ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА

2 - 11269

Н.Ф.Трускова

ЛИНЕЙНАЯ АЛГЕБРА ИНТЕГРАЛОВ ЗАДАЧИ ДВУХ ЦЕНТРОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

1978

2 - 11269

Н.Ф.Трускова

ЛИНЕЙНАЯ АЛГЕБРА ИНТЕГРАЛОВ ЗАДАЧИ ДВУХ ЦЕНТРОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Направлено в ЯФ

Трускова Н.Ф. 2 - 11269

Линейная алгебра интегралов задачи двух центров квантсвой механики

С помощью коммутационных соотношений получен ряд формул и рекуррентных соотношений, связывающих между собой интегралы, необходимые при вычислении матричных элементов задачи двух центров квантовой механики, что позволяет свести вычисление всех возможных таких интегралов к вычислению только конечного их числа. Для двухцентровых функций получены соотношения типа общих соотношений ортогональности, выполняющиеся отдельно в каждой из областей изменения переменных ξ, η.

Работа выполнена в Лаборатории вычислительной техники и автоматизации ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1978

Truskova N.F. 2 - 11269

Linear Algebra of Integrals of the Two-Centre Problem in Quantum Mechanics

By means of commutation a number of formulas and recurrent relations have been obtained for integrals needed for calculating matrix elements of two-centre problem in quantum mechanics. This allows one to reduce the calculation of all such integrals possible to the calculation of their finite number only. For two-centre functions relations were obtained similar to general orthogonality which are valid for each region of changing variables ξ, η.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1978

ВВЕДЕНИЕ

Для задачи с одним кулоновским центром /водородоподобный атом/ существуют рекуррентные соотношения, связывающие между собой радиальные интегралы $\langle r^n \rangle$ /1-3/. Соотношения между интегралами по угловым переменным для этой задачи просты и сводятся к соответствующим соотношениям между интегралами по произведениям полиномов Лежандра. Существование всех этих соотношений является следствием того факта, что волновые функции водородоподобного атома реализуют собой специальный базис вырожденного представления группы O(4) /4,5/.

В работе показано, что для задачи с двумя кулоновскими центрами можно получить аналогичную, но более богатую алгебру интегралов, существование которой является следствием групповых свойств этой задачи. Полученные с помощью коммутационных соотношений формулы и рекуррентные соотношения связывают между собой отдельно интегралы по угловым и радиальным переменным. Для радиальной и угловой двухцентровых функций получены соотношения типа общих соотношений ортогональности, выполняющиеся в каждой из областей изменения переменных ξ и η.

ЗАДАЧА ДВУХ ЦЕНТРОВ /НАПОМИНАНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ/

Для двух кулоновских центров решение уравнения Шредингера в адиабатическом приближении в сфероидальных дальной системе координат сводится к решению системы уравнений /6,7/

$$[(\xi^2-1)\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}+2\xi\frac{\partial}{\partial\xi}+\frac{R^2E_j}{2}(\xi^2-1)+a\xi+\lambda_j-\frac{m^2}{\xi^2-1}]F_j(\xi;R)=0,$$

/1a/

$$[(1-\eta^2)\frac{\partial^2}{\partial\eta^2}-2\eta\frac{\partial}{\partial\eta}+\frac{R^2E_j}{2}(1-\eta^2)+b\eta-\lambda_j-\frac{m^2}{1-\eta^2}]\Phi_j(\eta;R)=0,$$

$$[\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}+m^2]\phi_j(\alpha)=0 \quad 0\le\alpha\le 2\pi.$$

$$|F_j(1;R)|<\infty;\quad |F_j(\infty,R)|<\infty;\quad |\Phi_j(\pm1;R)|<\infty;$$

$$+1\le\xi<\infty\ ;\ -1\le\eta\le+1\ ;$$

/1б/

Здесь R - расстояние между ядрами; λ_j - константа разделения; $a=R\cdot(Z_2+Z_1)$; $b=R\cdot(Z_2-Z_1)$; Z_1, Z_2 - заряды ядер. Система единиц $h=m_e=e=1$.

