СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

11 - 11218

Н.Ф.Трускова

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДИСКРЕТНОГО СПЕКТРА ЗАДАЧИ ДВУХ ЦЕНТРОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

1978

11 - 11218

Н.Ф.Трускова

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДИСКРЕТНОГО СПЕКТРА ЗАДАЧИ ДВУХ ЦЕНТРОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Трускова Н.Ф. 11 - 11218

Матричные элементы дискретного спектра задачи двух центров квантовой механики

Изложен алгоритм вычисления различных матричных элементов дискретного спектра задачи двух центров квантовой механики: дипольных и квадрупольных электрических и магнитных переходов в двухатомных молекулах; эффективных потенциалов задачи трех тел, взаимодействующих по закону Кулона; матричных элементов вращательной и радиальной связей и пр. С помощью коммутационных соотношений получены более простые выражения для некоторых матричных элементов. Все необходимые интегрирования выполняются аналитически. Для интегралов по ξ найдены рекуррентные соотношения. Представленный способ вычисления матричных элементов при реализации на ЭВМ требует сравнительно небольшое количество счётного времени.

Работа выполнена в Лаборатории вычислительной техники и автоматизации ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1978

Truskova N.F. 11 - 11218

Matrix Elements of Discrete Spectrum of the Two-Centre Problem in Quantum Mechanics

An algorithms for the calculation of different matrix elements of discrete spectrum of the two-centre problem in quantum mechanics is described: dipole, quadrupole electric and magnetic transitions in diatomic molecules; effective potentials of the Coulomb three-body problem; the rotational coupling matrix elements; the radial coupling matrix elements etc. Using commutation relations more simple expressions for some matrix elements have been obtained. All the necessary integrations are performed analytically. Recurrent relations have been found for integrals by ξ. The calculation method presented requires comparatively little computing time.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1978

ВВЕДЕНИЕ

В работе изложен алгоритм вычисления с необходимой точностью различных матричных элементов дискретного спектра задачи двух центров квантовой механики.

Знание матричных элементов электрических и магнитных дипольных и квадрупольных переходов в двухатомных молекулах в настоящее время интересно не только с точки зрения спектроскопии таких молекул, но также в связи с проводящимися в последние годы экспериментами по рассеянию тяжелых ионов и, в частности, в связи с наблюдаемым в этих экспериментах квазимолекулярным γ-излучением /1,2/. Существование в квазимолекулах вращательной связи между уровнями с различными магнитными квантовыми числами /3-5/ приводит к необходимости рассматривать матричные элементы углового момента $\langle\vec{L}\rangle$, которые по аналогии с матричными элементами в атомной физике можно называть матричными элементами дипольных магнитных переходов. Величины $\langle x_i L_j\rangle$, также возникающие при рассмотрении вращения квазимолекул, являются, по существу, матричными элементами магнитных квадрупольных переходов. Величины $\langle\vec{r}\rangle$ /или $\langle\vec{p}\rangle \equiv -i\langle\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\rangle$ / представляют собой матричные элементы электрических дипольных переходов, а величины $\langle x_i x_j - r^2\rangle$ - матричные элементы электрических квадрупольных переходов.

Алгоритм, реализованный в виде программы на языке ФОРТРАН /CDC-6500/, позволяет вычислить кроме названных также матричные элементы эффективных потенциалов, возникающие при решении квантовомеханической задачи трех тел, взаимодействующих по закону Кулона.

При малых скоростях движения ядер в адиабатическом представлении задачи трех тел необходимо вычислять матричные элементы $H_{ij}^{(+)}, H_{ij}^{(-)}, \hat{K}_{ij}^{(+)}, \hat{K}_{ij}^{(-)}, Q_{ij}^{(+)}, Q_{ij}^{(-)}, K_{ij}^{*}, V_{ij}$ /в обозначениях работы [6]/. Знание этих величин позволяет решить ряд существенных физических проблем в атомной и μ-мезоатомной физике [7,8].

При увеличении скорости движения ядер адиабатическое приближение становится неприменимым. Однако если эта скорость все еще мала по сравнению со скоростью света и для рассмотрения движения ядер можно использовать классические траектории, решение кулоновской задачи трех тел в этом случае приводит к необходимости вычисления матричных элементов вращательной и радиальной связей [3-5].

Изложенный в работе алгоритм позволяет вычислить все названные выше матричные элементы. С помощью коммутационных соотношений выражения для некоторых из них упрощаются. Все интегрирования выполняются аналитически и сводятся к вычислению неполной гамма-функции и ее первой и второй производных, которые вычисляются в программе с помощью непрерывных цепных дробей с точностью до 10^{-12}.

По сравнению с методом, использующим численное дифференцирование волновых функций [9], а также с методом, описанным в работе [6], представленный здесь способ вычисления матричных элементов требует при реализации на ЭВМ, по меньшей мере, на порядок меньшее счетное время.

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СФЕРОИДАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ

Запись $\langle A \rangle$, или $\langle i|A|j \rangle$, означает интеграл $\int\limits_{\Omega} d\Omega\, \Psi_i^* A \Psi_j$, где A - некоторый оператор, Ψ_i, Ψ_j - собственные функции уравнения Шредингера с двухцентровым потенциалом соответственно для i,j состояний [10-13]:

$$\left(\frac{\Delta}{2} + \frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2} + E_j\right)\Psi_j = 0, \qquad /1/$$

E_j - энергия электрона; Z_1, Z_2 - заряды ядер; r_1, r_2 - расстояние электрона от ядер Z_1 и Z_2. Система единиц $\hbar = m_e = e = 1$.

Функции Ψ_j нормированы условием

$$\int\limits_{\Omega} d\Omega\, \Psi_i^* \Psi_j = \delta_{ij}. \qquad /2/$$

В сфероидальной системе координат

$$x = \frac{R}{2}\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\cos\alpha;$$

$$y = \frac{R}{2}\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\sin\alpha, \quad 1 \le \xi < \infty, -1 \le \eta \le +1, 0 \le \alpha \le 2\pi;$$

$$z = \frac{R}{2}\xi\eta \qquad /3/$$

переменные в уравнении /1/ разделяются, и решениями /1/, ограниченными в Ω, являются функции $\Psi_j = \bar{N}_j F_j(\xi)\Phi_j(\eta)e^{im\alpha} \equiv \phi_j e^{im\alpha}$, соответствующие собственным значениям $\lambda_j = \lambda^{NLm}(R)$, $E_j = E^{NLm}(R)$ [10-13]. λ_j - константа разделения; R - расстояние между ядрами; $p_j = \sqrt{\frac{-2E_j}{R}}$; $\bar{N}_j$ - нормировочный множитель; $j \equiv N, L, m$ - набор сферических квантовых чисел, соответствующий квантовым числам объединенного атома с зарядом $(Z_1 + Z_2)$; $i \equiv N', L', m'$; $\bar{N}_j = \bar{N}_j(R)$; $F_j(\xi) = F_j(\xi, R)$; $\Phi_j(\eta) = \Phi_j(\eta, R)$;

$$d\Omega = \frac{R^3}{8}(\xi^2 - \eta^2)\, d\xi\, d\eta\, d\alpha \equiv d\tau\, d\alpha.$$

