

**P2 - 3012**

**Д.И. Пономарев, Т.П. Пузынина**

**ЗАДАЧА ДВУХ ЦЕНТРОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ**

**Математическая часть**

## В в е д е н и е

Различные задачи квантовой механики приводят к необходимости решать следующую систему уравнений Штурма-Лиувилля:

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

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

на интервале:

$$-1 \leq \eta \leq 1, \quad 1 \leq \xi < \infty$$

с условиями ограниченности решений на границах интервала. Здесь:  $b$  и  $b'$  — заданные параметры;  $p$  и  $\lambda$  — собственные значения системы (1), которые надлежит определить.

Отметим некоторые особенности этих уравнений. Уравнения (1) имеют две регулярные особые точки (+1) и одну нерегулярную ( $\infty$ ). К ним применимы многие общие теоремы, справедливые для обыкновенных линейных дифференциальных уравнений второго порядка; в частности, дискретный спектр этих краевых задач невырожден<sup>1/1</sup>. При  $p^2 = 0$ ,  $b = 0$  уравнение (1б) переходит в уравнение для присоединенных функций Лежандра, а уравнение (1а) при  $\xi \gg 1$  — в уравнение для полиномов Лагерра. В общем случае, когда  $b \neq 0$  и  $p^2 \neq 0$ , решения уравнений (1) можно рассматривать как обобщение соответствующих специальных функций, через которые, однако, эти решения выражены быть не могут. Поэтому остается только один путь: численно решить уравнения (1). Решая уравнения (1а) и (1б) совместно, можно определить собственные значения  $p$  и  $\lambda$  как функции параметров  $b$  и  $b'$ , а также целых чисел  $n_\xi, n_\eta, m$ , где  $n_\xi$  и  $n_\eta$  — число нулей функций  $X(\xi)$  и  $Y(\eta)$ . Однако осуществление этой программы сильно осложняется тем, что уравнения (1а) и (1б) связаны между собой через величины  $p$  и  $\lambda$ .

Обычно поступают следующим образом<sup>2-4/</sup>: ищут решения  $X(\xi)$  и  $Y(\eta)$  в виде разложений по некоторым функциям  $u_n$  и  $v_n$ :

$$X(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n u_n(\xi), \quad (2a)$$

$$Y(\eta) = \sum_{s=0}^{\infty} c_s v_s(\eta), \quad (26)$$

$$\varepsilon_{-1} = C_{-1} = 0 \quad (3)$$

При удачном выборе разложений (2), подставляя их в уравнения (1), получим трехчленные рекуррентные соотношения типа:

$$a_s \varepsilon_{s+1} - \beta_s \varepsilon_s + \gamma_s \varepsilon_{s-1} = 0, \quad (4a)$$

$$\rho_s C_{s+1} - \lambda_s C_s + \delta_s C_{s-1} = 0, \quad (4б)$$

где  $a_s$ ,  $\beta_s$  и  $\gamma_s$ ;  $\rho_s$ ,  $\lambda_s$  и  $\delta_s$  - известные функции параметров задачи  $p$ ;  $\lambda$ ,  $\beta'$  и  $\beta$ .

С учетом равенства  $\varepsilon_{-1} = C_{-1} = 0$  соотношения (4) эквивалентны бесконечным цепным дробям:

$$\beta_0 = \frac{a_0 \gamma_1}{\beta_1 - \frac{a_1 \gamma_2}{\beta_2 - \dots}}, \quad (5a)$$

$$\lambda_0 = \frac{\rho_0 \delta_1}{\lambda_1 - \frac{\rho_1 \delta_2}{\lambda_2 - \dots}} \quad (5б)$$

Сходимость этих цепных дробей для регулярных решений доказана в работах /3,5/.

Таким образом, задача совместного решения уравнений (1) сводится к решению двух связанных уравнений:

$$\begin{aligned} f_1(p, \lambda) &= 0, \\ f_2(p, \lambda) &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$f_1 \equiv f_{N_1} = \beta_0 - \frac{a_0 \gamma_1}{\beta_1 - \frac{a_1 \gamma_2}{\beta_2 - \dots}} - \frac{a_{N_1-1} \gamma_{N_1}}{\beta_{N_1}}, \quad (7a)$$

$$f_2 \equiv f_{N_2} = \lambda_0 - \frac{\rho_0 \delta_1}{\lambda_1 - \frac{\rho_1 \delta_2}{\lambda_2 - \dots}} - \frac{\rho_{N_2-1} \delta_{N_2}}{\lambda_{N_2}}, \quad (7б)$$

а  $N_1$  и  $N_2$  означают число членов в целных дробях (5а) и (5б). Выбирая числа  $N_1$  и  $N_2$  достаточно большими, можно вычислить значения  $\rho$  и  $\lambda$  с наперед заданной точностью. Зная величины  $\rho$  и  $\lambda$  и учитывая условие (3), из соотношений (4) легко вычислить последовательно все коэффициенты разложения  $C_n$  и  $\xi_n$ , т.е. найти решения  $X(\xi)$  и  $Y(\eta)$  с выбранной точностью. Тем самым решение поставленной задачи закончено.

Данная математическая задача возникла при решении конкретной физической задачи о движении электрона в поле двух фиксированных зарядов  $Z_1$  и  $Z_2$ , удаленных на расстояние  $R$  (так называемая задача двух центров квантовой механики, подробнее см. /2-8/). В этом случае:

$$\rho^2 = -\frac{R^2}{2}E; \quad b' = R(Z_2 + Z_1); \quad b = R(Z_2 - Z_1). \quad (8)$$

Поэтому при фиксированных  $Z_1$  и  $Z_2$  все величины задачи зависят только от одного непрерывного параметра  $R$  и целых чисел  $n_\xi, n_\eta, m$ :

$$E = E_{n_\xi n_\eta m}(R),$$

$$\lambda = \lambda_{n_\xi n_\eta m}(R), \quad (9)$$

где числа  $n_\xi$  и  $n_\eta$  равны числу нулей решений  $X(\xi)$  и  $Y(\eta)$  соответственно. Мы рассмотрим детально именно этот случай и поэтому в дальнейшем будем пользоваться физической терминологией, согласно которой кривые  $E = E(R)$  называются термами, решения  $X(\xi)$  и  $Y(\eta)$  уравнений (1) - волновыми функциями, а число нулей решений  $n_\xi, n_\eta$  и  $m$  - квантовыми числами.

