Коэффициенты B_ℓ, C_ℓ, $\tilde{C}_\ell$ удовлетворяют трехчленным рекуррентным соотношениям[4,10,14].

В случае, когда энергия E равна какому-либо терму $E_{j_0}(R,Z^+,Z^-)$ задачи двух центров, вычисляем сначала с помощью алгоритма[8] собственные значения $E_{j_0}(R,Z^+,Z^-)$, $\lambda_{j_0}(R,Z^+,Z^-)$ в обычной /шредингеровской/ постановке этой задачи.

Затем, если $L=L_0$, $m=m_0$ и, следовательно, $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$ совпадает с найденным значением $\lambda_{j_0}(R,Z^+,Z^-)$; находим $Z_j^{St}(R,E_{j_0},Z^-)$. Для этого методом, аналогичным методу линеаризации[15], минимизируем абсолютное значение k раз обернутой цепной дроби, соответствующей разложению /5.1/.

Вводим величину

$$N_{k+1} = -\alpha_k A_{k+1}/A_k, \quad k=N-L-1. \qquad /5.5/$$

Используя соотношения /5.2/, получаем, что N_{k+1} можно представить в виде бесконечной цепной дроби:

$$N_{k+1} = \frac{\left(\frac{\alpha_k\gamma_{k+1}}{\delta_{k+1}}\right)}{\left(\frac{\beta_{k+1}}{\delta_{k+1}}\right)-} \; \frac{\left(\frac{\alpha_{k+1}\gamma_{k+2}}{\delta_{k+1}\delta_{k+2}}\right)}{\left(\frac{\beta_{k+2}}{\delta_{k+2}}\right)-} \; \frac{\left(\frac{\alpha_{k+2}\gamma_{k+3}}{\delta_{k+2}\delta_{k+3}}\right)}{\left(\frac{\beta_{k+3}}{\delta_{k+3}}\right)-\ldots} \qquad /5.6/$$

Множитель $\delta_k=(N+k)(N+k+1)$ не меняет величину N_{k+1} и вводится здесь для избежания больших промежуточных чисел.

Из /5.2/ следует, что N_{k+1} равна также конечной дроби

$$N_{k+1} = -b_0 = \beta_k - \frac{\gamma_k\alpha_{k-1}}{\beta_{k-1} - \frac{\gamma_{k-1}\alpha_{k-2}}{\beta_{k-2} - \ldots - \frac{\gamma_2\alpha_1}{\beta_1 - \frac{\gamma_1\alpha_0}{\beta_0}}}}. \qquad /5.7/$$

Приравнивая /5.6/ и /5.7/, получаем

$$U_1 = b_0 + \frac{a_1}{b_1+}\,\frac{a_2}{b_2+}\,\frac{a_3}{b_3+\ldots} = 0, \qquad /5.8/$$

где

$$a_1 = \frac{\alpha_k\gamma_{k+1}}{\delta_{k+1}}, \quad a_n = -\frac{\alpha_{k+n-1}\gamma_{k+n}}{\delta_{k+n-1}\delta_{k+n}}, \quad b_1 = \frac{\beta_{k+1}}{\delta_{k+1}}, \quad b = \frac{\beta_{k+n}}{\delta_{k+n}}, \quad n=2,3...$$

Так как коэффициенты A_ℓ соответствуют минимальному, сходящемуся при $\ell\to\infty$ решению конечно-разностного уравнения /5.2/, дробь /5.8/ сходится[13].

Представим эту дробь в точках $Z_j^{St}=Z_j^i(R)=Z_j^{i-1}(R)+\Delta Z_j^i$, где $i=1,2,\ldots$, в виде

$$U_1(Z_j^i) = U_1(Z_j^{i-1}) + \left(\frac{\partial U_1}{\partial Z_j^{St}}\right)_{Z_j^{St}=Z_j^{i-1}} \cdot \Delta Z_j^i = 0. \qquad /5.9/$$

При каждом i приращение ΔZ_j^i равно

$$\Delta Z_j^i = -U_1(Z_j^{i-1}) / \left(\frac{\partial U_1}{\partial Z_j^{St}}\right)_{Z_j^{St}=Z_j^{i-1}}. \qquad /5.10/$$

Вычисляем последовательно при $i=1,2\ldots$ величины U_1, $\partial U_1/\partial Z_j^{St}$, $\partial U_1/\partial\lambda_j^{St}$, $\partial U_1/\partial p$ в точках $Z_j^{St}=Z_j^{i-1}(R)$. Необходимые для этого начальные приближения $Z_j^0(R)$ при $R\le R_1$, R_2, где

$$R_1 < R_2 \le \sqrt{N}/Z, \quad Z=\max(Z^+,Z^-,1), \qquad /5.11/$$

полагаем равными асимптотическим значениям /3.6/.