Искомые матричные элементы в сфероидальной системе координат после интегрирования по α с учетом правил отбора по магнитному квантовому числу m равны:

1. **Дипольные электрические переходы**

$$\langle x\rangle = \pm i\langle y\rangle = \frac{R}{4}\int d\tau\phi_i\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\phi_j\,,\quad m-m'=\pm 1\,,$$

$$\left\langle\frac{\partial}{\partial x}\right\rangle = \pm i\left\langle\frac{\partial}{\partial y}\right\rangle = \frac{1}{R}\int d\tau\phi_i\left[\frac{\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}}{(\xi^2-\eta^2)}\left(\xi\frac{\partial}{\partial\xi}-\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right)\mp\frac{m}{\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}}\right]\phi_j\,,\quad m-m'=\pm 1\,;$$

$$\langle z\rangle = \frac{R}{2}\int d\tau\phi_i\,\xi\eta\,\phi_j\,,\quad m=m'\,;$$

$$\left\langle\frac{\partial}{\partial z}\right\rangle = \frac{2}{R}\int\frac{d\tau}{(\xi^2-\eta^2)}\phi_i\left[\xi(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}+\eta(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}\right]\phi_j\,,\quad m=m'. \qquad /4/$$

2. **Квадрупольные электрические переходы**

$$\langle r^2\rangle = \frac{R^2}{4}\int d\tau\phi_i(\xi^2+\eta^2-1)\phi_j\,,\quad m=m'\,;$$

$$\langle xy-r^2\rangle = \begin{cases} -\langle r^2\rangle\,, & m=m' \\ \pm\dfrac{R^2}{16i}\displaystyle\int d\tau\phi_i(\xi^2-1)(1-\eta^2)\phi_j\,, & m-m'=\mp 2 \end{cases}$$

$$\langle zy-r^2\rangle = \begin{cases} -\langle r^2\rangle\,, & m=m' \\ \pm\dfrac{R^2}{8i}\displaystyle\int d\tau\phi_i\,\xi\eta\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\phi_j\,, & m-m'=\mp 1 \end{cases}$$

$$\langle zx-r^2\rangle = \begin{cases} -\langle r^2\rangle\,, & m=m' \\ \dfrac{R^2}{8}\displaystyle\int d\tau\phi_i\,\xi\eta\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\phi_j\,, & m-m'=\pm 1. \end{cases} \qquad /5/$$

3. **Дипольные магнитные переходы**

$$\langle L_z\rangle = m,\quad i=j\,;$$

$$\langle L_x\rangle = \pm i\langle L_y\rangle = \tfrac{1}{2}\int d\tau\phi_i\left[\pm\frac{\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}}{(\xi^2-\eta^2)}\left(\eta\frac{\partial}{\partial\xi}-\xi\frac{\partial}{\partial\eta}\right)-\frac{m\xi\eta}{\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}}\right]\phi_j\,, \qquad /6/$$

$m-m'=\mp 1.$

4. **Квадрупольные магнитные переходы**

$$\langle xL_x\rangle = \begin{cases} -\dfrac{m}{2}\langle z\rangle\,, & m=m' \\ \dfrac{R}{8}\displaystyle\int d\tau\phi_i\left[\pm\frac{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}{(\xi^2-\eta^2)}\left(\eta\frac{\partial}{\partial\xi}-\xi\frac{\partial}{\partial\eta}\right)-m\xi\eta\right]\phi_j\,, & m-m'=\mp 2 \end{cases}$$

$$\langle yL_y\rangle = \begin{cases} \langle xL_x\rangle\,, & m=m' \\ -\langle xL_x\rangle\,, & m=m'\mp 2 \end{cases}$$

$$\langle -iyL_x\rangle = \begin{cases} \dfrac{R}{4}\displaystyle\int d\tau\phi_i\left[\frac{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}{(\xi^2-\eta^2)}\left(\eta\frac{\partial}{\partial\xi}-\xi\frac{\partial}{\partial\eta}\right)\right]\phi_j\,, & m=m' \\ -\dfrac{R}{8}\displaystyle\int d\tau\phi_i\left[\frac{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}{(\xi^2-\eta^2)}\left(\eta\frac{\partial}{\partial\xi}-\xi\frac{\partial}{\partial\eta}\right)\mp m\xi\eta\right]\phi_j\,, & m-m'=\mp 2 \end{cases}$$

$$\langle -ixL_y\rangle = \begin{cases} +\langle iyL_x\rangle, & m=m' \\ \langle -iyL_x\rangle, & m-m'=\mp 2 \end{cases}$$

$$\langle zL_x\rangle = \pm i\langle zL_y\rangle = \frac{R}{4}\int d\tau\,\phi_i\Big[\pm\frac{\xi\eta\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}}{(\xi^2-\eta^2)}\Big(\eta\frac{\partial}{\partial\xi}-\xi\frac{\partial}{\partial\eta}\Big) - \frac{m\xi^2\eta^2}{\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}}\Big]\phi_j, \quad m-m'=\mp 1,$$

$$\langle xL_z\rangle = m\langle x\rangle = \pm i\langle yL_z\rangle; \quad m-m'=\mp 1,$$

$$\langle zL_z\rangle = m\langle z\rangle; \quad m=m'. \qquad /7/$$

5. Матричные элементы вращательной и радиальной связей, соответственно:

$$D_{ij} = \langle iL_y\rangle + R(E_j-E_i)\langle f_1\phi_1 x\rangle, \quad m-m'=\mp 1,$$

$$T_{ij} = \Big\langle\frac{\partial}{\partial R}\Big\rangle + (E_i-E_j)\langle f_2\phi_2 z\rangle, \quad m=m', \qquad /8/$$

f_1, f_2 - **некоторые полиномы по** ξ; ϕ_1, ϕ_2 - **некоторые полиномы по** η.

6. Эффективные потенциалы задачи трех тел в адиабатическом представлении[6-8] **/обозначения работ**[6,14]/:

$$V_{ij} = -\frac{2}{R}\int\frac{d\tau}{(\xi^2-\eta^2)}\phi_i[(Z_1+Z_2)\xi+(Z_2-Z_1)\eta]\phi_j,$$

$$H^*_{ij} = \frac{1}{2}[E_i\delta_{ij} - V_{ij}],$$

$$H^{(+)}_{ij} = -H^*_{ij} + \frac{3}{R^2}\delta_{ij} + \frac{1}{4}(E_i+E_j)\int d\tau\,\phi_i(\xi^2+\eta^2)\phi_j + \frac{1}{R}\int\frac{d\tau}{(\xi^2-\eta^2)}\phi_i(\xi^2+\eta^2)[(Z_2+Z_1)\xi+(Z_2-Z_1)\eta]\phi_j -$$
$$-\frac{1}{R}\int\frac{d\tau}{(\xi^2-\eta^2)}\Big\{\Big[\xi(\xi^2-1)\Big(\frac{\partial\phi_i}{\partial\xi}\frac{\partial\phi_j}{\partial R}+\frac{\partial\phi_i}{\partial R}\frac{\partial\phi_j}{\partial\xi}\Big)\Big] + \eta(1-\eta^2)\Big(\frac{\partial\phi_i}{\partial\eta}\frac{\partial\phi_j}{\partial R}+\frac{\partial\phi_i}{\partial R}\frac{\partial\phi_j}{\partial\eta}\Big)\Big\} + \int d\tau\frac{\partial\phi_i}{\partial R}\frac{\partial\phi_j}{\partial R},$$