Термы  $E_{n_\xi n_\eta m}(R)$  представляют энергию электрона в поле двух зарядов  $Z_1$  и  $Z_2$  как функцию расстояния  $R$  между зарядами. Поскольку краевая задача (1) не вырождена, то каждому набору квантовых чисел  $n_\xi, n_\eta, m$  отвечает только одна кривая  $E(R)$ . При  $R = 0$  каждый терм принято характеризовать сферическими квантовыми числами  $N, \ell, m$ , которые определяются следующим образом<sup>x/</sup>:

$$N = n_\xi + \ell + 1,$$

$$\ell = n_\eta + |m|.$$

Поскольку при изменении  $R$  число нулей волновых функций измениться не может<sup>/1/</sup>, эта классификация термов имеет смысл при произвольных  $R$ , и мы ею в дальнейшем будем пользоваться.

<sup>x/</sup> В квантовой механике используют обычно спектроскопические обозначения, согласно которым  $N$  обозначают числами,  $\ell$  - латинскими буквами, а  $m$  - греческими. При этом  $N = 1, 2, 3, \dots$   $\ell = s, p, d, f, g$ , что соответствует ряду:  $0, 1, 2, 3, \dots$   $m = \sigma, \pi, \delta$   $(0, 1, 2, \dots)$ . Например, символ  $3d\sigma$  означает терм с  $N = 3, \ell = 2, m = 0$ .

Выбор разложений

Для функции  $\chi(\xi)$  обычно используют разложение Яффе /7/:

$$\chi(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{m}{2}} (\xi + 1)^\sigma e^{-p \sum_{s=0}^{\infty} \delta_s \left(\frac{\xi-1}{\xi+1}\right)^s}, \quad (10)$$

$$\sigma = \frac{b'}{2p} - (m + 1)$$

или Хиллерасса /2/:

$$\chi(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{m}{2}} e^{-p \sum_{s=0}^{\infty} \delta_s L_s^m [2p(\xi - 1)]}. \quad (10a)$$

Для функции  $Y(\eta)$  известно 3 разложения /3/:

$$Y(\eta) = (1 - \eta^2)^{m/2} e^{-p\eta \sum_{s=0}^{\infty} C_s P_{s+m}^m(\eta)}, \quad (11a)$$

$$Y(\eta) = (1 - \eta^2)^{m/2} e^{-p\eta \sum_{s=0}^{\infty} C_s L_s^m [2p(1 + \eta)]}. \quad (11b)$$

$$Y(\eta) = (1 - \eta^2)^{m/2} e^{-p \sum_{s=0}^{\infty} C_s (1 + \eta)^s}, \quad (11b)$$

где  $P_{s+m}^m$  - присоединенные функции Лежандра, а  $L_s^m$  - присоединенные полиномы Лагерра. Все эти разложения эквивалентны, но выражения для величин  $\rho_s$ ,  $\lambda_s$  и  $\delta_s$  в соотношениях (4) будут, конечно, различными.

Разложения (11) хорошо сходятся в интервале  $\eta = [-1, 0]$  и хуже при  $\eta \rightarrow 1$ . Поэтому в области  $\eta = [0, 1]$  используются другие разложения:

$$Y(\eta) = (1 - \eta^2)^{m/2} e^{p\eta \sum_{s=0}^{\infty} C'_s P_{s+m}^m(\eta)}, \quad (13a)$$

$$Y(\eta) = (1 - \eta^2)^{m/2} e^{p\eta \sum_{s=0}^{\infty} C'_s L_s^m [2p(1 - \eta)]}, \quad (13b)$$

$$Y(\eta) = (1 - \eta^2)^{m/2} e^{p\eta \sum_{s=0}^{\infty} C'_s (1 - \eta)^s}. \quad (13b)$$

Рекуррентные соотношения (46) примут теперь вид:

$$\rho'_s C'_{s+1} - \lambda'_s C'_s + \delta'_s C'_{s-1} = 0. \quad (4b)$$

где  $\rho'_s$ ,  $\lambda'_s$  и  $\delta'_s$  для разложений (13) отличаются от соответствующих величин в разложениях (11a) и (11b) заменой  $b \rightarrow -b$  а от величин разложения (11б) - заменой  $p \rightarrow -p$ . Существование 2 типов разложений (11) и (13) для  $Y(\eta)$  имеет вполне определенный физический смысл и связано с тем, что существует два типа термов при  $R \rightarrow \infty$ . При  $R = 0$  электрон связан с обоими зарядами сразу, но при удалении зарядов друг от друга он может остаться либо у заряда  $Z_1$ , либо у заряда  $Z_2$ . Соответственно этому в дальнейшем будем различать  $eZ_1$ -термы и  $eZ_2$ -термы, в которые непрерывно переходят термы  $E_{Nl_m}(R)$  при  $R \rightarrow \infty$ . Если поместить заряды  $Z_1$  и  $Z_2$  соответственно в точки  $\eta = -1$  и  $\eta = 1$ , то разложения (11) будут соответствовать  $eZ_1$ -термам, а разложения (13) -  $eZ_2$ -термам. При этом, как показано в работе /8/, волновые функции  $eZ_1$ -термов при  $Z_1 \neq Z_2$  сосредоточены в окрестности точки  $\eta = -1$ , экспоненциально затухают по направлению к заряду  $Z_2 (\eta = 1)$  и характеризуются числом нулей  $n_2$ , которое может не совпадать с общим числом нулей  $n_\eta$  функции  $Y(\eta)$ . Для  $eZ_2$ -термов при  $R \rightarrow \infty$  характерное число нулей равно  $n'_2$ , а волновые функции  $Y(\eta)$  сосредоточены вблизи  $\eta = +1$ . Число нулей функции  $X(\xi)$  в этом случае принято обозначать через  $n_1 = n\xi$  (или  $n' = n\xi$ ), а весь набор  $n, n_1, n_2, m$  (или  $n', n'_1, n'_2, m$ ) называется параболическими квантовыми числами ( $n = n_1 + n_2 + m + 1$ ).