В случае дискретного спектра $(E_j<0)$ решениями системы /1/ являются ортогональные между собой функции /7/ :

$$\Psi_j(\vec{r};R)=N_j(R)F_j(\xi;R)\Phi_j(\eta;R)e^{im\alpha}, \qquad /2/$$

соответствующие собственным значениям $\lambda_j=\lambda_j(R)$, $E_j=E_j(R)$, $j\equiv N,L,m$ - набор сферических квантовых чисел, соответствующий квантовым числам объединенного атома с зарядом (Z_1+Z_2), $N_j(R)$ - нормировочный множитель, который обычно выбирается так, чтобы

$$\int_\Omega d\Omega\Psi_i^*\Psi_j=\delta_{ij},$$

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

/3/

Если спектр непрерывный $(E=k^2\ge0)$, то решениями системы /1/ являются функции /8/:

$$\Psi_j^c(\vec{r},k;R)=N_j^cF_j^c(\xi,k;R)\Phi_j^c(\eta,k;R)e^{im\alpha}, \qquad /4/$$

соответствующие собственным значениям $\lambda_j=\lambda_j(k,R)$, $(j\equiv L,m)$.

Функции/4/ удовлетворяют определенным граничным условиям /8/, а также соотношениям вида:

$$\int_\Omega d\Omega\Psi_i^{c*}(\vec{r};k;R)\Psi_j^c(\vec{r},k';R)=\delta_{ij}\delta(k-k'). \qquad /5/$$

Задача с двумя кулоновскими центрами имеет следующие интегралы движения: энергию $\hat{E}$, проекцию углового момента $\hat{L}_z$ и интеграл движения, собственные значения которого выражаются через константу разделения λ_j. Таким образом, имеем операторы, диагональные на системах функций /2/ и /4/ /7/:

$$\hat{E}=-\frac{2}{R^2(\xi^2-\eta^2)}[(\xi^2-1)\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}+2\xi\frac{\partial}{\partial\xi}+a\xi+\frac{1}{\xi^2-1}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}]-$$

/6/

$$-\frac{2}{R^2(\xi^2-\eta^2)}[(1-\eta^2)\frac{\partial^2}{\partial\eta^2}-2\eta\frac{\partial}{\partial\eta}+b\eta+\frac{1}{1-\eta^2}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}],$$

/7/

$$\hat{L}_z=-i\frac{\partial}{\partial\alpha},$$

$$\hat{\lambda}=-\frac{(1-\eta^2)}{(\xi^2-\eta^2)}[(\xi^2-1)\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}+2\xi\frac{\partial}{\partial\xi}+a\xi+\frac{1}{\xi^2-1}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}]+$$

/8/

$$+\frac{(\xi^2-1)}{(\xi^2-\eta^2)}[(1-\eta^2)\frac{\partial^2}{\partial\eta^2}-2\eta\frac{\partial}{\partial\eta}+b\eta+\frac{1}{1-\eta^2}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}].$$

Интегралы, необходимые при вычислении матричных элементов в проблеме трех тел, взаимодействующих по закону Кулона, обычно сводятся к двухцентровым интегралам вида [9–11]:

$$A^{\ell} = \int_1^{\infty} d\xi\, F_i\, \xi^{\ell} F_j \ ; \qquad A^{\ell}_{\mu} = \int_1^{\infty} F_i\, \xi^{\ell} (\xi^2 - 1)^{\mu} F_j\, d\xi \ ,$$

$$\hat{A}^{\ell} = \int_1^{\infty} F_i\, \xi^{\ell} \frac{\partial}{\partial \xi} F_j\, d\xi; \quad \hat{A}^{\ell}_{\mu} = \int_1^{\infty} F_i\, \xi^{\ell} (\xi^2 - 1)^{\mu} \frac{\partial}{\partial \xi} F_j\, d\xi, \quad /9/$$

а также вида:

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

$${}^1\hat{A}^{\ell}_{\mu} = \int_1^{\infty} F_i\, \xi^{\ell} (\xi^2 - 1)^{\mu} \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial R} F_j\, d\xi,$$

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

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

$$j \equiv N, L, m; \quad i \equiv N', L', m', \qquad /10/$$

и к аналогичным интегралам по η с заменой

$$\int_1^{\infty} d\xi \to \int_{-1}^{+1} d\eta \ ; \quad \xi \to \eta \ ; \quad (\xi^2 - 1)^{\mu} \to (\eta^2 - 1)^{\mu} \ ; F_i \to \Phi_i \ ; F_j \to \Phi_j \ ;$$

$$A \to B \ . \qquad /11/$$

Здесь $F_j = F_j(\xi; R)$, $\Phi_j = \Phi_j(\eta; R)$ для дискретного спектра; $F_j = F^c_j(\xi, k; R)$, $\Phi_j = \Phi^c_j(\eta, k; R)$ для непрерывного спектра.