Дробь U_1 при этом вычисляем с помощью равенства[16]

$$U_1 = \lim_{n\to\infty} \frac{\mathfrak{A}_n}{\mathfrak{B}_n}, \qquad /5.12/$$

где

$$\mathcal{A}_{-1}=1,\quad \mathcal{A}_0=b_0,\quad \mathcal{A}_n=b_n\mathcal{A}_{n-1}+a_n\mathcal{A}_{n-2},$$
$$\mathcal{B}_{-1}=0,\quad \mathcal{B}_0=1,\quad \mathcal{B}_n=b_n\mathcal{B}_{n-1}+a_n\mathcal{B}_{n-2}. \qquad /5.13/$$

а производные $\partial U_1/\partial R$, $\partial U_1/\partial p$, $\partial U_1/\partial\lambda_j^{St}$ – с помощью аналитического дифференцирования соотношений /5.12/, /5.13/. Заметим, что

$$\frac{\partial U_1}{\partial Z_j^{St}}=\left(\frac{R}{Z_j^{St}}\right)\frac{\partial U_1}{\partial R}.$$

Продолжаем процесс итерирования до тех пор, пока не будут выполняться условия

$$|U_1(Z_j^i)|\le|U_1(Z_j^{i-1})|,\qquad \left|\frac{\Delta Z_j^i}{Z_j^i}\right|\le\epsilon. \qquad /5.14/$$

Величина погрешности ϵ задана заранее.

Собственное значение $Z_j^{St}(R,E_{j_0},Z^-)$, найденное с относительной погрешностью ϵ, таким образом равно

$$Z_j^{St}(R,E_{j_0},Z^-)=Z_j^i(R).$$

Используемые в ряде приложений производные $\partial Z_j^{St}/\partial R$ находим, дифференцируя U_1 как неявную функцию от R. Имеем

$$\frac{\partial Z_j^{St}}{\partial R}=-\left(\frac{\partial U_1}{\partial R}+\frac{\partial U_1}{\partial\lambda_j^{St}}\cdot\frac{\partial\lambda_j^{St}}{\partial R}+\frac{\partial U_1}{\partial p}\cdot\frac{\partial p}{\partial R}\right)\left(\frac{\partial U_1}{\partial Z_j^{St}}\right)^{-1}. \qquad /5.15/$$

Производные $\partial\lambda_j^{St}/\partial R$, $\partial p/\partial R$ найдены предварительно с помощью алгоритма [6].

При последующих $R=R_\rho>R_{\rho-1}>R_{\rho-2}$, где $\rho=3,4,\ldots$, начальные приближения $Z_j^\circ(R_\rho)$ задаем после вычисления с необходимой точностью $Z_j^{St}(R,E_{j_0},Z^-)$, $\partial Z_j^{St}/\partial R$ при предыдущих значениях $R=R_{\rho-1}, R_{\rho-2}$. Используя их, имеем

$$Z_j^\circ(R_\rho)=Z_j^{St}(R_{\rho-1},E_{j_0},Z^-)+\left(\frac{\partial Z_j^{St}}{\partial R}\right)_{R=R_{\rho-1}}\cdot(R_\rho-R_{\rho-1})+$$
$$+\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial Z_j^{St}}{\partial R}\right)_{R=R_{\rho-1}}-\left(\frac{\partial Z_j^{St}}{\partial R}\right)_{R=R_{\rho-2}}\right]\frac{(R_\rho-R_{\rho-1})^2}{(R_{\rho-1}-R_{\rho-2})}. \qquad /5.16/$$

Если $R\ge R_\infty=10N/Z$, в качестве $Z_j^\circ(R)$ применяем асимптотическое значение /4.5/.