$$H^{(-)}_{ij} = -\frac{1}{2}(E_i+E_j)\int d\tau\,\phi_i\xi\eta\phi_j - \frac{2}{R}\int\frac{d\tau}{(\xi^2-\eta^2)}\phi_i\xi\eta[(Z_2+Z_1)\xi+(Z_2-Z_1)\eta]\phi_j +$$
$$+\frac{1}{R}\int\frac{d\tau}{(\xi^2-\eta^2)}\Big[\eta(\xi^2-1)\Big(\frac{\partial\phi_i}{\partial\xi}\frac{\partial\phi_j}{\partial R}+\frac{\partial\phi_i}{\partial R}\frac{\partial\phi_j}{\partial\xi}\Big) + \xi(1-\eta^2)\Big(\frac{\partial\phi_i}{\partial\eta}\frac{\partial\phi_j}{\partial R}+\frac{\partial\phi_i}{\partial R}\frac{\partial\phi_j}{\partial\eta}\Big)\Big],$$

$$Q^{(+)}_{ij} = -\frac{1}{2}\int d\tau\Big(\phi_i\frac{\partial\phi_j}{\partial R}-\phi_j\frac{\partial\phi_i}{\partial R}\Big) - \frac{R}{8}(E_i-E_j)\int d\tau\,\phi_i(\xi^2+\eta^2)\phi_j,$$

$$Q^{(\pm)}_{ii} = 0,$$

$$Q^{(-)}_{ij} = \frac{1}{4}R(E_i-E_j)\int d\tau\,\phi_i\xi\eta\phi_j \equiv \frac{(E_i-E_j)}{2}\langle z\rangle,$$

$$\hat K^{(+)}_{ij} = H^{(+)}_{ij} + \frac{\partial Q^{(+)}_{ij}}{\partial R}; \qquad \hat K^{(+)}_{ji} = H^{(+)}_{ij} - \frac{\partial Q^{(+)}_{ij}}{\partial R},$$

$$\hat K^{(-)}_{ij} = H^{(-)}_{ij} + \frac{\partial Q^{(-)}_{ij}}{\partial R}, \qquad \hat K^{(-)}_{ij} = H^{(-)}_{ij} - \frac{\partial Q^{(-)}_{ij}}{\partial R}, \qquad /9/$$

$m=m'$ **для всех матричных элементов /9/.**

При $Z_1=Z_2$ в зависимости от четности волновых функций по переменной η возникают дополнительные правила отбора. Полагая $n_\eta = L - m$,

$$\delta = \begin{cases} 1, & \text{если } n_\eta = 2n+1 \\ 0, & \text{если } n_\eta = 2n, \quad n = 0,1,2,\ldots, \end{cases}$$

получаем, что при $Z_1=Z_2$ матричные элементы не равны нулю в следующих случаях:

$\langle x\rangle, \langle y\rangle, \langle\frac{\partial}{\partial x}\rangle, \langle\frac{\partial}{\partial y}\rangle$ – при $m-m'=\pm1,\ \delta=\delta'$;

$\langle z\rangle, \langle\frac{\partial}{\partial z}\rangle$ – при $m=m',\ \delta\neq\delta'$;

$\langle r^2\rangle$ – при $m=m',\ \delta=\delta'$;

$\langle xy-r^2\rangle$ – при $m-m'=\mp2,0;\ \delta=\delta'$;

$\langle zy-r^2\rangle, \langle zx-r^2\rangle$ – при $m-m'=\mp1,\ \delta\neq\delta'$

при $m=m',\ \delta=\delta'$;

$\langle L_x\rangle, \langle L_y\rangle$ – при $m-m'=\mp1,\ \delta\neq\delta'$;

$\langle yL_y\rangle, \langle xL_x\rangle, \langle yL_x\rangle, \langle xL_y\rangle$ – при $m'=m\pm2, m'=m, \delta\neq\delta'$;

$\langle zL_x\rangle, \langle zL_y\rangle$ – при $m-m'=\pm1,\ \delta=\delta'$;

$V_{ij},\ H^{(+)}_{ij},\ H^*_{ij},\ \hat K^{(+)}_{ij},\ Q^{(+)}_{ij}$ – при $m=m',\ \delta=\delta'$;

$H^{(-)}_{ij},\ \hat K^{(-)}_{ij},\ Q^{(-)}_{ij}$ – при $m=m',\ \delta\neq\delta'$., /10/

Правила отбора для матричных элементов /4-9/ при $Z_1\neq Z_2$, а также правила отбора при $Z_1=Z_2$/10/ широко известны /3-5,6/. /За исключением, вероятно, правил отбора для электрических и магнитных квадрупольных переходов/.

Упростим теперь некоторые из выражений /9/.

Оператор энергии $\hat E = -\frac{\Delta}{2} - (\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2})$ в сфероидальных координатах имеет вид

$$\hat E = -\frac{2}{R^2(\xi^2-\eta^2)}\Big[\frac{\partial}{\partial\xi}(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\partial}{\partial\eta}(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta} - \frac{m^2(\xi^2-\eta^2)}{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\Big] - \frac{2}{R}\Big(\frac{Z_1}{\xi+\eta} + \frac{Z_2}{\xi-\eta}\Big),$$

т.е. $\hat E$ представим как $\hat E = \frac{\hat A}{R^2} + \frac{\hat B}{R}$,

где $\hat A$, $\hat B$ - операторы, не зависящие от R.

Таким образом, имеем

$$[\frac{\partial}{\partial R}, \hat E] = -\frac{2}{R}\hat E - \frac{1}{R}(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2}). \qquad /11/$$

/$\frac{\partial}{\partial R}$ - здесь означает дифференцирование по R как по параметру; $\frac{\partial\xi}{\partial R}\equiv 0$, $\frac{\partial\eta}{\partial R}\equiv 0$ /.