АЛГЕБРА ИНТЕГРАЛОВ

Используя выражения /6/, /8/ для операторов $\hat{E}$ и $\hat{\lambda}$, имеем:

$$-\frac{R^2 \hat{E}}{2} = \frac{1}{(\xi^2 - \eta^2)} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + 2\xi \frac{\partial}{\partial \xi} + a\xi + \frac{1}{\xi^2 - 1} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \right] +$$

$$+ \frac{1}{(\xi^2 - \eta^2)} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - 2\eta \frac{\partial}{\partial \eta} + b\eta + \frac{1}{1 - \eta^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \right]. /12/$$

$$\hat{\lambda} - \frac{R^2 \hat{E}}{2} = \frac{\eta^2}{(\xi^2 - \eta^2)} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + 2\xi \frac{\partial}{\partial \xi} + a\xi + \frac{1}{\xi^2 - 1} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \right] +$$

$$+ \frac{\xi^2}{(\xi^2 - \eta^2)} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - 2\eta \frac{\partial}{\partial \eta} + b\eta + \frac{1}{1 - \eta^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \right]. \quad /13/$$

Пусть $a \neq \pm b$.

Рассмотрим коммутаторы:

$$\left[-\frac{R^2 \hat{E}}{2}, \xi^n \right] = \frac{2}{(\xi^2 - \eta^2)} \left[(\xi^2 - 1) \left(\xi^{n-1} \cdot n \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} + \xi^{n-2} \cdot \frac{n(n-1)}{2} \right) + n \xi^n \right], \qquad /14/$$

$$\left[\hat{\lambda} - \frac{R^2 \hat{E}}{2}, \xi^n \right] = \frac{2\eta^2}{(\xi^2 - \eta^2)} \left[(\xi^2 - 1) \left(\xi^{n-1} \cdot n \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} + \xi^{n-2} \cdot \frac{n(n-1)}{2} \right) + n \xi^n \right]. \qquad /15/$$

Умножая /14/, /15/ на $d\Omega$ и вычисляя матричные элементы от обеих сторон этих равенств, получим для интегралов дискретного спектра при $m=m'$:

$$-\frac{R^2(E_i-E_j)}{2}N_i N_j\,(A^{n+2}B^\circ-A^nB^2)=$$

$$=2N_iN_j\,B^\circ\cdot n(\hat{A}_1^{n-1}+\frac{(n+1)}{2}A^n-\frac{(n-1)}{2}A^{n-2}),$$

$$(\lambda_i-\lambda_j-\frac{R^2(E_i-E_j)}{2})N_iN_j(A^{n+2}B^\circ-A^nB^2)=$$

$$=2N_iN_j\,B^2\cdot n\cdot(\hat{A}_1^{n-1}+\frac{(n+1)}{2}A^n-\frac{(n-1)}{2}A^{n-2}),$$

откуда при $i\neq j$ имеем:

$$B^\circ=\gamma B^2 \qquad /16/$$

$$\frac{\alpha}{2}A^{n+2}-\frac{1}{2}(\beta+n(n+1))A^n+\frac{n(n-1)}{2}A^{n-2}-n\hat{A}_1^{n-1}=0, \qquad /17/$$

где

$$\alpha=-\frac{R^2(E_i-E_j)}{2};\quad \beta=\lambda_i-\lambda_j-\frac{R^2(E_i-E_j)}{2},\quad \gamma=\frac{\alpha}{\beta}.$$

При $i=j$:

$$n\hat{A}_1^{n-1}+\frac{n(n+1)}{2}A^n-\frac{n(n-1)}{2}A^{n-2}=0. \qquad /18/$$

Таким образом, все интегралы $\hat{A}_1^{n-1}$ можно выразить через интегралы A^{n+2}, A^n, A^{n-2}.

Число n в выражениях /14/-/18/ и во всех последующих может быть, вообще говоря, любым целым или нецелым числом, выбранным с таким условием, чтобы соответствующие интегралы сходились.