Далее процесс итерирования при всех $R>R_2$ продолжается так же, как и при $R\le R_1$, R_2, пока не будут выполнены условия /5.14/.

Если энергия E равна константе E_0 или какому-либо найденному предварительно терму $E_{j_0}(R,Z^+,Z^-)$ задачи двух центров, но при этом $m\ne m_0$ или $L\ne L_0$, или одновременно $m\ne m_0$, $L\ne L_0$, то сначала из углового уравнения /1.1б/ вычисляем собственные значения $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$ и производные $\partial\lambda_j^{St}/\partial R$. Для этого методом, аналогичным изложенному выше, минимизируем абсолютное значение q раз обернутой цепной дроби U_2, соответствующей разложению /5.3/, если $Z^-=0$, или /5.4/, если $Z^-\ne 0$.

В области $R\le R_1$, R_2 в качестве начального приближения для $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$ применяем асимптотику /3.7/, а при $R=R_\rho>R_{\rho-1}>R_{\rho-2}$, где $\rho=3,4,\ldots$, используем квадратичную интерполяцию типа /5.16/. В случае $R\ge R_\infty$ пользуемся асимптотикой /4.6/.

В остальном вычисление $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$ и $\partial\lambda_j^{St}/\partial R$ полностью подобно вычислению в [17] константы разделения полисфероидальных периодических функций и ее производной.

Далее при найденных $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$, $\partial\lambda_j^{St}/\partial R$ из радиального уравнения /1.1а/ находим $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$, $\partial Z_j^{St}/\partial R$ представленным выше способом. Если $E=E_0=\mathrm{const}$, в качестве начального приближения $Z_j^\circ(R)$ при $R\le R_1$, R_2 используем асимптотику /3.5/, а если $E=E_{j_0}(R,Z^+,Z^-)$, - асимптотику /3.6/. При $R=R_\rho>R_{\rho-1}>R_{\rho-2}$, где $\rho=3,4,$., для вычисления $Z_j^\circ(R_\rho)$ применяем формулу /5.16/, а при $R\ge R_\infty$ - формулы /4.4/ или /4.5/.

Собственные функции $\Pi_j^{St}(\xi;R,E,Z^-)$, $\Xi_j^{St}(\eta;R,E,Z^-)$ вычисляем, суммируя с необходимой точностью ряды /5.1/, /5.3/, /5.4/. Коэффициенты разложений в этих рядах находим с помощью способа, применяемого в [17] для нахождения соответствующих коэффициентов разложений в теории полисфероидальных периодических функций.

§6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изложенный алгоритм реализован в виде программы на языке фортран (CDC-6500). Он позволяет вычислять штурмовские решения задачи двух центров с относительной погрешностью $\epsilon\sim10^{-12}\div10^{-14}$ при сравнительно малых затратах машинного времени. Практически время вычисления пары штурмовских собственных значений $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$, $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$ с помощью этого алгоритма примерно равно времени вычисления с помощью алгоритма [6] пары шредингеровских собственных значений $E_j(R,Z^+,Z^-)$, $\lambda_j(R,Z^+,Z^-)$.

Как показывает опыт вычислений, значения $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$, $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$, полученные по асимптотическим формулам /3.5/-/3.7/ при $R\to0$, совпадают с соответствующими значениями, полученными при $\epsilon=10^{-12}$ на ЭВМ, в случае $N,L\le5$, $RZ\sim0,01$ - с точностью до 0,001%, а в случае $N,L\le5$, $RZ\sim0,1$ - с точностью до 1%.