Заметим, что в работе /5/ этот коммутатор /см. формулу /8/ в /5/ / вычислен неверно, в результате чего знак в первом члене формулы /10/ в /5/ должен быть изменен на обратный. Аналогично:

$$[\frac{\partial^2}{\partial R^2}, \hat E] = \frac{6}{R^2}\hat E + \frac{4}{R^2}(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2}) - \frac{4\hat E}{R}\frac{\partial}{\partial R} - \frac{2}{R}(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2})\frac{\partial}{\partial R}; \qquad /12/$$

$$[z\frac{\partial}{\partial R},\hat{E}] = -\frac{2z}{R}\hat{E} - \frac{z}{R}\left(\frac{Z_1}{r_1}+\frac{Z_2}{r_2}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial}{\partial R}; \qquad /13/$$

$$[r^2\frac{\partial}{\partial R},\hat{E}] = -\frac{2}{R}r^2\hat{E} - \frac{r^2}{R}\left(\frac{Z_1}{r_1}+\frac{Z_2}{r_2}\right) + \left(3+2r\frac{\partial}{\partial r}\right)\frac{\partial}{\partial R}, \qquad /14/$$

где, как обычно:

$$z = \frac{R}{2}\xi\eta\ ; \quad r^2 = x^2+y^2+z^2 = \frac{R^2}{4}(\xi^2+\eta^2-1);$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{2}{R(\xi^2-\eta^2)}\left[\xi(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta} + \eta(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}\right].;$$

$$r\frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{(\xi^2-\eta^2)}\left[\xi(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \eta(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right];$$

$$r_1 = \frac{R}{2}(\xi+\eta)\ ; \quad r_2 = \frac{R}{2}(\xi-\eta)\ .$$

Используя /11/, получаем

$$-(E_i-E_j)\int d\tau\,\phi_i\frac{\partial}{\partial R}\phi_j + E'_j\delta_{ij} = -\frac{2}{R}E_j\delta_{ij} + \frac{V_{ij}}{R};$$

$$E'_j = \frac{\partial E_j}{\partial R}; \qquad \delta = \begin{cases} 0, & i\neq j \\ 1, & i=j \end{cases}. \qquad /15/$$

Следовательно,

$$V_{ii} = R\cdot E'_i + 2E_i\,. \qquad /16/$$

Этот результат известен в теории молекул как теорема Гельмана-Фейнмана [15]. При $i\neq j$ получаем

$$\int d\tau\,\phi_i\frac{\partial}{\partial R}\phi_j = -\frac{V_{ij}}{R(E_i-E_j)}. \qquad /17/$$

Подобным образом, используя /12-14/, имеем

$$\int d\tau\,\phi_i\frac{\partial^2}{\partial R^2}\phi_j + \int d\tau\,\phi_j\frac{\partial^2}{\partial R^2}\phi_i =$$

$$= -\frac{4(E_i+E_j)}{R^2(E_i-E_j)^2}V_{ij} - \frac{2(E'_i+E'_j)}{R(E_i-R_j)^2}V_{ij} +$$

$$+\frac{2}{R(E_i-E_j)}\int d\tau\left(\frac{Z_1}{r_1}+\frac{Z_2}{r_2}\right)\left(\phi_i\frac{\partial}{\partial R}\phi_j - \phi_j\frac{\partial}{\partial R}\phi_i\right); i\neq j;$$

$$\int d\tau\left(\phi_i\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial}{\partial R}\phi_j + \phi_j\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial}{\partial R}\phi_i\right) =$$

$$-(E_i-E_j)\int d\tau\cdot z\left(\phi_i\frac{\partial}{\partial R}\phi_j - \phi_j\frac{\partial}{\partial R}\phi_i\right) +$$

$$+[(E'_i+E'_j) + \frac{2}{R}(E_i+E_j)]\langle z\rangle + \frac{2}{R}\int d\tau\,\phi_i\, z\left(\frac{Z_1}{r_1}+\frac{Z_2}{r_2}\right)\phi_j;$$

$$\int d\tau\left(\phi_i r\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial}{\partial R}\phi_j + \phi_j r\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial}{\partial R}\phi_i\right) =$$

$$= -\frac{(E_i-E_j)}{2}\int d\tau\cdot r^2\cdot\left(\phi_i\frac{\partial}{\partial R}\phi_j - \phi_j\frac{\partial}{\partial R}\phi_i\right) +$$

$$+\frac{(E_i+E_j)}{R}\langle r^2\rangle + \frac{1}{R}\int d\tau\cdot\phi_i\cdot r^2\left(\frac{Z_1}{r_1}+\frac{Z_2}{r_2}\right)\phi_j +$$

$$+\frac{(E'_i+E'_j)}{2}\langle r^2\rangle\,. \qquad /18/$$

Дифференцируя по R выражения

$$\int d\tau\,\phi_i\phi_i\ , \quad \int d\tau\,\phi_i\frac{\partial}{\partial R}\phi_j, \quad \int d\tau\,\phi_i\frac{\partial}{\partial z}\phi_j, \quad \int d\tau\,\phi_i r\frac{\partial}{\partial r}\phi_j,$$

получаем

$$\int d\tau \frac{\partial}{\partial R}\phi_i \frac{\partial}{\partial R}\phi_j = -\frac{1}{2}\int d\tau\Big[\phi_i \frac{\partial^2}{\partial R^2}\phi_j + \phi_j \frac{\partial^2}{\partial R^2}\phi_i\Big];\ i\neq j;$$

$$\int d\tau\Big[\frac{\partial}{\partial R}\phi_i\, r\frac{\partial}{\partial r}\phi_j + r\frac{\partial}{\partial r}\phi_i \frac{\partial}{\partial R}\phi_j\Big] =$$

$$= -\int d\tau\Big[\phi_i\, r\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial}{\partial R}\phi_j + \phi_j\, r\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial}{\partial R}\phi_i\Big];\ i\neq j;$$

$$\int d\tau\Big(\frac{\partial}{\partial R}\phi_i\Big)\Big(r\frac{\partial}{\partial r}\phi_i\Big) = \frac{9}{2R} - \int d\tau\,\phi_i\, r\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial}{\partial R}\phi_i;$$

$$\int d\tau\,\phi_i \frac{\partial}{\partial R}\phi_i = -\frac{3}{2R};$$

$$\int d\tau\Big(\frac{\partial}{\partial R}\phi_i \frac{\partial}{\partial z}\phi_j + \frac{\partial}{\partial R}\phi_j \frac{\partial}{\partial z}\phi_i\Big) =$$

$$= -\int d\tau\Big(\phi_i \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial}{\partial R}\phi_j + \phi_j \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial}{\partial R}\phi_i\Big). \qquad /19/$$

Окончательно имеем

$$H_{ii}^{(-)} = -\Big(\frac{4E_i}{R} + E_i'\Big)\langle z\rangle - \frac{3}{R}\int d\tau\,\phi_i\, z\Big(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2}\Big)\phi_i;$$

$$H_{ii}^{(+)} = \int d\tau \frac{\partial}{\partial R}\phi_i \frac{\partial}{\partial R}\phi_i + \Big(\frac{4E_i}{R^2} + \frac{E_i'}{R}\Big)\langle r^2\rangle -$$

$$- \frac{3}{2R^2} + \frac{3}{R^2}\int d\tau\,\phi_i\, r^2\Big(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2}\Big)\phi_i;$$

$$Q_{ij}^{(+)} = \frac{V_{ij}}{R(E_i - E_j)} - \frac{(E_i - E_j)}{2R}\langle r^2\rangle,\ i\neq j;$$

$$H_{ij}^{(+)} = \Big[-\frac{2(E_i + E_j)}{R} + (E_i' + E_j')\Big]\cdot\frac{V_{ij}}{R(E_i - E_j)^2} +$$

$$+ \Big[\frac{2(E_i + E_j)}{R} + \frac{(E_i' + E_j')}{2}\Big]\frac{\langle r^2\rangle}{R} +$$