Аналогично, вычисляя коммутаторы:

$$[-\frac{R^2\hat{E}}{2},\eta^n]=\frac{2}{(\xi^2-\eta^2)}[(1-\eta^2)\{\eta^{n-1}\cdot n\frac{\partial}{\partial\eta}+$$

$$+\eta^{n-2}\cdot\frac{n(n-1)}{2}\}-n\eta^n], \qquad /19/$$

$$[\hat{\lambda}-\frac{R^2\hat{E}}{2},\eta^n]=\frac{2\xi^2}{(\xi^2-\eta^2)}[(1-\eta^2)\{\eta^{n-1}\cdot n\frac{\partial}{\partial\eta}+$$

$$+\eta^{n-2}\frac{n(n-1)}{2}\}-n\eta^n] \qquad /20/$$

и интегрируя эти выражения, получаем при $i\neq j$, $m=m'$:

$$A^\circ=\gamma A^2 \qquad /21/$$

$$\frac{\alpha}{2}B^{n+2}-\frac{1}{2}(\beta+n(n+1))B^n+\frac{n(n-1)}{2}B^{n-2}-n\hat{B}_1^{n-1}=0; \qquad /22/$$

при $i=j$:

$$n\hat{B}_1^{n-1}+\frac{n(n+1)}{2}B^n-\frac{n(n-1)}{2}B^{n-2}=0. \qquad /23/$$

Вычисляя с учетом уравнений /1/ коммутатор:

$$[\hat{\lambda}-\frac{R^2\hat{E}}{2},\xi^n(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}]=$$

$$=\frac{\xi^{n-2}(\xi^2-1)\eta^2 n}{(\xi^2-\eta^2)}[2\xi^2+(n-1)(\xi^2-1)]\frac{\partial}{\partial\xi}+$$

$$+\frac{2\xi^{n-1}\cdot\eta^2}{(\xi^2-\eta^2)}[\xi^2(\xi^2-1)(-R^2\hat{E}) - a\xi(\xi^2-1)(n+\frac{1}{2}) -$$

$$-a\xi^3 + nm^2 - n(\xi^2-1)^2\frac{R^2\hat{E}}{2} - n(\xi^2-1)\hat{\lambda} - \xi^2\hat{\lambda}], \qquad /24/$$

и интегрируя, имеем при $i \neq j$, $m=m'$:

$$\alpha\hat{A}_1^{n+2} - \beta\hat{A}_1^n = n(n+1)\hat{A}_1^n - n(n-1)\hat{A}_1^{n-2} +$$

$$+2[(-\frac{R^2E_j}{2})(2+n)A^{n+3} - a(n+\frac{3}{2})A^{n+2} -$$

$$-(n+1)(\lambda_j - R^2E_j)A^{n+1} + a(n+\frac{1}{2})A^n + n(m^2 - \frac{R^2E_j}{2}+\lambda_j)A^{n-1}]. \qquad /25/$$

При $i = j$:

$$n(n+1)\hat{A}_1^n - n(n-1)\hat{A}_1^{n-2} + 2[(-\frac{R^2E_j}{2})(2+n)A^{n+3} -$$

$$-a(n+\frac{3}{2})A^{n+2} - (n+1)(\lambda_j - R^2E_j)A^{n+1} +$$

$$+a(n+\frac{1}{2})A^n + n(m^2 - \frac{R^2E_j}{2} + \lambda_j)A^{n-1}] = 0. \qquad /26/$$

Подставляя в /25/ выражения для $\hat{A}_1^{n+2}$, $\hat{A}_1^n$, $\hat{A}_1^{n-2}$ **из /17/, получим при** $n = 0$:

$$\frac{\alpha^2}{6}A^5 + (-\frac{2}{3}\alpha\beta + R^2(E_i+E_j))A^3 +$$

$$+(\frac{\beta^2}{2}+\lambda_i+\lambda_j - R^2(E_i+E_j))A^1 + a(3-\gamma)A^2 = 0; \qquad /27/$$

при $n = 1$:

$$\frac{\alpha^2A^6}{8} + 3(-\frac{1}{8}\alpha\beta + \frac{R^2}{2}(E_i+E_j))A^4 +$$

$$+[3+\frac{\beta^2}{4} + 2(\lambda_i+\lambda_j) - 2R^2(E_i+E_j) +$$

$$+\gamma(-1-2m^2-\lambda_i-\lambda_j+\frac{R^2}{2}(E_i+E_j))]A^2 + 5aA^3 - 3aA^1 = 0; \qquad /28/$$

при $n \geq 2$:

$$\frac{\alpha^2}{2(n+3)}A^{n+5} + [-\frac{\alpha\beta(n+2)}{(n+1)(n+3)} + \frac{(n+2)}{2}R^2(E_i+E_j)]A^{n+3} +$$

$$+(n+1)[\frac{\beta^2}{2(n+1)^2} + \frac{n(n+2)}{2} + \lambda_i + \lambda_j - R^2(E_i+E_j)]A^{n+1} -$$

$$-n[n^2+2m^2+\lambda_i+\lambda_j - \frac{R^2}{2}(E_i+E_j)]A^{n-1} +$$

$$+\frac{n(n-1)(n-2)}{2}A^{n-3} + (3+2n)aA^{n+2} - a(1+2n)A^n = 0. \qquad /29/$$

Соотношения /27/-/29/ справедливы при $i \neq j$. **При** $i=j$, **используя /18/ и /26/, получаем при** $n=0$:

$$(-R^2E_j)A^3 + (R^2E_j - \lambda_j)A^1 - \frac{a}{2}(3A^2 - A^\circ) = 0, \qquad /30/$$

