<u>0-323</u> Л-563 объединенный институт ядерных исследований

Million and

Дубна

P2 - 3009

22/11-66

Л.И. Пономарев, Т.П. Пузынина

ЗАДАЧА ДВУХ ЦЕНТРОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

P2 - 3009

Л.И. Пономарев, Т.П. Пузынина

ЗАДАЧА ДВУХ ЦЕНТРОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

yeys May up.



Введение

Уравнение Шредингера задачи двух центров, т.е. задачи о движении электрона в поле двух фиксированных кулоновских центров с зарядами Z_1 и Z_2 , удаленных на расстояние R, имеет вид $^{/1,2/}$

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_{\vec{r}} - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2}\right) \Psi_n(R;\vec{r}) = E_n(R)\Psi_n(R;\vec{r})$$
(1)

(r_1 , r_2 - расстояние электрона до зарядов Z_1 и Z_2 соответственно; h = m = e = 1).

Эта классическая задача квантовой механики в теории строения и спектров молекул играет ту же роль, что и задача об атоме водорода в теории строения атомов. В последнее время потребности физики мезонов при низких энергиях вновь возродили интерес к задаче двух центров ^{/3,4/}.

Однако несмотря на понятный интерес к этой задаче к большое число работ, посвященных ей (см. например,^{1,2,3/}), она до сих пор не решена в общем виде, т.е. при произвольных значениях Z₁, Z₂, R. Причин тому две: во-первых, при произвольных R ее нельзя решить аналитически через известные специальные функции; во-вторых, точное численное решение задачи, полученное в работах Бейтса и сотрудников^{5/} для Z₁=1 ; Z₂=1; 2, при дальнейшем увеличения Z₂ наталкивается на своеобразные вычислительные трудности. Суть этих трудностей и способы их преодоления – предмет отдельной математической работы, и мы не будем на них сейчас останавливаться . Отметим также следующее: при разделении переменных в сфероидальных координатах

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}; \, \eta = \frac{r_1 - r_2}{R}; \, \Psi = X(\xi) \, Y(\eta) \, e^{i \, m \, \phi}$$

уравнение (1) приводится к связанной системе уравнений Штурма-Лиувилля на интервале $-1 \le \eta \le 1$, $1 \le \xi < \infty$.

$$\frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 - 1\right) \frac{dX}{d\xi} + \left[-p^2(\xi^2 - 1) + b'\xi + \lambda - \frac{m^2}{\xi^2 - 1}\right] X = 0$$
(2a)

$$\frac{d}{d\eta} \left(1 - \eta^2\right) \frac{dY}{d\eta} + \left[-p^2(1 - \eta^2) + b\eta - \lambda - \frac{m^2}{1 - \eta^2}\right] Y = 0,$$
(26)

где

$$p^{2} = -\frac{R^{2}}{2}E; b' = R(Z_{2} + Z_{1}); b = R(Z_{2} - Z_{1});$$

 λ - константа разделения. При этом уравнения (2а) и (26) связаны только через величины p^2 и λ . Решая уравнения (2а) и (26) совместно, определим собственные значения $E = E_{n \in n \eta} (R)$ и $\lambda = \lambda_{n \in n \eta} (R)$ как функции межядерного расстояния R и эллиптических квантовых чисел $n \in n \eta$, $n \eta$, m. При таком числе параметров табулерование функций и собственных значений затруднительно. В связи с этим, по-видимому, нерационально составлять пространные таблицы для всех величин: при современном состояние вычислительной математики значительно удобнее иметь разработанный алгоритм для их определения.

Детальному описанию такого алгоритма дли вычисления собственных значений и собственных функций уравнений (2), а также методике вычисления матричных элементов по этим функциям будет посвящена отдельная математическая работа.

В данной работе мы остановимся только на результатах расчетов, имеющих непосредственный физический интерес.