$$+ \frac{3}{R^2}\int d\tau\,\phi_i\, r^2\Big(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2}\Big)\phi_j +$$

$$+ \frac{(E_i - E_j)}{2R}\int d\tau\, r^2\Big[\phi_j \frac{\partial}{\partial R}\phi_i - \phi_i \frac{\partial}{\partial R}\phi_j\Big] -$$

$$- \frac{1}{R(E_i - E_j)}\int d\tau\Big(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2}\Big)\Big(\phi_i \frac{\partial}{\partial R}\phi_j - \phi_j \frac{\partial}{\partial R}\phi_i\Big),\ i\neq j;$$

$$H_{ij}^{(-)} = -\Big[\frac{2(E_i + E_j)}{R} + \frac{(E_i' + E_j')}{2}\Big]\langle z\rangle - \frac{3}{R}\int d\tau\,\phi_i\, z\Big(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2}\Big)\phi_j +$$

$$+ \frac{(E_i - E_j)}{2}\int d\tau\, z\Big[\phi_i \frac{\partial}{\partial R}\phi_j - \phi_j \frac{\partial}{\partial R}\phi_i\Big];$$

$$\frac{\partial Q_{ij}^{(+)}}{\partial R} = -\frac{1}{R(E_i - E_j)}\Big[-\frac{1}{R} + \frac{E_i' - E_j'}{E_i - E_j}\Big]V_{ij} -$$

$$- \frac{(E_i - E_j)}{R}\Big[\frac{2}{R} + \frac{E_i' - E_j'}{2(E_i - E_j)}\Big]\langle r^2\rangle -$$

$$- \frac{(E_i - E_j)}{2R}\int d\tau\, r^2\Big(\phi_i \frac{\partial\phi_j}{\partial R} + \phi_j \frac{\partial\phi_i}{\partial R}\Big) -$$

$$- \frac{1}{R(E_i - E_j)}\int d\tau\Big(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2}\Big)\Big(\phi_i \frac{\partial\phi_j}{\partial R} + \phi_j \frac{\partial\phi_i}{\partial R}\Big),\ i\neq j;$$

$$\frac{\partial Q_{ij}^{(-)}}{\partial R} = \Big[\frac{2(E_i - E_j)}{R} + \frac{1}{2}(E_i' - E_j')\Big]\langle z\rangle +$$

$$+ \frac{1}{2}(E_i - E_j)\int d\tau\, z\Big(\phi_i \frac{\partial\phi_j}{\partial R} + \phi_j \frac{\partial\phi_i}{\partial R}\Big). \qquad /20/$$

Таким образом, соотношения коммутации /11-14/ позволяют избавиться в формулах /9/ от дифференцирования по ξ, η, а в некоторых случаях от дифференцирования по R. Справедливость формул /16/, /17/÷/20/ проверена также с помощью численных расчетов непосредственно по формулам /9/. Соотношения /15-19/ являются частным случаем более общих соотношений между интегралами по ξ и по η, которые получены в работе /16/.

Необходимые при вычислении всех матричных элементов значения $\lambda_j = \lambda^{NLm}(R), p_j = p^{NLm}(R), E_j = E^{NLm}(R)$, а также значения производных $\frac{\partial \lambda_j}{\partial R}, \frac{\partial p_j}{\partial R}, \frac{\partial E_j}{\partial R}$ находим с помощью программы определения собственных функций и собственных значений уравнения /1/. Алгоритм вычисления по этой программе изложен в работе /17/.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛОВ

Все матричные элементы /4-8/, /20/ выражаются через интегралы вида:

$$ {}^0A^\ell_\mu = \int_1^\infty d\xi \cdot \xi^\ell (\xi^2-1)^\mu F_i F_j ; \qquad {}^1A^\ell_\mu = \int_1^\infty d\xi \cdot \xi^\ell \cdot (\xi^2-1)^\mu F_i \frac{\partial}{\partial \xi} F_j ; $$

$$ {}^2A^\ell_\mu = \int_1^\infty d\xi \cdot \xi^\ell (\xi^2-1)^\mu F_j \frac{\partial}{\partial \xi} F_i ; \qquad {}^3A^\ell_\mu = \int_1^\infty d\xi \cdot \xi^\ell (\xi^2-1)^\mu F_i \frac{\partial}{\partial R} F_j ; $$

$$ {}^4A^\ell_\mu = \int_1^\infty d\xi \cdot \xi^\ell (\xi^2-1)^\mu \left(\frac{\partial}{\partial R} F_i\right) F_j ; \qquad A^\ell \equiv {}^0A^\ell_0 $$

$$ {}^5A^\ell_\mu = \int_1^\infty d\xi \cdot \xi^\ell (\xi^2-1)^\mu \left(\frac{\partial}{\partial R} F_i\right)\left(\frac{\partial}{\partial R} F_j\right) , \qquad /21/ $$

а также через аналогичные интегралы по η с заменой:

$$ \int_1^\infty d\xi \to \int_{-1}^{+1} d\eta ; \ \xi \to \eta ; \ \frac{\partial}{\partial \xi} \to \frac{\partial}{\partial \eta} ; \ F_i \to \Phi_i ; \ F_j \to \Phi_j ; $$

$$ A \to B ; \quad (\xi^2-1)^\mu \to (1-\eta^2)^\mu , $$

$$ \ell = 0,1,2,3,\ldots \qquad \mu = \begin{cases} -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots, & \text{если } m-m' = \pm 1 \\ 0, 1, 2, \ldots, & \text{если } m-m' = 0, \pm 2 . \end{cases} $$

Матричные элементы /9/ выражаются еще и через интегралы

$$ {}^6A^\ell_\mu = \int_1^\infty d\xi \cdot \xi^\ell (\xi^2-1)^\mu \left(\frac{\partial}{\partial \xi} F_i\right)\left(\frac{\partial}{\partial R} F_j\right) ; $$

$$ {}^7A^\ell_\mu = \int_1^\infty d\xi \cdot \xi^\ell (\xi^2-1)^\mu \left(\frac{\partial}{\partial R} F_i\right)\left(\frac{\partial}{\partial \xi} F_j\right) $$

и через соответствующие интегралы ${}^6B^\ell_\mu$ и ${}^7B^\ell_\mu$.