при $n = 1$:

$$-3R^2E_jA^4 + (4R^2E_j - 4\lambda_j - 3)A^2 +$$

$$+(1+2m^2 - R^2E_j + 2\lambda_j)A^\circ - 5aA^3 + 3aA^1 = 0, \qquad /31/$$

при $n \geq 2$:

$$-R^2 E_j (n+2) A^{n+3} + [-\frac{n(n+1)(n+2)}{2} + 2(n+1)(R^2 E_j - \lambda_j)] A^{n+1} +$$

$$+ A^{n-1} \cdot n \cdot [n^2 + 2m^2 + 2\lambda_j - R^2 E_j] - \frac{n(n-1)(n-2)}{2} A^{n-3} -$$

$$-a(2n+3) A^{n+2} + a(2n+1) A^n = 0 . \qquad /32/$$

Аналогично, вычисляя коммутатор $[\hat{\lambda} - \frac{R^2 \hat{E}}{2}, \eta^n (1-\eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta}]$ и соответствующие матричные элементы, пользуясь соотношениями /16/, /22/, /23/, получим, что соотношения для B^n, $\hat{B}^n_1$ совпадают с соотношениями /25/-/32/ для A^n, $\hat{A}^n_1$ с заменой:

$$A \to B, \quad a \to -b.$$

При $b=0$ / $Z_1 = Z_2$ / соотношения между B^n имеют особенно простой вид. При $i \neq j$ и одинаковой четности по η функций $\Phi_i(\eta)$, $\Phi_j(\eta)$ достаточно вычислить только интегралы B°, B^4, а все B^{2n}, $n \geq 3$ выражаются через них / B^{2n+1}, $n = 0,1,2,\ldots$ в этом случае равны нулю/:

$$B^\circ = \gamma B^2 ,$$

$$\frac{a^2 B^6}{8} + 3(-\frac{1}{8} a\beta + \frac{R^2}{2}(E_i + E_j)) B^4 + (3 + \frac{\beta^2}{4} + 2(\lambda_i + \lambda_j) -$$

$$- 2R^2 (E_i + E_j) + \gamma(-1 - 2m^2 - \lambda_i - \lambda_j + \frac{R^2(E_i + E_j)}{2}) B^2 = 0$$

$$\frac{a^2}{2(2n+4)} B^{2n+6} + [-\frac{a\beta(2n+3)}{(2n+2)(2n+4)} + \frac{(2n+3)R^2}{2}(E_i + E_j)] B^{2n+4} +$$

$$+ (2n+2) \cdot [\frac{\beta^2}{2(2n+2)^2} + \frac{(2n+1)(2n+3)}{2} + \lambda_i + \lambda_j - R^2(E_i + E_j)] B^{2n+2} -$$

$$-(2n+1)[(2n+1)^2 + 2m^2 + \lambda_i + \lambda_j - \frac{R^2}{2}(E_i + E_j)] B^{2n} +$$

$$+ (2n+1) n (2n-1) B^{2n-2} = 0, \quad n \geq 1 . \qquad /33/$$

При $i \neq j$ и разной четности по η функций $\Phi_i(\eta)$, $\Phi_j(\eta)$ все интегралы B^{2n}, $n = 0,1,2,\ldots$ равны нулю, а интегралы B^{2n+1}, $n \geq 2$ выражаются через интегралы B^1, B^3:

$$\frac{a^2}{6} B^5 + (-\frac{2}{3} a\beta + R^2(E_i + E_j)) B^3 + (\frac{\beta^2}{2} + \lambda_i + \lambda_j - R^2(E_i + E_j)) B^1 = 0 ,$$

$$\frac{a^2}{2(2n+3)} B^{2n+5} + [-\frac{a\beta(2n+2)}{(2n-1)(2n+3)} + (n+1) R^2 (E_i + E_j)] B^{2n+3} +$$

$$+ (2n+1)[\frac{\beta^2}{2(2n+1)^2} + n(2n+2) + \lambda_i + \lambda_j - R^2(E_i + E_j)] B^{2n+1} -$$