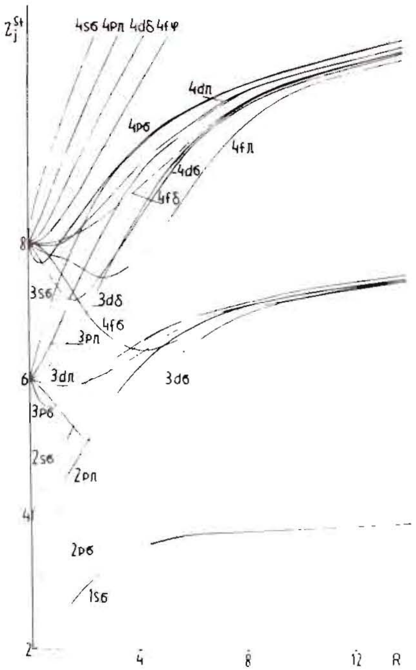

Рис.1

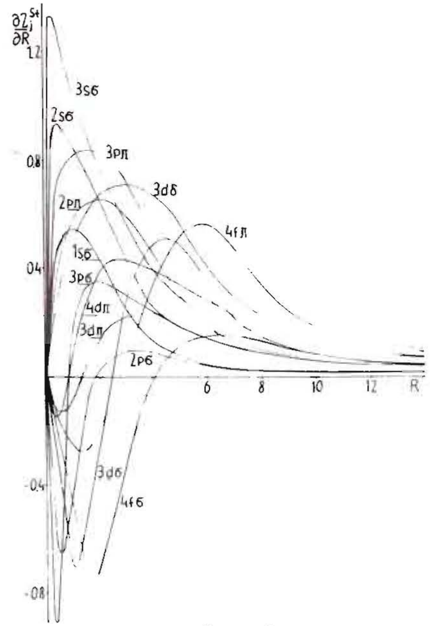

Рис.2

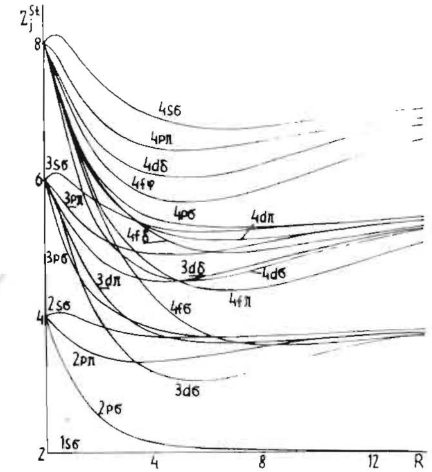

Рис.3

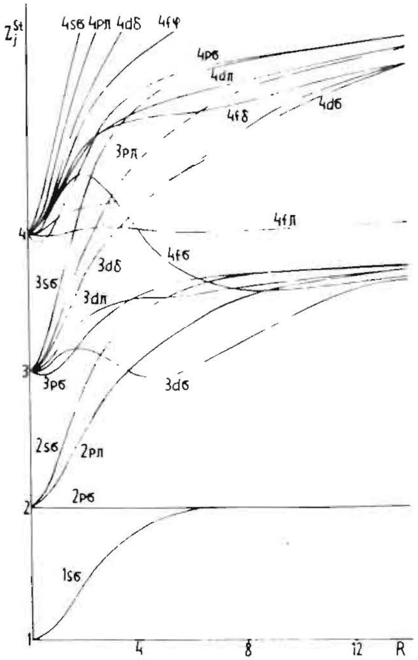

Рис.4

Асимптотические формулы /4.4/-/4.6/ при $R \to \infty$ дают правильные значения $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$, $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$ для $N,L \le 5$, $RZ \sim 7 \div 10$ с точностью до 1%, а для $N,L \le 5$, $RZ \sim 15 \div 20$ - с точностью до 0,1÷0,01%.

Вычисленные с помощью квадратичной интерполяции /5.16/ начальные приближения $Z_j^0(R)$ отличаются от точных значений искомой величины $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$ при шаге $\Delta R = R_\ell - R_{\ell-1} \le 0{,}1/Z$ на доли процента. Аналогично ведут себя вычисленные подобным образом начальные приближения для $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$. Такой выбор начальных приближений обеспечивает устойчивость используемого итерационного процесса во всей области $0<R<\infty$ и предохраняет от нахождения ложных минимумов и перескоков на соседние близко расположенные кривые.

На рис.1-10 представлены вычисленные с помощью развитого алгоритма $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$, $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$ и их производные $\partial Z_j^{St}/\partial R$, $\partial \lambda_j^{St}/\partial R$ при различных значениях j, E, Z^-. Кривые на рис.1-7 классифицируются значениями NLm, а на рис.8-10 - значениями Lm. При этом в соответствии с символикой, принятой в квантовой механике, состояния с $L = 0,1,2,3$ обозначаются как s, p, d, f, а состояния с $m = 0,1,2,3$ - как σ, π, δ, ϕ соответственно.