Термы E(R) систем peLi^{\$+}, peC^{\$+}, peO^{\$+}

Обычно для большинства качественных суждений наибольший интерес представляет знаные термов E(R) системы Z₁ eZ₂. На рис. 1-6 приведены картины термов $E_{n_{\mathcal{L}}n_{m}}$ (R) для систем $Z_1 \in Z_2$ при $Z_1 = 1 = p$ и $Z_2 = Z = 3, \dots, 8$ соответственно. На рис. 1а-ва: приведены также графики полной энергии $W(R) = E(R) + \frac{Z_1 Z_2}{R}$, которая включает энергию отталкивания здер. Классификация термов дана по квантовым числам Nfm объединенного атома с зарядом Z 1 + Z2, в который переходит система Z 1 е Z при R → 0 . При этом каждый уровень с главным квантовым числом N N² -кратно вырожден. При R≠0 вырождение синмается и в пределе при R→∞ каждый из уровней объединенного атома е (21+22) непрерывно переходит в один из уровней атома еZ 1 или еZ 2 с параболическими квантовыми числами (ва,в. т.) вля (п'п' п' т) соответственно. Связь этих наборов квантовых чисел между собой, а также с эллиптическими квантовыми числами N, ng, n, m приведена в работе /2/. На рис. 1а-ва параболические квантовые числа даны в скобках справа от символов термов. На рис. 3б-3г приведены графики $\lambda(R)$, p(R) и $A = \lambda - p^2$ для различных термов при Z = 5.

Проанализяруем полученные кривые. Во-первых, из них сразу же следует, что в данном случае теорема Неймана-Вягнера о непересечения термов одинаховой симметрия неверна (в ее обычной формулировке для случая двухатомной молекулы^{/8/}). Этот результат подтверждает теоретические выводы работы^{/2/} о неприменимости теоремы в случае уравнений с разделяющимися переменными.

В действительности, однако, наличие таких пересечений не противоречит общей формулировке теоремы Неймана-Вигнера: как показано в недавней работе, задача с разделяющимися переменными имеет более высокую симметрию, чем геометрическая. С точки эрения этой более высокой симметрия все термы системы $Z_1 e Z_2$ различны и могут поэтому пересекаться между собой без ограничений. В частности, σ -термы пересекаются как при равных N (например, термы 4р σ и 4f σ для Z = 5), так и при различных N (термы 5q σ и 4d σ для Z = 5. Везде в дальней теометрическа.

Кривая U_{max} (R) на рис. 1-8 соответствует максимуму потенциальной энергии U электрона в поле двух фиксированных ядер (т.е. высоте потенциального барьера между ядрами р и Z)

$$U = -\frac{1}{r_1} - \frac{Z}{r_2}$$

$$U_{max}(R) = -\frac{(1 + \sqrt{Z})^2}{R}.$$
(3)

При R>>1 энергия термов системы peZ , соответствующих при R $_{\to\infty}$ уровням атома ер , равна

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} - \frac{Z}{R}$$
 (4)

Приравняв выражения (4) и (3), найдем, что при значении

$$R = R_{x} = 2n^{2} (1 + 2\sqrt{Z})$$
 (5)

энергия системы peZ становится равной высоте потенциального барьера между ядрами p и Z^{/4/}, причем:

$$E_{n}(R_{x}) = U_{max}(R_{x}) = -\frac{(1+\sqrt{Z})^{2}}{2n^{2}(1+2\sqrt{Z})}$$

В точке пересечения R_x терма $E_n(R)$ с кривой $U_{max}(R)$ уровень п изолированного атома водорода ер переходит в общий уровень системы peZ. Это явление вполне аналогичио исчезновению линий при Штарк-эффекте в сильных полях^X.

х) Критическое поле F , при котором линия исчезает, просто найти из формул (3) и (5) $F = -\frac{(1+\sqrt{Z})^2}{2}$

$$F_0 = \frac{1}{16 n^4}$$
.

Формула (6) выведена в предположение справедливости метода LCA0 . Как показывает точный расчет , из-за явлений псевдопересечения (которые подробно обсуждаются ниже) она нарушается, причем, действительное $R_2 > 2\pi^2 (1 + 2\sqrt{Z})$ (см. рис.1-6).

Устойчивые состояния молекулярных нонов ре2

Терм с квантовыми числами n=1; $n_1 = n_2 = m = 0$, соответствующий при $\mathbb{R}^{d_{2}} \rightarrow \infty$ основному состоянию атома водорода ер, при $\mathbb{R} \rightarrow 0$ переходит в термы с квантовыми числами $\mathbb{N} = \mathbb{Z}$; $\ell = \mathbb{Z} - 1$; m = 0 /2/. Энергия этих термов зависит от \mathbb{R} следующим образом /2/:

при

$$R \gg 1$$
 $W \approx -1/2 - \frac{9}{4} \frac{Z^{2}}{R^{4}}$ (6a)

при

И

$$R << 1 \qquad W = -\frac{(Z+1)^2}{2Z^2} + \frac{Z}{R}, \qquad (86)$$

т.е. эти термы должны иметь минимум при конечных значениях R = R₀^{/7/}. Действительно, как видно из рис. 1а-ва, соответствующие минимумы для термов 3dσ Z = 3 , 5qσ
Z = 5 и 8kσ Z = 8 достигаются при R₀ = 6,2; R₀ = 13,6; R₀=44,5. Это означает, что при больших межядерных расстояниях R₀ существуют устойчивые состояния молекулярных нонов типа peZ .