$$-2n[(2n)^2 + 2m^2 + \lambda_i + \lambda_j - \frac{R^2}{2}(E_i + E_j)] B^{2n-1} +$$

$$+ n(2n-1)(2n-2) B^{2n-3} = 0; \quad n \geq 1 . \qquad /34/$$

Рассмотрим теперь коммутаторы:

$$[-\frac{R^2 \hat{E}}{2}, \xi^n \frac{\partial}{\partial R}] = \frac{2}{(\xi^2 - \eta^2)} [(\xi^2 - 1)(\xi^{n-1} \cdot n \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} + \qquad /35/$$

$$+ \xi^{n-2} \cdot \frac{n(n-1)}{2} + n\xi^n] \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\xi^n (a\xi + b\eta)}{R(\xi^2 - \eta^2)},$$

$$[\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, \xi^n \frac{\partial}{\partial R}] = \frac{2\eta^2}{(\xi^2-\eta^2)}[(\xi^2-1)(\xi^{n-1}\cdot n\cdot\frac{\partial}{\partial\xi} + \qquad /36/$$

$$+\xi^{n-2}\cdot\frac{n(n-1)}{2} + n\xi^n]\frac{\partial}{\partial R} - \frac{\xi^n(a\xi\eta^2 + b\eta\xi^2)}{R(\xi^2-\eta^2)},$$

а также коммутаторы:

$$[-\frac{R^2\hat{E}}{2}, \eta^n\frac{\partial}{\partial R}], \quad [\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, \eta^n\frac{\partial}{\partial R}].$$

После интегрирования эти коммутаторы приводят при $i \neq j$, $m=m'$ к соотношениям:

$$[\frac{\partial}{\partial R}(\frac{R^2E_j}{2}) + \gamma\frac{\partial}{\partial R}(\lambda_j - \frac{R^2E_j}{2})]A^2 = \beta\,{}^1A^\circ - \alpha\,{}^1A^2 - \frac{aA^1}{R}, \qquad /37/$$

$$\alpha^1A^{n+2} - \beta^1A^n + \frac{\partial}{\partial R}(\frac{R^2E_j}{2})A^{n+2} +$$

$$+\frac{\partial}{\partial R}(\lambda_j - \frac{R^2E_j}{2})A^n + \frac{aA^{n+1}}{R} =$$

$$= 2[n\,{}^1\hat{A}_1^{n-1} + \frac{n(n+1)}{2}{}^1A^n - \frac{n(n-1)}{2}{}^1A^{n-2}], \quad n \geq 1. \qquad /38/$$

При $i=j$ получаем:

$$A^2\frac{\partial}{\partial R}(\frac{R^2E_j}{2}) + A^\circ\frac{\partial}{\partial R}(\lambda_j - \frac{R^2E_j}{2}) = -\frac{aA^1}{R}, \qquad /39/$$

$$\frac{\partial}{\partial R}(\frac{R^2E_j}{2})A^{n+2} + \frac{\partial}{\partial R}(\lambda_j - \frac{R^2E_j}{2})A^n + \frac{aA^{n+1}}{R} =$$

$$= 2[n\cdot{}^1\hat{A}_1^{n-1} + \frac{(n+1)n}{2}{}^1A^n - \frac{n(n-1)}{2}{}^1A^{n-2}]. \qquad /40/$$

Для ${}^1B^n$, ${}^1\hat{B}^n$, B^n имеем те же соотношения /37/-/40/ с заменой: $A \to B$, $a \to -b$. Используя соотношения для B^n, аналогичные /30/-/32/ и /39/, /40/, получаем, что при $b=0$, $i=j$ достаточно вычислить лишь B°, а все B^{2n}, $n \geq 1$ выражаются через B° /все B^{2n+1}, $n=0,1,2,\ldots$ равны нулю/:

$$B^2\frac{\partial}{\partial R}(\frac{R^2E_j}{2}) + B^\circ\frac{\partial}{\partial R}(\lambda_j - \frac{R^2E_j}{2}) = 0,$$

$$-3R^2E_jB^4 + (4R^2E_j - 4\lambda_j - 3)B^2 + (1 + 2m^2 - R^2E_j + 2\lambda_j)B^\circ = 0,$$

$$-R^2E_j(2n+3)B^{2n+4} +$$

$$+[-(2n+1)(n+1)(2n+3) + 2(2n+2)(R^2E_j - \lambda_j)]B^{2n+2} +$$

$$+(2n+1)[(2n+1)^2 + 2m^2 + 2\lambda_j - R^2E_j]B^{2n} -$$

$$-(2n+1)n(2n-1)B^{2n-2} = 0, \quad n \geq 1. \qquad /41/$$

Аналогичным образом, рассматривая коммутаторы

$$[\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, \xi^n(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}\frac{\partial}{\partial R}], \quad [\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, \eta^n(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\frac{\partial}{\partial R}],$$

можно получить рекуррентные соотношения между интегралами ${}^1A^n$, A^n, ${}^1B^n$, B^n.