### Вычисление собственных значений $\rho$ и $\lambda$

Собственные значения  $\rho$  и  $\lambda$  находим из условия минимума функционала

$$I^2 = \omega_1 f_1^2 + \omega_2 f_2^2, \quad (14)$$

где  $\omega_i = \left[ \left( \frac{\partial I_1}{\partial \rho} \right)^2 + \left( \frac{\partial I_1}{\partial \lambda} \right)^2 \right]^{-1/2}$ ,  $i = 1, 2$ ,

используя стандартную программу МНК (метод наименьших квадратов), написанную И.Н. Склиным /8/. Однако, используя выражения (7) для функций  $f_i$ , нельзя получить решение задачи для высоких термов (с большими значениями  $N$  и  $l$ ) при  $Z_2 > 3$  по следующей причине. Цепные дроби (7a) и (7б) содержат сингулярности соответственно в  $n_1$ -ом и  $l$ -ом членах от начала. Поэтому при вычислении функций  $f_1$  и их численном дифференцировании резко возрастает погрешности вычислений и случайные ошибки.

В частности, по этой причине в некоторой области  $R$  при использовании различных разложений (11) результаты расчетов не совпадают. Положение можно немного исправить, выделив указанные сингулярности, для чего необходимо частично обернуть цепные дроби (7). Однако общий способ преодоления этих трудностей состоит в следующем: представим конечные цепные дроби (7) в виде отношения двух функций

$$f_1 = \frac{\sigma_{N_1}^{(1)} + 1}{\kappa_{N_1}^{(1)}}, \quad (15)$$

где функции  $\sigma_{N_1+1}^{(1)}$  и  $\kappa_{N_1}^{(1)}$  — заданные полиномы от переменных  $\rho$  и  $\lambda$ . Поскольку нас интересуют только нули функций  $I_1$ , то для вычисления собственных значений  $\rho$  и  $\lambda$  достаточно решить систему алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} \sigma_{N_1+1}^{(1)}(\rho, \lambda) &= 0, \\ \sigma_{N_2+1}^{(2)}(\rho, \lambda) &= 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Функции  $\sigma_{N_1+1}^{(1)}$  и производные от них по параметрам  $\rho$  и  $\lambda$  находятся из рекуррентных соотношений, которые выписаны в Приложении 1.

Конкретный вид полиномов (16) зависит от выбора разложений (10) и (11), которые были исследованы в данной работе. Оказалось, что разложение Яффе (10) для функции  $X(\xi)$  хорошо сходится во всей области изменения  $\xi$ . Несколько сложнее положение с функцией  $Y(\eta)$ : предварительный анализ разложений (11) показывает, что в области малых  $R$  наиболее пригодно разложение (11а), а при  $R \gg 1$  — разложение (11б) и (11в).

При численном решении уравнений (16) оказалось, что разложение (11а) применимо вплоть до значений  $R = 20 \div 40$ . Вне этой области падает точность вычисления термов и одновременно значения производных  $\partial I_1 / \partial \rho$  и  $\partial I_1 / \partial \lambda$  (необходимые для работы МНК) резко возрастают до уровня  $10^9 \div 10^{19}$ . Это, однако, не приводит к трудностям, т.к. при этих значениях  $R$  уже справедливы асимптотические формулы для  $\rho(R)$  и  $\lambda(R)$ . Точные границы применимости разложения (11а) различны для разных термов и определяются точностью вычисления термов  $\epsilon$ :

Разложение (11в) иногда целесообразно использовать при  $R \gg 1$  для  $\epsilon Z_1$  — термов.

Разложение (10а) вполне эквивалентно разложению (10).

Особые трудности возникают при вычислении термов, которые образуют картину псевдопересечения (см. рис. 1 и 2, термы  $5g\sigma$  и  $4f\sigma$ ), и подробно обсуждались в первой части данной работы [9]. Свообразное взаимодействие этих термов требует видоизменения общей методики вычисления. При  $Z_1 = 1$ ,  $Z_2 = Z$ ; и  $4 \leq Z \leq 6$  взаимодействуют термы с квантовыми числами

$$N = Z; \quad \ell = Z - 1 \quad \text{и} \quad N = Z - 1; \quad \ell = Z - 2;$$

при  $7 \leq Z \leq 8$  к ним добавляется терм с квантовыми числами:

$$N = Z - 2; \quad \ell = Z - 3.$$

При дальнейшем увеличении  $Z$  число таких "взаимодействующих" термов увеличивается.

Подробный алгоритм для вычисления собственных значений  $\rho_{N\ell m}(R)$  и констант разделения  $\lambda_{N\ell m}(R)$  дан в Приложении 1. Рис. 1 и 2 иллюстрируют зависимость величин  $\rho$  и  $\lambda$  от  $R$  для различных термов при  $Z = 5$ .

### Вычисление волновых функций и матричных элементов

Знание собственных значений  $\rho_{N\ell m}(R)$  и  $\lambda_{N\ell m}(R)$  позволяет вычислять функции  $X_{N\ell m}(\xi; R)$  и  $Y_{N\ell m}(\xi; R)$  с заданной точностью во всей области их определения. Для функции  $X(\xi)$  использовано разложение (10), а для функции  $Y(\eta)$  — разложения (11в) и (13в), т.к. при  $R \gg 1$  они сходятся быстрее, чем разложения (11а) и (13а), а при  $R \ll 1$  эквивалентны им. Соответствующие коэффициенты  $\varepsilon_n$ ,  $C_n$  (для  $eZ_1$ -термов) и  $C'_n$  (для  $eZ_2$ -термов) вычисляются из рекуррентных соотношений (4а), (4б) и (4в) с учетом условий:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{-1} &= C_{-1} = C'_{-1} = 0, \\ \varepsilon_0 &= C_0 = C'_0 = 1. \end{aligned} \tag{17}$$

Картина волновых функций при различных  $R$  для термов  $5g$ ,  $4f$  и  $4d$  системы  $Z_1 = 1$ ;  $Z_2 = 5$  приведена на рис. 3 и 4. Обращаем внимание на особенности поведения волновых функций при  $R = 13$ , которые связаны с явлениями псевдопересечения термов.