Приведенные на рис.1,2 $Z_j^{St}(R, E, Z^-)$, $\partial Z_j^{St}/\partial R$ соответствуют случаю $E = -2$, $Z^- = 0$. Как видим, общее поведение этих кривых при изменении R напоминает поведение кривых $E_j(R,2,0)$, $\partial E_j(R,2,0)/\partial R$ при изменении R /3-6/. При этом $Z_j^{St}(R,-2,0)$ с одинаковыми значениями главного квантового числа N, подобно термам с таким же главным квантовым числом, сближаются при $R \to 0$. $Z_j^{St}(R,2,0)$ /а также их производные $\partial Z_j^{St}(R,2,0)/\partial R$/ с равными значениями параболических квантовых чисел n и n′, как и термы с такими же квантовыми числами /а также их производные/, сближаются при $R \to \infty$. Однако, в отличие от термов, стремящихся к нулю с ростом N, собственные значения $Z_j^{St}(R,E,Z^-)$ в соответствии с теорией систем Штурма-Лиувилля не ограничены при $N \to \infty$.

Аналогично ведут себя и представленные на рис.3,4 собственные значения $Z_j^{St}(R,E,0)$, соответствующие энергиям $E = E_{1s\sigma}(R,2,0)$ /рис.3/ и $E = E_{2p\sigma}(R,2,0)$ /рис.4/.

Собственные значения $Z_j^{St}(R,E,1)$ для случая $E = -2$ приведены на рис.5, для $E = E_{1s\sigma}(R,3,1)$ - на рис.6, для $E = E_{2p\sigma}(R,3,1)$ - на рис.7. В отличие от представленных выше, кривые на этих рисунках, соответствующие равным значениям параболических квантовых чисел n и n′ и относящиеся к различным сериям, не сближаются при больших R, а в согласии с асимптотиками /4.4/, /4.5/ в пределе $R \to \infty$ отличаются на ± 2.

Константы разделения $\lambda_j^{St}(R,E,0)$ и их производные $\partial \lambda_j^{St}(R,E,0)/\partial R$ для случая $E = E_{1s\sigma}(R,2,0)$ приведены на рис.8,9. На рис.10 представлены собственные значения $\lambda_j^{St}(R,-2,1)$. Общее поведение этих кривых при изменении R подобно поведению шредингеровских кривых $\lambda_j(R,Z^+,Z^-)$ и их производных при изменении R, а в случае $E = E_{1s\sigma}(R,2,0)$ значения $\lambda_{s\sigma}^{St}(R,E,0)$ и $\partial \lambda_{s\sigma}^{St}(R,E,0)/\partial R$ совпадают