Использование в /21/ для функций $F_j(\xi) = F^{N,L,m}(\xi)$ разложения /10,11,13/

$$ F^{N,L,m}(\xi) = (\xi^2-1)^{m/2} \left(\frac{\xi+1}{2}\right)^\sigma e^{-p(\xi-1)} \cdot \sum_{\ell=0}^\infty A_\ell \left(\frac{\xi-1}{\xi+1}\right)^\ell , $$

$$ \sigma = \frac{a}{2p} - m - 1 , \quad a = R\cdot(Z_1 + Z_2) , \qquad /22/ $$

и подобного разложения для $F_i(\xi) = F^{N',L',m'}(\xi)$ приводит к необходимости /6,9/ вычислять интегралы

$$ J_k(\alpha,\beta) = \int_1^\infty x^{\alpha-1} e^{-\beta(x-1)} \left(\frac{x-1}{x}\right)^k dx , \qquad /23/ $$

$$ J'_k(\alpha,\beta) = \int_1^\infty x^{\alpha-1} e^{-\beta(x-1)} \left(\frac{x-1}{x}\right)^k \ln x \, dx , \qquad /24/ $$

$$ J''_k(\alpha,\beta) = \int_1^\infty x^{\alpha-1} e^{-\beta(x-1)} \left(\frac{x-1}{x}\right)^k (\ln x)^2 dx . \qquad /25/ $$

При $k=0$ эти интегралы выражаются через неполную гамма-функцию, а также ее первую и вторую производные и могут быть представлены в виде рядов по полиномам Лаггера и их производным /18/

$$J_0(\alpha,\beta) = \beta^{-\alpha} e^{\beta} \Gamma(\alpha,\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{L_n^{\alpha}(\beta)}{(n+1)} ; \qquad /26/$$

$$J_0'(\alpha,\beta) = \frac{\partial}{\partial\alpha} J_0(\alpha,\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial}{\partial\alpha} \frac{L_n^{\alpha}(\beta)}{(n+1)}, \qquad /27/$$

$$J_0''(\alpha,\beta) = \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} J_0(\alpha,\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} \frac{L_n^{\alpha}(\beta)}{(n+1)} . \qquad /28/$$

Заметим, что и при $k=1,2,3...$интегралы /23-25/ также выражаются через суммы по полиномам Лаггера и их производным. А именно:

при $k = 1$

$$J_1(\alpha,\beta) = J_0(\alpha,\beta) - J_0(\alpha-1,\beta) =$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(L_n^{\alpha} - L_n^{\alpha-1})}{(n+1)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{L_{n-1}^{\alpha}}{(n+1)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{L_n^{\alpha}}{(n+2)} , \qquad /29/$$

при $k=2,3,...$

$$J_k(\alpha,\beta) = J_{k-1}(\alpha,\beta) - J_{k-1}(\alpha-1,\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(L_n^{\alpha} - L_n^{\alpha-1})}{(n+k)} =$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{L_{n-1}^{\alpha}}{(n+k)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{L_n^{\alpha}}{(n+k+1)} . \qquad /30/$$

Аналогично:

$$J_k'(\alpha,\beta) = \frac{\partial}{\partial\alpha} J_k(\alpha,\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\frac{\partial}{\partial\alpha} L_n^{\alpha}(\beta)}{(n+k+1)} ;$$

$$J_k''(\alpha,\beta) = \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} J_k(\alpha,\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} L_n^{\alpha}(\beta)}{(n+k+1)} . \qquad /31/$$

С помощью выражений /29-30/ и рекуррентных соотношений для полиномов Лаггера можно получить, что при $k=1,2,3,...$

$$J_k(\alpha,\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{[(n+\alpha)L_n^{\alpha-1} - (n+1)L_{n+1}^{\alpha-1}]}{(n+k+1)} =$$

$$= \frac{1}{\beta}[\sum_{n=0}^{\infty} L_n^{\alpha-1} + (\alpha-k-1)\sum_{n=0}^{\infty} \frac{L_n^{\alpha-1}}{(n+k+1)} -$$

$$- \sum_{n=0}^{\infty} L_{n+1}^{\alpha-1} + k\sum_{n=0}^{\infty} \frac{L_{n+1}^{\alpha-1}}{(n+k+1)}] = \frac{1}{\beta}[(\alpha-k-1)\sum_{n=0}^{\infty} \frac{L_n^{\alpha-1}}{(n+k+1)} +$$

$$+ k\sum_{n=0}^{\infty} \frac{L_n^{\alpha-1}}{(n+k)}]. \qquad /32/$$

Следовательно:

$$J_k(\alpha,\beta) = \frac{(\alpha-k-1)}{\beta} J_k(\alpha-1,\beta) + \frac{k}{\beta} J_{k-1}(\alpha-1,\beta),$$

$$k = 1,2,3 \ldots \qquad /33/$$

При $k = 0$ /18/:

$$J_0(\alpha,\beta) = \frac{(\alpha-1)}{\beta} J_0(\alpha-1,\beta) + \frac{1}{\beta} \qquad /34/$$

Дифференцируя /33-34/ по α, получим:

$$J_k'(\alpha,\beta) = \frac{(\alpha-k-1)}{\beta} J_k'(\alpha-1,\beta) + \frac{k}{\beta} J_{k-1}'(\alpha-1,\beta) + \frac{J_k(\alpha-1,\beta)}{\beta},$$

$$k = 1,2,3,\ldots; \qquad /35/$$

$$J_0'(\alpha,\beta) = \frac{(\alpha-1)}{\beta} J_0'(\alpha-1,\beta) + \frac{J_0(\alpha-1,\beta)}{\beta};$$

$$J_k''(\alpha,\beta) = \frac{(\alpha-k-1)}{\beta} J_k''(\alpha-1,\beta) + \frac{k}{\beta} J_{k-1}''(\alpha-1,\beta) + \frac{2J_k'(\alpha-1,\beta)}{\beta},$$

$$k = 1,2,3,\ldots; \qquad /36/$$

$$J_0''(\alpha,\beta) = \frac{(\alpha-1)}{\beta} J_0''(\alpha-1,\beta) + \frac{2}{\beta} J_0'(\alpha-1,\beta).$$

Соотношения /33-36/ можно получить также с помощью интегрирования по частям выражений /23-25/. Используя /33-36/, а также

$$J_k(\alpha,\beta) = J_{k-1}(\alpha,\beta) - J_{k-1}(\alpha-1,\beta);$$

$$J_k'(\alpha,\beta) = J_{k-1}'(\alpha,\beta) - J_{k-1}'(\alpha-1,\beta)$$

$$J_k''(\alpha,\beta) = J_{k-1}''(\alpha,\beta) - J_{k-1}''(\alpha-1,\beta), \qquad /37/$$

получаем, что при $k-\alpha+1 \neq 0,\ k = 0,1,2,3,\ldots,$

$$J_{k+1}(\alpha,\beta) = \frac{(2k+\beta-\alpha+1)}{(k-\alpha+1)} J_k(\alpha,\beta) - \frac{k}{(k-\alpha+1)} J_{k-1}(\alpha,\beta); \qquad /38/$$

$$J_1(\alpha,\beta) = \frac{(\beta-\alpha+1)}{(1-\alpha)} J_0(\alpha,\beta) - \frac{1}{1-\alpha}, \qquad 1-\alpha \neq 0;$$

$$J_{k+1}'(\alpha,\beta) = \frac{(2k+\beta-\alpha+1)}{(k-\alpha+1)} J_k'(\alpha,\beta) -$$

$$- \frac{k}{(k-\alpha+1)} J_{k-1}'(\alpha,\beta) - \frac{J_k(\alpha-1,\beta)}{(k-\alpha+1)}; \qquad /39/$$

$$J_{k+1}''(\alpha,\beta) = \frac{(2k+\beta-\alpha+1)}{(k-\alpha+1)} J_k''(\alpha,\beta) - \frac{k}{(k-\alpha+1)} J_{k-1}''(\alpha,\beta) -$$

$$- \frac{2J_k'(\alpha-1,\beta)}{(k-\alpha+1)}. \qquad /40/$$

В программе сначала вычисляются интегралы:

$$J_0(\epsilon-1,\beta) = \int_1^\infty x^{\epsilon-2} e^{-\beta(x-1)} dx;$$

$$J_0'(\epsilon-1,\beta) = \int_1^\infty x^{\epsilon-2} e^{-\beta(x-1)} \ln x dx;$$

$$J_0''(\epsilon-1,\beta) = \int_1^\infty x^{\epsilon-2} e^{-\beta(x-1)} (\ln x)^2 dx;$$

$$\epsilon = \alpha - \mathrm{Ent}(\alpha), \quad 0 \leq \epsilon \leq 1. \qquad /41/$$