В различных физических задачах (см. /9, 10/) необходимо знать интегралы вида:

$$\begin{aligned} K_{ij}(R) &= \int dr \psi_i(\xi, \eta; R) (-\Delta_{\vec{r}}) \psi_j(\xi, \eta; R), \\ Q_{ij}(R) &= \frac{\vec{r}}{R} \int dr \psi_i(\xi, \eta; R) (-\nabla_{\vec{r}}) \psi_j(\xi, \eta; R), \\ R_{ij}(R) &= \int dr \psi_i(\xi, \eta; R) \frac{R}{2} \xi \eta \psi_j(\xi, \eta; R), \\ \psi_i(\xi, \eta; R) &= X_i(\xi; R) Y_i(\eta; R), \\ dr &= \frac{\pi R^3}{4} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta. \end{aligned} \tag{18}$$

Аналитические выражения для матричных элементов  $K_{ij}$  и  $Q_{ij}$  приведены в Приложении II. Там же описаны некоторые технические детали вычисления функций и интегралов задачи.

На рис. 5 и 6 приведены графики матричных элементов  $K_{00}$ ,  $K_{11}$ ,  $K_{10}$ ,  $Q_{10}$  для системы  $Z_1 = 1$ ;  $Z_2 = 2$ . (Здесь положено:  $1 \equiv 2p\sigma = \{N=2; \ell=1; m=0\}$ ;  $0 \equiv 1s = \{N=1; \ell=m=0\}$ ).



Таким образом, наша задача выполнена: построен алгоритм для вычисления собственных значений и собственных функций системы уравнений (1), а также матричных элементов по этим функциям.

Таблицы некоторых термов для систем  $Z_1 = 1$ ;  $Z_2 = 3 \div 8$ , а также матричные элементы (18) для системы  $Z_1 = Z_2 = 1$  будут опубликованы в отдельной работе.

В заключение отметим, что полученные функции  $\psi_1(\xi, \eta; R)$  удовлетворяют условию ортогональности

$$\int dr \psi_1 \psi_j = \delta_{ij}$$

с точностью  $10^{-5} \div 10^{-3}$  (иногда  $10^{-2}$  в зависимости от значения  $R$ ).

Мы глубоко признательны С.С. Герштейну за постоянное внимание и интерес к работе, а также Л.И. Чириковой за помощь при составлении таблиц и построении большого количества графиков.

## ПРИЛОЖЕНИЕ I

Программа составлена применительно к системе команд ЭВМ М-20 и предназначена для вычисления собственных значений  $P_{Nl_m}(R)$  и  $\lambda_{Nl_m}(R)$  с заданной точностью  $\epsilon$  и заданным шагом  $\Delta R$  для выбранного терма, который определяется набором квантовых чисел  $Nl_m$  и значениями зарядов  $Z_1$  и  $Z_2$ .

Для работы программы необходимо задать следующую информацию: признак терма:  $= 0$  - для  $eZ_1$  - термов;  $\neq 0$  для  $eZ_2$  - термов. Значения зарядов  $Z_1$  и  $Z_2$  (всегда  $Z_1 \leq Z_2$ ); параболические квантовые числа выбранного терма:

$n_1, n_2, m$  для  $eZ_1$  - термов или  $n'_1, n'_2, m$  для  $eZ_2$  - термов;

$R_N$  - начальное значение  $R$ ;

$\Delta R_1$  - шаг, с которым вычисляется терм до  $R = R_{cp}$ .

$R_{cp}$  - значение  $R$ , начиная с которого можно изменить шаг  $\Delta R$ ;

$\Delta R_2$  - шаг вычисления терма от  $R_{cp}$  до  $R_k$ ;

$R_k$  - конечное значение  $R$ .

По заданной информации вычисляются дополнительные характеристики терма (выпишем их для  $eZ_1$  - термов):

значения  $Nl_m$  по формулам соответствия работы  $^{1/8}$  (везде в дальнейшем положим  $m \equiv |m|$ ):

$$l = \begin{cases} 2n_2 + m + n \cdot \frac{Z_2 - Z_1}{Z_1}, & \text{если отношение } n \cdot \frac{Z_2}{Z_1} = \text{целому числу} \\ n_2 + m + 1 + \text{Ent}(n_2 + n \cdot \frac{Z_2 - Z_1}{Z_1}), & \text{если } n \cdot \frac{Z_2}{Z_1} \neq \text{целому числу} \end{cases} \quad (II.1)$$

( $\text{Ent}(x)$  означает целую часть от  $x$ )

$$N = \ell + n_1 + 1,$$

$$n = n_1 + n_2 + m + 1$$

( П . 2 )

асимптотические значения  $p$ ,  $\Delta p$ ,  $\lambda$ ,  $\Delta \lambda$  для  $R = R_H$  (если  $R_H$  близко к нулю и задано  $\Delta R > 0$ ) /8,11/:

$$p = \frac{R}{2} \sqrt{-2E}; \quad \lambda = A - p^2;$$

$$E = -\frac{(Z_1 + Z_2)^2}{2N^2} - 2R^2 \cdot \frac{Z_1 Z_2 (Z_1 + Z_2)^2}{N^3 (2\ell - 1)(2\ell + 1)(2\ell + 3)} \left[ 1 - \frac{3m^2}{\ell(\ell + 1) + 0,1} \right];$$

( П . 3 )

$$A = -\ell(\ell + 1) + \frac{1}{2} p^2 \left[ 1 - \frac{m^2}{\ell(\ell + 1) + 0,1} \right] - \frac{1}{8} \frac{R^2 (Z_2 - Z_1)^2}{N^2} \left[ 1 - \frac{3m^2}{\ell(\ell + 1) + 0,1} \right];$$

$$\Delta p = \frac{\partial p}{\partial R} \Delta R; \quad \Delta \lambda = \frac{\partial \lambda}{\partial R} \Delta R.$$