Коммутаторы:

$$[\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, (\xi^2-1)^\mu\xi^\nu], \qquad [\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, \xi^\nu(\xi^2-1)^\mu\frac{\partial}{\partial\xi}],$$

$$[\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, \xi^\nu(\xi^2-1)^\mu\frac{\partial}{\partial R}], \qquad [\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, \xi^\nu(\xi^2-1)^\mu\frac{\partial}{\partial\xi}\frac{\partial}{\partial R}],$$

$$[\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, \xi^\nu(\xi^2-1)^\mu \frac{\partial^2}{\partial R^2}], \qquad [\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, \xi^\nu(\xi^2-1)^\mu \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial^2}{\partial R^2}],$$

где μ, ν - не обязательно целые числа, приводят к соотношениям между интегралами $\hat{A}^\nu_\mu$, ${}^1\hat{A}^\nu_\mu$, ${}^2\hat{A}^\nu_\mu$, A^ν_μ, ${}^1A^\nu_\mu$, ${}^2A^\nu_\mu$ и к рекуррентным соотношениям между A^ν_μ, ${}^1A^\nu_\mu$, ${}^2A^\nu_\mu$.

Ввиду сравнительно простого получения всех этих соотношений, по некоторой громоздкости выражений здесь они не приводятся.

Соотношения для B^ν_μ, $\hat{B}^\nu_\mu$, ${}^1\hat{B}^\nu_\mu$, ${}^2\hat{B}^\nu_\mu$, ${}^1B^\nu_\mu$, ${}^2B^\nu_\mu$ имеют тот же вид с заменой: $A \to B$, $a \to -b$.

Все полученные выражения справедливы для интегралов дискретного спектра при всех возможных значениях R, a, b, i, j $(a \neq \pm b)$. Большинство из них проверено численно с помощью программы /11/. Поскольку при выводе этих соотношений, кроме условия конечности рассматриваемых интегралов использовались только уравнения /1/ и следующая из них диагональность операторов /12, /13/ на системах функций /2/, то все полученные при $i \neq j$, $a \neq \pm b$ соотношения справедливы и для интегралов, связывающих состояния дискретного и непрерывного спектров, и для интегралов непрерывного спектра. Во всех этих случаях в полученных выражениях вместо $E_i(E_j)$ надо поставить $k^2(k'^2).(k^2 \neq k'^2)$.

Если $a = \pm b \neq 0$ /водородоподобный атом в сфероидальной системе координат/, то все полученные при $E_i = E_j < 0$ соотношения также справедливы.

Случаи интегралов непрерывного спектра при $i = j$, а также при $i \neq j$, $a = \pm b$ - предмет специального рассмотрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим некоторые особенности полученной линейной алгебры двухцентровых интегралов:

1. **Все полученные соотношения не зависят от конкретного вида разложений для функций** $F_j(\xi;R), \Phi_j(\eta;R)$.

2. **Алгебра интегралов** B **по угловым переменным** η **совпадает с алгеброй интегралов** A **по радиальным переменным** ξ **с заменой** $B \to A$, $b \to -a$. **Таким образом, мы имеем сумму двух независимых алгебр, что является, по-видимому, следствием того факта, что произведение двухцентровых функций** $F_j(\xi;R)\Phi_j(\eta;R)$ **на экспоненты реализует собой базис вырожденного неканонического представления группы, являющейся прямым произведением двух групп движений трехмерных пространств** $\mathcal{P}(3) \otimes \mathcal{P}(2,1)$ /12/. **Единственную связь между интегралами** A **и** B **можно получить с помощью условия нормировки /3/. При** $i = j$ **имеем:**

$$N_i^2 \frac{\pi R^3}{4}(A^2 B^\circ - B^2 A^\circ) = 1 . \qquad \textbf{/42/}$$

3. **Соотношения /16/ и /21/, записанные в виде**

$$\int_1^\infty (\gamma\xi^2 - 1) F_i F_j \, d\xi = 0 , \qquad \int_{-1}^{+1} (1 - \gamma\eta^2) \Phi_i \Phi_j \, d\eta = 0 , \qquad \textbf{/43/}$$

представляют собой обобщение соотношений ортогональности /3/ для $i \neq j$, $m = m'$.