Оказалось, однако, что кроме устойчивых состояный молекулярных нонов, в системе реZ возможны квазистационарные уровни. Они появляются при Z > 4 и связаны с термами N = Z - 1; $\ell = Z - 2$; m = 0 (т.е. n' = Z - 1; n' = 0; n' = Z - 2; m = 0; например, 4 fo для Z = 5; 7 io и 6 ho для Z = 8). Этот тип термов до сих пор, по-видимому, не был известен.

Явления псевдопересечения термов

Обратим внимание на своеобразное взаимодействие термов с квантовыми числами:

$$N = Z; \ \ell = Z - 1; \ m = 0; \ (n = 1; \ n_1 = n_2 = m = 0)$$

$$N = Z - 1; l = Z - 2; m = 0; (n' = Z - 1; n' = 0; n' = Z - 2; m = 0).$$

Это явление возникает при $Z \ge 4$, котя заметно уже при Z=3 для термов $3 d\sigma$ и $2p\sigma$ (см. рис. 1а). При увеличении Z эти термы постепенно сближаются, образуя при этом типичную картину псевдопересечения (например, термы $5q\sigma$ и $4f\sigma$ для Z=5 на рис. 3, $8k\sigma$ и 7i σ для Z=8 на рис. 6). При Z > 7 картину псевдопересечения образует еще одна пара термов:

H

N

$$N = Z - 1; l = Z - 2; m = 0; (n' = Z - 1; n' = 0; n' = Z - 2; m = 0)$$

$$= Z - 2; ! = Z - 3; m = 0; (n' = Z - 2; n' = 0; n' = Z - 3; m = 0)$$

(например, 7іо н. бһо для Z = 8 см. рис. 6). С ростом Z указанная тенденция сохраняется, т.е. число таких "взаимодействующих" пар термов увеличивается.

Отметям характерные признаки описанных термов: все они имеют максимальный момент $\ell = N - 1$, что соответствует в теории Бора круговым орбитам, а в Штаркэффекте – наибольшей плотности электронного облака между ядрами Z_1 и Z_2 , так как при этом $n_2 - a_1 = \max^{-(\theta)}$; кроме того, их "раднальная" волновая функция $X(\xi)$ не имеет нулей во всей области определения ξ , т.е. $a_{\ell} = n_{\star} = n'_{\star} = 0$.

Отметим еще одну особенность этих псевдопересечений: для них при том же значении R , что и для W(R) происходит псевдопересечение констант разделения $\lambda(R)$ соответствующих уровней, в то время как для обычных пересечений константы $\lambda(R)$ в точке пересечения термов W(R) сильно различаются (см. рис. Зг, где приведены значения величин $A = \lambda + p^2$ для различных термов при Z=5). Заметим, что в силу невырожденности одномерной краевой задачи кривые $\lambda(R)$ и W(R) для различных уровней не могут пересечься при одном и том же значении R

Своеобразие "взанмодействия" термов проявляется также в том, что в области псевдопересечения терм с N = Z - 1 обладает свойствами терма с N = Z. В частности, для терма с N = Z ($5q\sigma$ для Z = 5) в приближении LCAO при значениях R справа от точки псевдопересечения справедлива формула (6a) для поляризации основного уровня атома водорода, в который при $R \rightarrow \infty$ переходит терм $5q\sigma$. Оказалось, что слева от точки псевдопересечения формула (6a) хорошо описывает терм с N = Z - 1 (4f\sigma для Z = 5), т.е. формально термы $5q\sigma$ и 4f σ пересекаются. В действительности, конечно, этого не происходит, так как из анализа поведения термов при $R \rightarrow 0$ (см. рис. 3) следует, что при этом термы $5g\sigma$ и 4f σ не просто пересекутся, а перейдут друг в друга. Последнее невозможно, так как эквивалентно нарушению теоремы о сохранении числа нулей волновой функции Y (η) при изменении параметра R и таких следствий теоремы как правила соответствия термов при R + 0 и $R + \infty$

В работе^{/7/} методом LCAO в точке псевдопересечения было получено общчное пересечение термов, что означает неприменимость метода LCAO в этой области значений R . Это тем более странно, что все указанные псевдопересечения возникают или в области потенциального барьера (E(R) ~ U_{max} (R)), или за барьером. т.е. при E(R) < U_{max} (R) (см. рис. 1-6).