При  $R \gg 1$  задается  $\Delta R < 0$  и вычисляются асимптотические значения  $p, \Delta p, \lambda, \Delta \lambda$  по формулам /8/:

$$E = -\frac{Z_1^2}{2n^2} - \frac{Z_2}{R} + \frac{3}{2} n(n_1 - n_2) \cdot \frac{Z_2}{Z_1 R^2},$$

$$A = p^2 + 2p(2n_1 + m + 1) - R(Z_2 + Z_1) +$$

( П . 4 )

$$+ (2n_1 + 1)(n_1 + m + 1) - n_1 - \frac{R}{2p} (Z_1 + Z_2)(2n_1 + m + 1).$$

Эта предварительная информация, необходимая для работы МНК, выдается затем на печать в следующем порядке:

$$\text{Признак} = 0; Z_1, Z_2, n_1, n_2, m, \ell, N; \lambda, p, \Delta \lambda, \Delta p. \quad ( П . 5 )$$

Информация для  $eZ_2$ -термов отличается от выражений (II.3) (II.4) и (II.5) заменой:

$$\text{Признак} \neq 0; \quad n_1 \rightarrow n'_1; \quad n_2 \rightarrow n'_2; \quad Z_1 \rightleftharpoons Z_2. \quad ( П . 6 )$$

При этом  $\ell$  вычисляется по формулам /8/:

$$l = \begin{cases} n'_2 + m, & \text{если } n'_2 < n' \cdot \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2}, \\ n'_2 + m + 1 + \varepsilon_{\text{ат}} + (n'_2 - n') \cdot \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2}, & \text{если } n'_2 \geq n' \cdot \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2}. \end{cases} \quad (\text{II.2a})$$

Программа МНК минимизирует функционал

$$f^2 = \omega_1 f_1^2 + \omega_2 f_2^2, \quad (\text{II.7})$$

где функции  $f_1 = \sigma_{N_1+1}^{(1)}$  и  $f_2 = \sigma_{N_2+1}^{(2)}$  вычисляются из рекуррентных соотношений, которые для функции  $f_1$  имеют следующий вид:

$$\sigma_{k+1} = \sigma_k \bar{\beta}_{N_1-k} - \sigma_{k-1} \bar{\alpha}_{N_1-k} \bar{\gamma}_{N_1-k+1}; \quad (\text{II.8})$$

$$\sigma_0 = 1; \quad \sigma_{-1} = 0;$$

$$k = 0, 1, 2, \dots, N_1.$$

При этом

$$\bar{\alpha}_s = \alpha_s \cdot (1 + \beta_s^2)^{-1/2}; \quad \bar{\beta}_s = \beta_s \cdot (1 + \beta_s^2)^{-1/2}; \quad \bar{\gamma}_s = \gamma_s \cdot (1 + \beta_s^2)^{-1/2};$$

$$\alpha_s = (s+1)(s+m+1);$$

$$\begin{aligned} \beta_s &= 2s^2 - m(m+1) - \lambda - b' + (2s+m+1)(2p-\sigma) = \\ &= 2s(s+2p-\sigma) - \lambda - 2p\sigma - (m+1)(m+\sigma); \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

$$\gamma_s = (s-1-\sigma)(s-m-1-\sigma) = (s - \frac{b'}{2p})(s+m - \frac{b'}{2p}).$$

Такая нормировка величин  $\alpha_s$ ,  $\beta_s$  и  $\gamma_s$  необходима, т.к. при  $s \gg 1$   $\beta_s \approx s^2$ , и функция  $f_1$  в промежуточных вычислениях достигает величины  $\approx N_1^{4N_1}$ . То есть число членов  $N_1$  в функции  $f_1$  нельзя взять большим 7, что явно недостаточно для вычисления термов с высокой точностью.

Функция  $f_2$  для  $eZ_1$ -термов вычисляется аналогично после замен:

$$N_1 \rightarrow N_2;$$

$$\alpha_s \rightarrow \rho_s; \quad \beta_s \rightarrow \lambda_s; \quad \gamma_s \rightarrow \delta_s.$$

где для разложения (11a) величины  $\rho_s$ ,  $\lambda_s$  и  $\delta_s$  имеют следующий вид:

$$\rho_s = \frac{(s+2m+1)[b-2p(s+m+1)]}{2(s+m)+3};$$

$$\lambda_s = \lambda + (s+m)(s+m+1);$$

$$\delta_s = \frac{s \cdot [b + 2p(s+m)]}{2(s+m)-1};$$

( П.10)

$$b = R(Z_2 - Z_1); \quad b' = R(Z_2 + Z_1); \quad \sigma = \frac{b'}{2p} - (m+1).$$

При вычислении функции  $i'_2$  для  $eZ_2$ -термов необходимо дополнительно положить:

$$\lambda_s \rightarrow -\lambda_s = \lambda'_s \quad (\text{ П.11a})$$

и в выражениях для  $\rho_s$  и  $\delta_s$  заменить

$$b \rightarrow -b. \quad (\text{ П.11б})$$

Значения производных  $\frac{\partial i_1}{\partial p}$  и  $\frac{\partial i_1}{\partial \lambda}$  легко вычислить из соотношений ( П.8), ( П.9) и ( П.10) простым дифференцированием с учетом условий

$$\frac{\partial \sigma_0}{\partial p} = \frac{\partial \sigma_0}{\partial \lambda} = \frac{\partial \sigma_{-1}}{\partial p} = \frac{\partial \sigma_{-1}}{\partial \lambda}. \quad (\text{ П.12})$$

Для  $eZ_2$ -термов необходимо дополнительно проделать замены ( П.11a) и ( П.11б).

Мы подробно описали алгоритм для случая разложения решения  $Y(\eta)$  по присоединенным функциям Лежандра (11a).

При заданной точности вычисления термов  $\epsilon = 10^{-7}$  в интервале значений  $Z_1 = 1$ ,  $Z_2 = 1 \div 10$  при любых значениях главного квантового числа  $N$  для  $s, p, d$ -термов ( $\ell = 0, 1, 2$ ) в рекуррентных соотношениях ( П.8) достаточно положить  $N_1 = N_2 = 40$ . Для термов с более высокими моментами ( $\ell > 3$ ) необходимо выбрать  $N_1 = 40$ ,  $N_2 = 100$ . В этом случае при каждом значении  $R$  почти для всех термов программе МНК достаточно  $2 \div 3$  итерации, чтобы вычислить собственные значения  $p$  и  $\lambda$  с заданной точностью  $\epsilon$ . (При  $\epsilon = 10^{-7}$ ,  $N_1 = 40$ ,  $N_2 = 100$  время счета одной точки на терме  $\approx 5$  сек, т.е. для вычисления всего терма на интервале  $R = 0,2$  (0,2)30 необходимо  $\approx 10$  мин.)