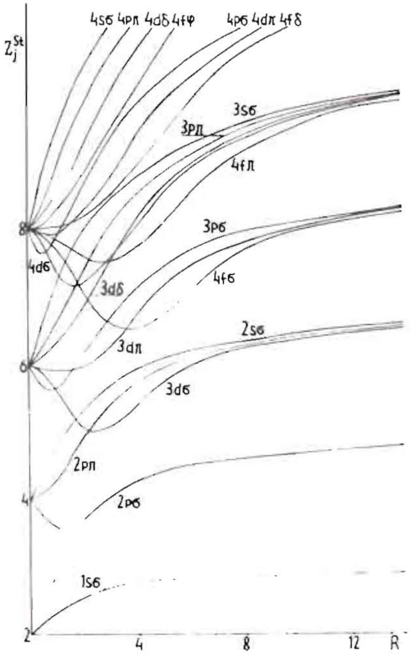

Рис.5

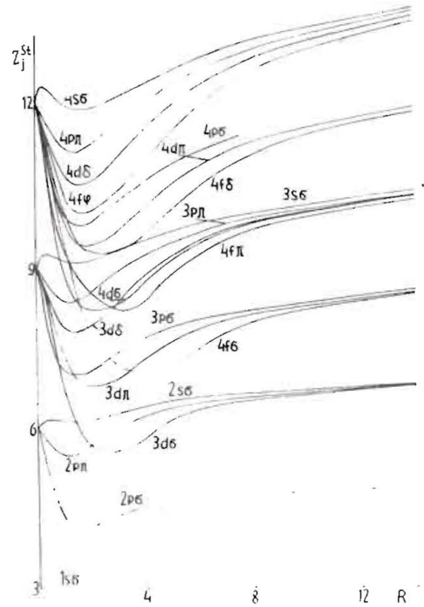

Рис.6

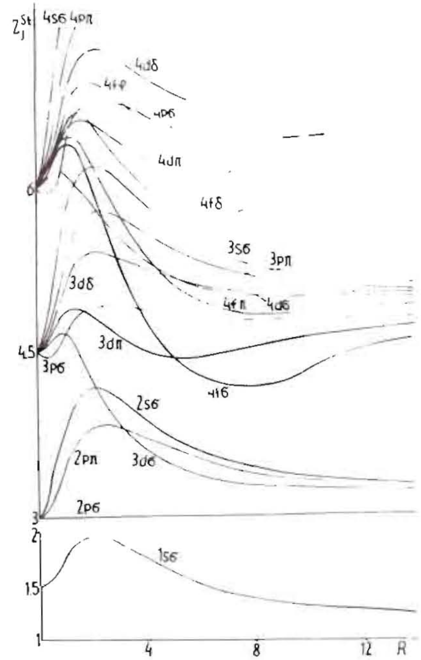

Рис.7

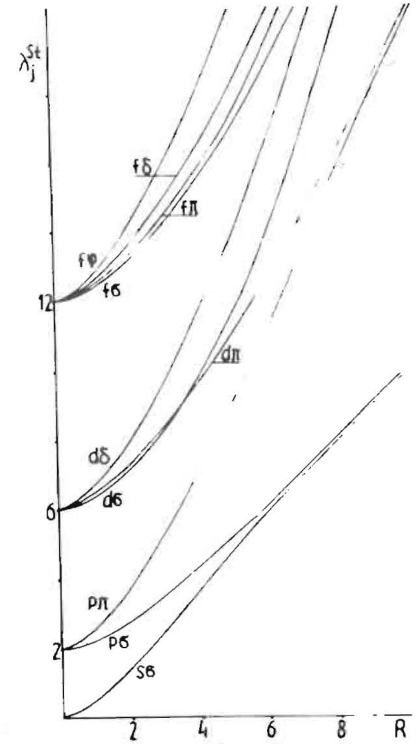

Рис.8

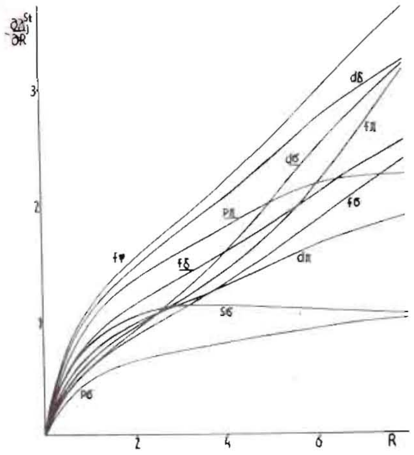

Рис.9

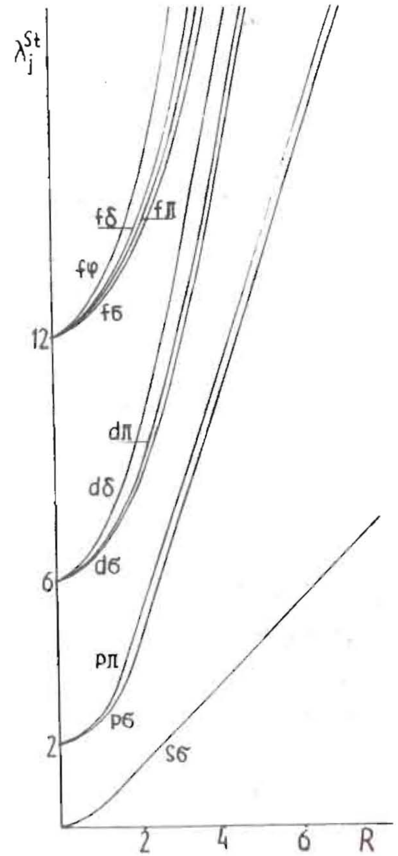

Рис.10

с $\lambda_{1s\sigma}(R,2,0)$ и $\partial\lambda_{1s\sigma}(R,2,0)/\partial R$ соответственно /3–6/. Но, в отличие от шредингеровских, штурмовские значения $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$ зависят только от двух квантовых чисел L, m и не зависят от главного квантового числа N. Это вырождение связано со специфическими групповыми свойствами штурмовских решений задачи /1.1/ и, в частности, с тем, что оператор $\hat{\lambda}$ в группе $\mathcal{P}(3)\times\mathcal{P}(2.1)$, диагональный на системе штурмовских решений названной задачи и имеющий собственные значения $\lambda_j^{St}(R,E,Z^-)$, состоит из генераторов одной только инвариантной подгруппы $\mathcal{P}(3)$ /18/. В отличие от него, оператор $\hat{\lambda}$ в той же группе, диагональный на системе шредингеровских решений этой задачи и имеющий собственные значения $\lambda_j(R,Z^+,Z^-)$, состоит из генераторов обеих подгрупп $\mathcal{P}(3)$ и $\mathcal{P}(2.1)$ /19/.

Автор благодарит Я.А.Смородинского, а также Н.С.Яковлеву и А.И.Шерстюка за обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. "Наука", М., 1974.
2. Герштейн С.С., Кривченков В.Д. ЖЭТФ, 1961, 40, с.1491.
3. Power J.D. Phil.Trans.Roy.Soc. London, 1973, A274, p.663.
4. Комаров И.В., Пономарев Л.И., Славянов С.Ю. Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. "Наука", М., 1976.
5. Madsen M.M., Peek J.M. Atomic Data, 1971, 2, p.171.
6. Трускова Н.Ф. ОИЯИ, Р11-10207, Дубна, 1976.
7. Шерстюк А.И. Оптика и спектроскопия, 1975, 38, с.1040; Шерстюк А.И., Яковлева Н.С. Оптика и спектроскопия, 1976, 40, с.977; 1977, 43, с.843; 1978, 45, с.42.
8. Фок В.А. Начала квантовой механики. "Наука", М., 1976.
9. Шерстюк А.И., Яковлева Н.С. ЖВМ и МФ, 1981, 21, с.113.