Частный случай соотношений /43/ при $E_i = E_j$ **приведен в** /7/.

Вычисление коммутаторов

$$[-\frac{R^2\hat{E}}{2}, \xi^n e^{i\Delta m\alpha}], \quad [\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, \xi^n e^{i\Delta m\alpha}],$$

$$[-\frac{R^2\hat{E}}{2}, \eta^n e^{i\Delta m\alpha}], \quad [\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, \eta^n e^{i\Delta m\alpha}]$$

и соответствующее интегрирование приводят при $i \neq j$, $\Delta m = m' - m$ к более общим соотношениям, справедливым и при $m \neq m'$:

$$\int_1^\infty (\alpha\xi^2 - \beta + \frac{m'^2 - m^2}{\xi^2 - 1}) F_i F_j \, d\xi = 0, \qquad /44/$$

$$\int_1^\infty (\alpha\eta^2 - \beta - \frac{m'^2 - m^2}{1 - \eta^2}) \Phi_i \Phi_j \, d\eta = 0.$$

4. С помощью полученной алгебры двухцентровых интегралов легко вывести различные соотношения между матричными элементами задачи двух центров. Например, при $i = j$, умножая /39/ на B°, а аналогичное выражение для B на A° и вычитая одно из другого, получим, с учетом /42/:

$$\frac{\partial}{\partial R}(-\frac{R^2 E_i}{2}) = -\frac{R}{2} V_{ii} \quad . \qquad /45/$$

Это выражение есть не что иное, как теорема Гельмана-Фейнмана /13/:

Умножая /39/ на B^2, а соответствующее выражение для B на A^2 и вычитая одно из другого, имеем:

$$\frac{\partial}{\partial R}(\lambda_i - \frac{R^2 E_i}{2}) = U_{ii}, \qquad /46/$$

где:

$$V_{ij} \equiv \langle i | -(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2}) | j \rangle, \quad U_{ij} \equiv \langle i | z(\frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2}) | j \rangle,$$

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

Таким же путем, используя /37/ и подобное выражение для B, при $i \neq j$, $m = m'$ получим:

$$\alpha \langle i | \frac{\partial}{\partial R} | j \rangle = \frac{R}{2} V_{ij}; \quad \beta \langle i | \frac{\partial}{\partial R} | j \rangle = U_{ij}. \qquad /47/$$

Следовательно:

$$\frac{R}{2} V_{ij} = \gamma U_{ij}. \qquad /48/$$

Аналогичным образом можно получить и другие соотношения между матричными элементами. В частности, соотношения, представленные в работе /11/, являются частным случаем рассмотренной здесь алгебры двухцентровых интегралов.

В заключение благодарю Я.А.Смородинского, С.И.Виницкого, И.В.Комарова, Л.И.Пономарева, А.Т.Филиппова, С.Ю.Славянова за обсуждение ряда вопросов задачи двух центров и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gordon W. Ann.d.Phys., 1929, 2, p.1031.*
2. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика, "Наука", М., 1963.*
3. *Kramers H.A. Quantum Mechanics, North-Holland Pub., 1951.*
4. *Fock V.A. Zs. f. Phys., 1935, 98, p.145.*
5. *Englifield M.J., Wiley J. Group Theory and the Coulomb Problem, New York, 1972.*
6. *Power J.D. Phil.Trans. Roy. Soc. Lond., 1973, A274, p.663.*
7. *Комаров И.В., Пономарев Л.И., Славянов С.Ю. Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. "Наука", М., 1976.*
8. *Ponomarev L.I., Somov L.N. J. of Comp. Phys., 1976, v. 20, no. 2.*
   Пономарев Л.И., Пузынина Т.П., Сомов Л.И. ОИЯИ, Р4-9860, Дубна, 1976.

Greenland P.T., Greiner W. Theor.Chim.Acta, 1976, 42, p.273.
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. Пономарев Л.И., Пузынина Т.П. ОИЯИ, Р4-5040, Дубна, 1970.
11. Трускова Н.Ф. ОИЯИ, Р11-11218, Дубна, 1977.
12. Трускова Н.Ф. ОИЯИ, 2-11268, Дубна, 1978.
13. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. "Мир", М., 1965.

Рукопись поступила в издательский отдел
18 января 1978 года.