Если при больших  $R$  использовано разложение (11a), то для  $eZ_1$ -термов необходимо принять формулы ( П.4), а вместо  $\rho_s$ ,  $\lambda_s$  и  $\delta_s$  использовать следующие выражения:

$$\rho_n = 2(s+1)(s+m+1),$$

$$\lambda_n = \lambda + s(s+1) + b + (2s+m+1)(2p+m),$$

( II.15)

$$\delta_n = b + 2p(s+m).$$

Для  $eZ_2$ -термов необходимо дополнительно заменить  $b \rightarrow -b$ .

В случае разложения (11б) коэффициенты  $\rho_n$ ,  $\lambda_n$  и  $\delta_n$  принимают вид:

$$\begin{aligned} \rho_n &= -(s+m+1)\left(s+1 + \frac{b}{2p}\right), \\ \lambda_n &= \lambda + (s+m)(m+1) + b + (2s+m+1)\left[2p - \left(s+m+1 + \frac{b}{2p}\right)\right], \\ \delta_n &= -s\left(s+m + \frac{b}{2p}\right). \end{aligned}$$

Точность вычисления термов  $\epsilon$  определяется по формулам:

$$\epsilon = \max_i \frac{|f_i|}{\left|\lambda \frac{\partial f_i}{\partial \lambda}\right| + \left|p \cdot \frac{\partial f_i}{\partial p}\right|}; \quad i = 1, 2. \quad (\text{ II.16})$$

Несколько служебных перфокарт позволяют менять:

- число членов  $N_1$  и  $N_2$  в функциях  $f_1$  и  $f_2$ ;
- точность вычисления  $\epsilon$  значений  $p$  и  $\lambda$ ;
- максимальное число итераций при вычислении  $p$  и  $\lambda$ ;
- начальные окрестности при нахождении решения;
- вид выходной информации.

После характеристики терма (II.5) при каждом значении  $R$  выдается информация в следующем порядке (с заданным шагом  $\Delta R$ ):

$R$  - расстояние между зарядами  $Z_1$  и  $Z_2$ ;

$E$  - значение терма в этой точке;

$A$  - константа разделения;

$$W = E + \frac{Z_1 Z_2}{R} \quad - \text{общая энергия системы } Z_1 e Z_2;$$

$$p = \frac{R}{2} \sqrt{-2E},$$

$$\lambda = A - p^2,$$

$\sigma = \frac{b}{2p} (m+1)$  - показатель степени в разложении (10). Дополнительно можно выдать:  $f_1$ ,  $\frac{\partial f_1}{\partial p}$ ,  $\frac{\partial f_1}{\partial \lambda}$  и число итераций при каждом значении  $R$ . Для вычисления волновых функций и матричных элементов информацию можно получать на перфокартах.

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Наиболее общие выражения для матричных элементов  $Q_{ij}$  и  $K_{ij}$  при  $Z_1 \neq Z_2, i \neq j, M_1 \neq M_2, m = 0$  имеют следующий вид:

$$Q_{ij} = Q_{ij}^{(+)} + \kappa Q_{ij}^{(-)};$$

$$K_{ij} = K_{ij}^{(+)} + \kappa K_{ij}^{(-)} + \kappa^2 \tilde{K}_{ij};$$

$$\kappa = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1};$$

( II .17)

$$K^{(+)} = -K^{(1)} - \frac{5}{R} K^{(2)} + \frac{4}{R^2} Q^{(1)} - \frac{2}{R} K^{(3)} + \frac{1}{R^2} K^{(4)};$$

$$K^{(-)} = -\frac{4}{R^2} Q^{(2)} + \frac{2}{R} K^{(5)} - \frac{2}{R^2} K^{(6)};$$

$$Q^{(+)} = -K^{(2)} + \frac{1}{R} Q^{(1)};$$

$$Q^{(-)} = -\frac{1}{R} Q^{(2)}.$$

( II .18)

При этом:

$$K_{ij}^{(1)} = \frac{\partial}{\partial R} K_{ij}^{(2)} - \int dr \frac{\partial \phi_1}{\partial R} \cdot \frac{\partial \phi_1}{\partial R};$$

$$K_{ij}^{(2)} = \int dr \phi_1 \frac{\partial \phi_1}{\partial R};$$

$$K_{ij}^{(3)} = \int \frac{dr}{\xi^2 - \eta^2} \frac{\partial \phi_1}{\partial R} [\xi(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \eta(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta}] \phi_1;$$

$$K_{ij}^{(4)} = \int \frac{dr}{\xi^2 - \eta^2} (\xi^2 + \eta^2 - 1) [(\xi^2 - 1) \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} + (1 - \eta^2) \frac{\partial \phi_1}{\partial \eta} \frac{\partial \phi_1}{\partial \eta}];$$

$$K_{ij}^{(5)} = \int \frac{dr}{\xi^2 - \eta^2} \frac{\partial \phi_1}{\partial R} [\eta(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \xi(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta}] \phi_1;$$

$$K_{ij}^{(6)} = \int \frac{dr}{\xi^2 - \eta^2} \xi \eta [(\xi^2 - 1) \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} + (1 - \eta^2) \frac{\partial \phi_1}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \phi_1}{\partial \eta}].$$

$$Q_{11}^{(1)} = \int \frac{dr}{\xi^2 - \eta^2} \phi_1 \left[ \xi (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \eta (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \phi_1 ;$$

$$Q_{11}^{(2)} = \int \frac{dr}{\xi^2 - \eta^2} \phi_1 \left[ \eta (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \xi (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \phi_1 ;$$

( П .18)

$$\bar{K}_{11} = \frac{1}{R^2} \int \frac{dr}{\xi^2 - \eta^2} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} \frac{\partial \phi_1}{\partial \xi} + (1 - \eta^2) \frac{\partial \phi_1}{\partial \eta} \frac{\partial \phi_1}{\partial \eta} \right].$$