10. Flammer C. Spheroidal Wave Functions. Stanf.Univ.Press, 1957. Русский перевод: Фламмер К. Таблицы волновых сфероидальных функций. Изд-во ВЦ АН СССР, М., 1962 /БМТ, вып.17/.
11. Бете Г. Квантовая механика простейших систем. ОНТИ, М.-Л., 1935.
12. Abramov D.I., Slavyanov S.Yu. J.Phys., 1978, B11, p.2229.
13. Jaffe G. Zs.Phys., 1934, 87, p.535.
14. Baber W.G., Hasse H.R. Proc.Camb.Phys.Soc., 1935, 31,p.564.
15. Соколов С.Н., Силин И.Н. ОИЯИ, Д-810, Дубна, 1961.
16. Wall H.S. Continued Fractions. Pergamon Press, New York, 1948.
17. Трускова Н.Ф. ОИЯИ, Р5-81-444, Дубна, 1981.
18. Трускова Н.Ф. ОИЯИ, Р2-82-667, Дубна, 1982.
19. Трускова Н.Ф. ЯФ, 1978, 28, с.558.

Рукопись поступила в издательский отдел
6 октября 1982 года.

Трускова Н.Ф. Р5-82-723
Штурмовские решения задачи двух центров квантовой механики

Развит алгоритм вычисления на ЭВМ штурмовских решений задачи двух центров квантовой механики при различных значениях межъядерного расстояния R и при таких энергиях $E<0$, которые соответствуют или определенному терму названной задачи, или константе. Приведены формулы перехода от сферических квантовых чисел к параболическим и получены асимптотики собственных значений при $R\to 0$ и $R\to\infty$. Результаты вычислений представлены в виде графиков.

Работа выполнена в Лаборатории вычислительной техники и автоматизации ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Truskova N.F. P5-82-723
Sturm's Solutions of the Two-Center Problem in Quantum Mechanics

An algorithm for an electronic computer calculation of the Sturm solutions of the two-center problem in quantum mechanics at different values of the distance R between centers when the energy $E<0$ corresponds to the term of the problem in view or to a constant is developed. Formulae of relationship between spherical and parabolic quantum numbers and asymptotics of the eigenvalues in $R\to 0$ and $R\to\infty$ are obtained. The calculations are presented as diagrams.

The investigation has been performed at the Laboratory of Computing Techniques and Automation, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1982

Перевод О.С.Виноградовой.