Используя представление для неполной гамма-функции в виде бесконечной цепной дроби/18/, **получаем:**

$$J_0(\epsilon-1,\beta)=\beta^{\epsilon-1}e^{\beta}\Gamma(\epsilon-1,\beta) = \cfrac{1}{1+\cfrac{2-\epsilon}{1+\cfrac{1}{\beta+\cfrac{3-\epsilon}{\dots}}}} =$$

$$= \cfrac{\left(\frac{1}{\delta_1}\right)}{\left(\frac{1}{\delta_1}\right)+\cfrac{\left(\frac{2-\epsilon}{\delta_1\delta_2}\right)}{\left(\frac{1}{\delta_2}\right)+\cfrac{\left(\frac{1}{\delta_2\delta_3}\right)}{\left(\frac{\beta}{\delta_3}\right)+\cfrac{\left(\frac{3-\epsilon}{\delta_3\delta_4}\right)}{\dots}}}} = b_0 + \cfrac{a_1}{b_1+\cfrac{a_2}{b_2+\cfrac{a_3}{b_3+\dots}}}$$

$$b_0=0;\quad a_1=\frac{1}{\delta_1};\quad a_{2n}=\frac{n-\epsilon+1}{\delta_{2n-1}\delta_{2n}};\quad n=1,2,3\dots$$

$$a_{2n+1}=\frac{n}{\delta_{2n}\delta_{2n+1}};$$

$$b_1=\frac{\beta}{\delta_1};\quad b_{2n}=\frac{1}{\delta_{2n}};\quad b_{2n+1}=\frac{\beta}{\delta_{2n+1}};\quad \delta_n=\sqrt{n+1}. \qquad /42/$$

Множитель δ_n не меняет величины цепной дроби и вводится во избежание больших промежуточных чисел.

Величина сходящейся цепной дроби /42/ равна/19/ :

$$J_0(\epsilon-1,\beta)=\lim_{n\to\infty}\frac{A_n}{B_n}, \qquad /43/$$

где $A_{-1}=1;\quad A_0=0;\quad A_n=b_nA_{n-1}+a_nA_{n-2};$

$B_{-1}=0;\quad B_0=1;\quad B_n=b_nB_{n-1}+a_nB_{n-2};\quad n=1,2,3,\dots$

Вычисляем последовательно все A_n, B_n до тех пор, пока n не достигнет такого $\bar{n}$, что будет выполняться условие:

$$\left|\frac{A_{\bar{n}}}{B_{\bar{n}}}-\frac{A_{\bar{n}-1}}{B_{\bar{n}-1}}\right|\le\bar{\epsilon}\left|\frac{A_{\bar{n}}}{B_{\bar{n}}}\right|,\quad \bar{n}\ge 5, \qquad /44/$$

$\bar{\epsilon}$ - заданная точность вычисления $J_0(\epsilon-1,\beta)$.

Таким образом, величина цепной дроби /42/, вычисленная с необходимой точностью $\bar{\epsilon}$,есть:

$$J_0(\epsilon-1,\beta)=\frac{A_{\bar{n}}}{B_{\bar{n}}}.$$

Величины $J_0'(\epsilon-1,\beta)$, $J_0''(\epsilon-1,\beta)$ получаем непосредственным дифференцированием соотношений /43/.

Далее, используя соотношения /34-37/, вычисляем $J_0(a,\beta)$, $J_0'(a,\beta)$, $J_0''(a,\beta)$. Если $a=\epsilon-1+n$, $n=1,2,3,\dots$, то, пользуясь /34-37/, определяем также все $J_\ell(a,\beta)$, $J_\ell'(a,\beta)$, $J_\ell''(a,\beta)$, $\ell=0,1,2,\dots,n$.

Все последующие $J_k(a,\beta)$, $J_k'(a,\beta)$, $J_k''(a,\beta)$ при $k=n+1$, $n+2,n+3,\dots$/если $a=\epsilon-1+n$, $n=1,2,3,\dots$/ и при $k=1,2,3,\dots$ / /если $a=\epsilon-1+n$, $n=0,-1,-2,-3,\dots$/ вычисляем по формулам /38-40/.

Определив таким образом все нужные интегралы /23-25/ и вычислив затем с необходимой точностью соответствующие суммы, получим величины ${}^iA_\mu^\ell$.

Как показано в работе /16/, поскольку существуют рекуррентные соотношения для величин ${}^kA_\mu^\ell$, ${}^kB_\mu^\ell$, то нет необходимости вычислять их при всех k, ℓ, μ.

Например, при $i=j$ достаточно вычислить только A^0, A^1, B^0, B^1, а все остальные A^ℓ, B^ℓ при $\ell\ge 2$ линейно выражаются через них. Аналогично в других случаях.

При вычислении интегралов ${}^iB_\mu^\ell$ используем при $Z_1=Z_2$ разложения для функций $\Phi^{N,L,m}(\eta)$/20/:

$$\Phi^{N,L,m}(\eta) = C\cdot\sum_{\ell=0}^{\infty} A_\ell P^m_{2\ell+m+\delta}(\eta);$$ /45/

$$A_{-1}=0;\quad A_0=1;\qquad \delta=\begin{cases}0, & \text{если } L-m=2n\\ 1, & \text{если } L-m=2n+1,\end{cases}$$
$$n=0,1,2,\ldots$$

и при $Z_1 \neq Z_2$ разложения [9]:

$$\Phi^{N,L,m}(\eta) = \bar{C}\cdot\sum_{\ell=0}^{\infty}\bar{A}_\ell P^m_{\ell+m}(\eta);$$

$$\bar{A}_{-1}=0;\quad \bar{A}_0=1.$$ /46/

Константы $C, \bar{C}$ определяются из условия нормировки для функций $\Phi^{N,L,m}(\eta)$:

$$\Phi^{N,L,m}(\eta) = (1-\eta^2)^{\frac{m}{2}},$$
$$\eta\to+1$$

т.е. $$C = 2^m\cdot m!(-1)^m\left(\sum_{\ell=0}^{\infty}A_\ell\frac{(2\ell+2m+\delta)!}{(2\ell+\delta)!}\right)^{-1},$$

$$\bar{C} = 2^m\cdot m!(-1)^m\left(\sum_{\ell=0}^{\infty}\bar{A}_\ell\frac{(\ell+2m)!}{\ell!}\right)^{-1}.$$ /47/

Коэффициенты разложения A_ℓ, $\bar{A}_\ell$ удовлетворяют рекуррентным соотношениям,которые можно найти,например, в работах [9,20]. Все интегралы ${}^iB^\ell_\mu$ вычисляем аналитически, пользуясь рекуррентными соотношениями для полиномов Лежандра. Ввиду громоздкости полученные выражения здесь не приводятся.