Здесь:

$$dr = \frac{\pi R^3}{4} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta ;$$

$$\phi_1 = \frac{1}{N_1} X_1(\xi; R) Y_1(\eta; R) ;$$

$$N_1^2 = \int dr (X_1 Y_1)^2 ;$$

( П .20)

$$\int dr = \frac{\pi R^3}{4} \int_{\eta_-^*}^{\xi_+^*} \int d\xi d\eta (\xi^2 - \eta^2).$$

Величины  $\xi_+^*$ ,  $\eta_-^*$ ,  $\eta_+^*$  выбираются в соответствии с заданной точностью вычисления интегралов  $\delta$ . Формулы ( П .17) и ( П .18) справедливы только для случая  $m = 0$ , наиболее важного в приложениях. Интегрируя по частям и используя условие сохранения нормировки ( П .20), можно получить следующие соотношения симметрии:

$$K_{11}^{(2)} = -K_{11}^{(2)} - \frac{3}{R} \delta_{11} ; \quad Q_{11}^{(1)} = -Q_{11}^{(1)} - 3\delta_{11} ;$$

$$K_{11}^{(4)} = K_{11}^{(4)} ; \quad Q_{11}^{(2)} = -Q_{11}^{(2)} ;$$

( П .21)

$$K_{11}^{(6)} = K_{11}^{(6)} .$$

Поэтому для диагональных матричных элементов выражения ( П .18) упрощаются:

$$K_{11}^{(+)} = \int dr \left( \frac{\partial \phi_1}{\partial R} \right)^2 - \frac{2}{R} K_{11}^{(3)} + \frac{1}{R^2} K_{11}^{(4)} ;$$

$$K_{11}^{(-)} = \frac{2}{R} K_{11}^{(5)} - \frac{2}{R^2} K_{11}^{(6)} ;$$

$$Q_{11}^{(+)} = Q_{11}^{(-)} = 0 .$$

( П .22)

В случае  $Z_1 = Z_2$  появляется дополнительная симметрия, которая связана с разделением функций  $Y(\eta)$  на четные и нечетные. Замечая, что при  $m = 0, \ell = 2\eta$ , получим два случая:

если  $|\ell_1 - \ell_j| = 2k$ ;  $k = 0, 1, 2, \dots$ , то:

$$K_{ij}^{(-)} = Q_{ij}^{(-)} = 0. \quad (\text{П.23})$$

При этом  $K_{ij}^{(+)}, \bar{K}_{ij}$  и  $Q_{ij}^{(+)}$  по-прежнему равны выражениям ( П.18) (или ( П.22) при  $i=j$ );

если же  $|\ell_1 - \ell_j| = 2k+1$ , то:

$$K_{ij}^{(+)} = Q_{ij}^{(+)} = \bar{K}_{ij} = 0. \quad (\text{ П.24})$$

но  $Q_{ij}^{(-)} \neq 0$  и  $K_{ij}^{(-)} \neq 0$ .

Отметим некоторые технические детали. Во-первых, чтобы избежать больших значений нормировочных интегралов  $N_i$ , вместо разложений (11в) и (12в) использованы разложения:

$$Y(\eta) = (-1)^{\ell-m} (1-\eta^2)^{m/2} e^{-p(1+\eta)\eta} \sum_{s=0}^{\ell} C_s (1+\eta)^s \quad (\text{ П.25а})$$

для  $eZ_1$ -термов и

$$Y(\eta) = (1-\eta^2)^{m/2} e^{-p(1-\eta)\eta} \sum_{s=0}^{\ell} C'_s (1-\eta)^s \quad (\text{ П.25б})$$

для  $eZ_2$ -термов.

Общий знак волновых функций ( П.25а) и ( П.25б) выбирается таким, чтобы при  $\eta \rightarrow 1$  всегда было  $Y(\eta) > 0$  (при  $R > 0$  решения  $Y(\eta)$  должны переходить в соответствующие функции Лежандра). Число членов  $\ell$  в разложениях ( П.25) выбирается в соответствии с заданной точностью  $\delta$  вычисления интегралов ( П.19). При  $\delta = 10^{-3}$  достаточно положить:

$$\frac{C_r (1+\eta)^r}{\sum_{s=0}^{\ell} C_s (1+\eta)^s} \leq 10^{-6}. \quad (\text{ П.26})$$

Разложения ( П.25а) и ( П.25б) равноправны, и их выбор для  $eZ_1$ - и  $eZ_2$ -термов диктуется лишь соображениями сходимости соответствующих рядов. Поэтому оба разложения используются во всем интервале изменения  $-1 \leq \eta \leq 1$ . Однако при этом в точках  $\eta = 1$  для  $eZ_1$ -термов и  $\eta = -1$  для  $eZ_2$ -термов может нарушаться условие ( П.26). Чтобы избежать больших величин в промежуточных вычислениях, в формулах ( П.25) положено  $r \leq 40$ .



Для вычисления производных  $\frac{\partial X}{\partial R}$  и  $\frac{\partial Y}{\partial R}$ , кроме термов  $p(R)$  и  $\lambda(R)$ , необходимо знать "сдвинутые" термы  $p(R + \delta R)$  и  $\lambda(R + \delta R)$ . Чтобы обеспечить точность вычисления интегралов  $\delta = 10^{-3}$ , необходимо положить  $\delta R = 10^{-4}$  при точности вычисления термов.  $\epsilon = 10^{-7}$ .

При вычислении производных  $\frac{\partial X}{\partial \xi}$  и  $\frac{\partial Y}{\partial \eta}$  выбраны приращения:

$$\Delta \xi = 10^{-3}; \quad \Delta \eta = 10^{-4}$$

с квадратичной интерполяционной функций  $X(\xi)$  и  $Y(\eta)$ .