Возникает своеобразная ситуация: формулы LCAO, которые хорощо выполияются в широкой области значений R по обе стороны от точки псевдопересечения,

в окрестности этой точки совершенно непригодны, так как приводят к пересечению термов. Согласно результатам работы^{2/}, не существует общих запретов для любых пересечений термов в системе $Z_1 e Z_2$, поэтому в данном случае должны существовать дополнительные правила отбора, которые отличают термы с $n_1 = n'_1 = 0$ от всех прочих.

Рассмотрям это явление более детально. При R→∞ метод LCAO приводит к следующим выражениям для полной энергии W(R) системы peZ:

$$W_{1} = -\frac{1}{2} - \frac{9}{4} - \frac{Z^{2}}{R^{4}}$$
для терма с N = Z; ℓ = Z-1;
 $W_{2} \approx -\frac{1}{2} \left(\frac{Z}{Z-1}\right)^{2} - \frac{Z-1}{R} - \frac{3}{2} \frac{(Z-1)(Z-2)}{ZR^{2}}$ для терма с N = Z-1; ℓ = Z-2.
(7)

Тогда из условия W1 = W2 получим пересечение термов в точке R = R0 :

$$R_{0} \approx 2 \cdot \frac{(Z-1)^{3}}{2Z-1}.$$
 (8)

Однако из уравнения (2a) следует, что при любом R должно выполняться соотношение $\frac{2}{(A = \lambda + p^2)}$:

$$(\mathbf{A}_{1} - \mathbf{A}_{2}) \int_{1}^{\infty} X_{1} X_{2} d\xi = (\mathbf{p}_{1}^{2} - \mathbf{p}_{2}^{2}) \int_{1}^{\infty} X_{1} \xi^{2} X_{2} d\xi.$$
(8)

Поэтому из условия $p_1 = p_2$ в точке пересечения следует либо $A_1 = A_2$, либо $\int_{0}^{\infty} X_1 X_2 d\xi = 0$. Первое невозможно, так как задача невырождена. Второе условие для термов $n_1 = n_1' = 0$ также невозможно, так как в этом случае поднитегральное выражение положительно во всей области определения. Следовательно: такие термы не могут пересекаться между собой, хотя сближения между ними возможны. Из соотношения (9) следует, что при $\Delta p^2 = p_1^2 - p_2^2 + 0$ одновременно $\Delta A + 0$. Последнее можно установить и непосредственно, если использовать выражения для A при R >>1, $n_1 = n_1' = 0$, приведенные в работе $\frac{72}{2}$.

В этом случае:

$$\frac{\Delta A}{\Delta p^2} = 1 + \frac{1}{p} + 0 \left(\frac{1}{p^2} \right) .$$
 (10)

Подчеркнем, что обнаруженное "взанмодействие" термов не имеет динамической природы, так как в системе **peZ** всего один электрон, а ядра предполагаются фиксихх). По существу, мы имеем здесь пример своеобразного взаимодействия

х) Эти соображения принадлежат С.С. Герштейну.

xx) Обычно картина псевдопересечения возникает в точке пересечения уровней при учете возмущений от движения ядер, взаимодействия электронов и т.д. /8/.

конфигураций и потому описанное явление можно назвать конфигурационным взаимодействием термов.

Волновые функции системы реZ

На рис. 7 и 8 приведены волновые функции $X(\xi)$ и $U(\eta)$ системы реZ при Z =5 для термов 5g σ , 4f σ и 4s σ . Как и следовало ожидать, при R + 0 они описывают движение электрона в поле ядра с зарядом Z+1.

Обратим внимание на особенности поведения волновых функций при R = 7 и R = 13: в частности, при R = 13 волновые функции термов $5 g\sigma$ и $4f\sigma$ весьма подобны. Далее, несмотря на то, что при $R \to \infty$ терм $4f\sigma$ принадлежит системе eZ, его волновая функция уже при R = 7 сосредоточена вблизи протона. Это как раз и соответствует утверждению, что слева от точки псевдопересечения терм $4f\sigma$ приобретает свойства терма $5g\sigma$. При дальнейшем увеличении R, справа от точки псевдопересечения (R=19), волновые функции системы peZ переходят в волновые функции изолированных атомов ер и eZ.