В программе имеется также вариант вычисления интегралов ${}^iB^\ell_\mu$, в котором используются разложения для функций $\Phi^{N,L,m}(\eta)$ вида [10,11,13]:

$$\Phi^{N,L,m}(\eta) = A\cdot(1-\eta^2)^{\frac{m}{2}}e^{-p(1+\eta)}\sum_{n=0}^{\infty}B_n(1+\eta)^n,\quad -1\le\eta\le 0;$$

$$\Phi^{N,L,m}(\eta) = (1-\eta^2)^{\frac{m}{2}}e^{-p(1-\eta)}\sum_{n=0}^{\infty}\bar{B}_n(1-\eta)^n,\quad 0\le\eta\le+1;$$

$$A = (-1)^{L-m}\cdot\left|\frac{\sum_{n=0}^{\infty}B_n}{\sum_{n=0}^{\infty}\bar{B}_n}\right|;\qquad \begin{matrix}B_{-1}=0; & B_0=1\\ \bar{B}_{-1}=0; & \bar{B}_0=1.\end{matrix}$$ /48/

Интегралы ${}^iB^\ell_\mu$ в этом случае вычисляются аналогично работе [6]. Однако ввиду плохой сходимости разложений /48/ в области малых R /особенно при N,L>3,4,.../ интегралы ${}^iB^\ell_\mu$ можно вычислить при этом лишь с точностью 10^{-2} - 10^{-3}. При больших значениях R(R>5) результаты вычислений ${}^iB^\ell_\mu$ с использованием разложений /45/ (или /46/) и /48/ совпадают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный алгоритм позволяет вычислить матричные элементы /4-9/, /16,20/, а также и некоторые другие матричные элементы вида:

$$\langle f(x,y,z)\rangle,\ \langle f(x,y,z)\frac{\vec{\partial}}{\partial r}\rangle,\ \langle f(x,y,z)\frac{\partial}{\partial R}\rangle,$$

$$\langle f(x,y,z)\frac{\partial^2}{\partial R^2}\rangle,\ \langle f(x,y,z)\frac{\vec{\partial}}{\partial r}\frac{\partial}{\partial R}\rangle,\ \langle f(x,y,z)(\frac{\bar{a}}{r_1}+\frac{\bar{b}}{r_1})\rangle$$ и т.д.

/ f(x, y, z) - полином от x, y, z; $\bar{a}$, $\bar{b}$ - константы/.

Для оценки точности вычислений при каждом R определяется максимальная величина из:

1. Заданной точности суммирования рядов /22/, /45/, /46/.
2. Точности выполнения соотношения ортогональности /2/. Обычно эта точность 10^{-30}- 10^{-40}.
3. Точности выполнения соотношений /16/, /17/, /44/.

4. Точности выполнения соотношений [21]:

$\langle i|L_x|j\rangle = -\langle j|L_x|i\rangle$ /при вычислении $\langle L_x\rangle, \langle L_y\rangle$/.

5. Точности выполнения некоторых соотношений, полученных в работе [16]:

При $i \neq j$:

$$A^0 = \gamma A^2;\ B^0 = \gamma B^2;\ \gamma = 1 + \frac{(\lambda_i - \lambda_j)}{\left[\frac{R^2(E_i - E_j)}{2} - (\lambda_i - \lambda_j)\right]} .$$

При $i = j$:

$$A^2 \frac{\partial}{\partial R}\left(\frac{R^2 E_j}{2}\right) + A^0 \frac{\partial}{\partial R}\left(\lambda_j - \frac{R^2 E_j}{2}\right) = -\frac{aA^1}{R};\ a = R\cdot(Z_2 + Z_1),$$

$$B^2 \frac{\partial}{\partial R}\left(\frac{R^2 E_j}{2}\right) + B^0 \frac{\partial}{\partial R}\left(\lambda_j - \frac{R^2 E_j}{2}\right) = \frac{bB^1}{R};\ b = R(Z_2 - Z_1).$$

В заключение автор выражает глубокую благодарность Я.А.Смородинскому, С.И.Виницкому, И.В.Комарову, Л.И.Пономареву, Х.У.Егеру, Х.Рихтеру за полезные обсуждения и замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Frank W., e.a. JINR, E7-9427, Dubna, 1975.*
2. *Greenberg J.S., Davis C.K., Vincent P. Phys.Rev., Lett., 1974, 33, p. 473.*
3. *Bates D.R., McCarroll R. Advances in Phys., 1962, v. 11, No. 41.*
4. *Bates D.R., Williams D.A. Proc.Phys.Soc., 1964, v. 83, p. 425.*
5. *Taulbjerg K., Vaaben J., Fastrup B. Phys.Rev., 1975, v. 12, No. 6.*
6. *Пономарев Л.И., Пузынина Т.П. ОИЯИ, Р4-5040, Дубна, 1970.*
7. *Пономарев Л.И. ОИЯИ, Р4-3011, Дубна, 1966.*

8. *Cohen S., Judd D.L., Riddel R.J. Phys.Rev., 1960, 119, p. 384.*
9. *Hunter G., Gray B.F., Pritchard H.O. J.Chem.Phys., 1966, 45, p. 3806; 1967, 46, p. 2146; 1967, 46, p. 2153.*
10. *Baber W,B., Hasse H.R. Proc.Camb.Phys.Soc., 1938, 31, p. 564.*
11. *Jaffe G. Zs.Phys., 1934, 87, p. 535.*
12. *Power J.D. Phil.Trans.Roy.Soc.Lond., 1973, A274, p. 663.*
    Комаров И.В., Пономарев Л.И., Славянов С.Ю. Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции, М., 1976.
13. *Chakravatry S.K. Phil.Mag., 1939, 28, p. 423.*
14. *Faifman M.P., Ponomarev L.I., Vinitsky S.I. J.Phys., B, 1976, v. 9, No. 13.*
15. *Слэтер Д. Электронная структура молекул. М., 1965.*
16. *Трускова Н.Ф. ОИЯИ, Р2-11269, Дубна, 1978.*
17. *Трускова Н.Ф. ОИЯИ, Р11-10207, Дубна, 1976.*
18. *Градштейн Н.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., Физматгиз, 1962.*
19. *Wall H.S. Continued Fractions, New York, Pergamon Press, 1948.*
20. *Bates D.R., Ledshaw K., Stewart A.L. Phil.Trans. Roy.Soc.Lond., 1953, A246, p. 215.*
21. *Bates D.R., Darling R.T.S., Hawe S.C., Stewart A.L. Proc.Phys.Soc., 1953, A66, p. 1124.*

Рукопись поступила в издательский отдел
29 декабря 1977 года.