Возможные применения

 Используя результаты данной работы, можно оденить характер и границы применимости различных приближений, в частности, значения R, при которых справедливы асимптотические формулы. Например, из анализа кривых следует, что при R>>1 существует область значений R, где приближение LCAO неприменимо.

2. Полученные результаты позволяют вычислить вероятности радиационных переходов *π*⁻-мезона, движущегося в кулоновском поле двух фиксированных нуклонов. Такое вычисление представляет физический интерес в связи с экспериментальными^{/10/} и теоретическими^{/4/} работами по поглощению остановившихся *π*⁻-мезонов в водородосодержащих веществах, а также в связи с экспериментами по изучению мезорентгеновской серии в химических соединениях^{/11/}.

3. В теории химической связи и спектров молекул широко применяют метод молекулярных орбит ^{/7/}, для приближенного нахождения которых обычно используют лищейные комбинации атомных функций в сочетании с вариационным принципом. Очевидно, решив уравнения (1), мы получим точную картину молекулярных орбиталей.

4. В некоторых случаях для оценки сечений реакций перезарядки типа $A + B^+ + A^+ + B$ и аналогичных им достаточно знать расстояние R, на котором происходит пересечение термов, и значения производных $\partial E/\partial R$ в этой точке $^{/6/}$.

Все эте величены просто определеть, зная систему термов.

5. Однако основная область применения полученных результатов связана с разнообразными процессами с участнем 3-х частии, взаимодействующих по закону Кулона. В частности, сюда относятся задачи о перехвате и несимметричной перезарядке типа:

$$p\mu^{-} + Z \rightarrow Z\mu^{-} + p$$

$$p\mu^{-} + Z \rightarrow Z\mu^{-} + p + \gamma;$$

пропессы образования мезомолекул:

1

катализ ядерных реакций и -мезонами:

$$p\mu^{-} + Z \rightarrow p\mu^{-}Z \rightarrow (Z+1) + \mu^{-};$$

атомах водорода и другие сходные вопросы. рассеяние протонов и позитронов на

В заключение выражаем глубокую благодарность С.С. Герштейну за пристальный и стимулирующий интерес в процессе всей работы и С.П. Аллилуеву за ценные обсуждения. .

Литература

- 1. E. Teller, Z. F. Phys. 61, 458 (1930). W. G. Baher, H. R. Hasse, Proc. Camb. Phil. Soc. 31, 564 (1938). S.K. Charkavarty, Phil. Mag. 28, 423 (1939).
- 2. С.С. Герштейн, В.Д. Кривченков, ЖЭТФ, 40, 1491 (1961).
- 3. С.С. Герштейн, Л.И. Пономарев, Т.П. Пузынина. ЖЭТФ, 48, 632 (1965).
- 4. Л.И. Пономарев. Ядерная физика, 2, 223 (1965).
- 5. D.R. Bates, K. Ledsham, A.L. Stewart, Phil. Trans. Roy. Soc. A246, 215 (1953).
- 6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшин, Квантовая механика, Физматгиз, Москва, 1963.
- 7. С.С. Герштейн. ЖЭТФ, 43, 706 (1962).
- 8. Дж. Слэтер. Электронная структура молекул, "Мир", Москва, 1965.
- 9. Г. Бете. Квантовая механика простейших систем. ОНТИ, 1935.
- 10. А.Ф. Дунайцев, В.Н. Петрухан, Ю.Д. Прокошкан, В.И. Рыкалан. ЖЭТФ, 42, 1680 (1962). A.F. Dunaitsev, V.I. Petrukhin, Yu. D. Prokoshkin, Nuovo Cim. 34, 521 (1964). M. Charbe, P. Depommier, J. Heintze, V. Sorgel. Phys. Lett. 5, 67. (1963).
- 11. В.Г. Зинов, А.Д. Конин, А.И. Мухин. Ядерная физика, 2, 859 (1965). В.Г. Зинов, А.Д. Конин, А.И. Мухин. Препринт ОИЯИ Р-2039, Дубна 1965.

Рукопись поступила в издательский отдел 4 ноября 1966 г. 10



Рис. 1.



.





Pac. 2.



Рис. 2а.



Рис. 3.



















Pac. 4a.















Рис. 6а.



Рис. 7.



Pac. 8.