Функции  $X(\xi; R)$ ,  $Y(\eta; R)$  и их производные рационально вычислять во всей области определения переменных  $\xi$  и  $\eta$ . Действительно, т.к. разложения (10) и (II.26) всегда содержат убывающую экспоненту, то область интегрирования для  $eZ_1$ -термов можно ограничить следующим образом:

$$\int dr = \frac{\pi R^3}{4} \int_1^{\xi^*} d\xi \int_{-1}^{\eta^*} d\eta (\xi^2 - \eta^2). \quad (\text{II.27a})$$

Для  $eZ_2$ -термов:

$$\int dr = \frac{\pi R^3}{4} \int_1^{\xi^*} d\xi \int_{\eta^*}^1 d\eta (\xi^2 - \eta^2) \quad (\text{II.27b})$$

и, наконец, для матричных элементов, содержащих оба вида термов (L-оператор),

$$L_{ij} = \int dr \phi_i L \phi_j = \frac{\pi R^3}{4} \int_1^{\xi^*} d\xi \int_{\eta^*}^{\eta^*} d\eta (\xi^2 - \eta^2) \phi_i L \phi_j. \quad (\text{II.27в})$$

При этом для  $p_1 > 10$ ,  $p_2 > 10$

$$\eta_+^* = -1 + \frac{20}{p}; \quad \eta_-^* = 1 - \frac{20}{p}. \quad (\text{II.28})$$

Значение  $\xi^*$  определяется формулой (при всех  $p$ ):

$$\xi^* = \frac{10}{p} + 1. \quad (\text{II.28a})$$

При  $p_1 < 10$   $\eta_+^* = 1$ ; при  $p_2 < 10$   $\eta_-^* = -1$ .

Матричный элемент  $L_{ij}$  (II.27в), очевидно, равен нулю, если  $\eta_+^* \leq \eta_-^*$ , т.е. если выполнено условие:

$$\frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_2} < \frac{1}{10}. \quad (\text{II.29})$$

Для вычисления матричных элементов функции  $X(\xi)$  и  $Y(\eta)$  табулируются с шагами:

$$h\xi = \frac{\xi^* - 1}{2^{k_1} - 1}; \quad h\eta = \frac{\eta^*_+ - \eta^*_-}{2^{k_2} - 1}; \quad (\text{II } .30)$$

$$k_1 = 17; \quad k_2 = 18.$$

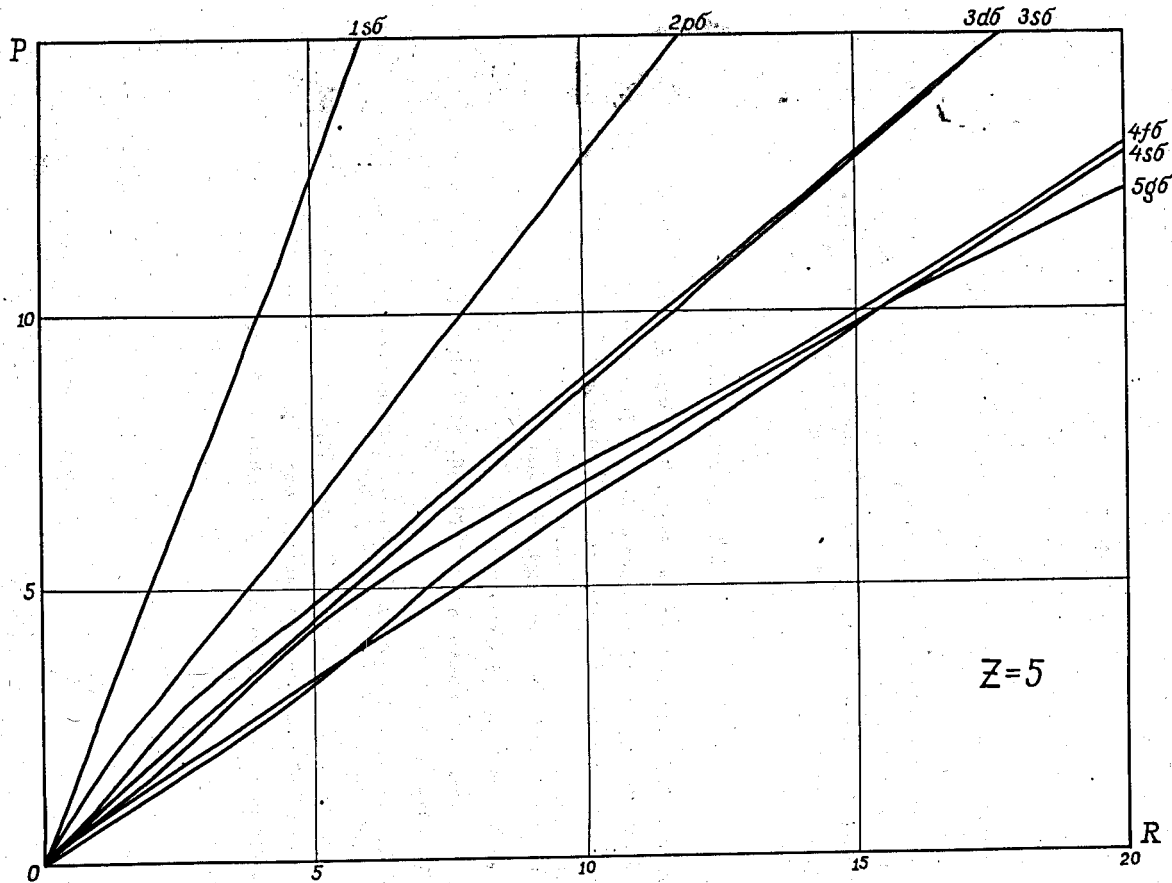
Интегралы вычисляются групповым методом с шагом, равным шагу табулирования функций.

Варьирование величин  $\delta R$ ,  $\xi^*$ ,  $\eta^*_-$ ,  $\eta^*_+$ ,  $h\xi$ ,  $h\eta$  показало, что точность вычисления интегралов  $\delta$  сильно зависит от выбора  $\delta R$  и слабо - от выбора остальных величин. Окончательно при  $\delta = 10^{-3}$  положено:  $\delta R = 10^{-4}$ ;  $\epsilon = 10^{-7}$ ;  
 $k_1 = 17$ ;  $k_2 = 18$ ;  $r = 40$ ;  $\Delta\xi = 10^{-3}$ ;  $\Delta\eta = 10^{-4}$ .

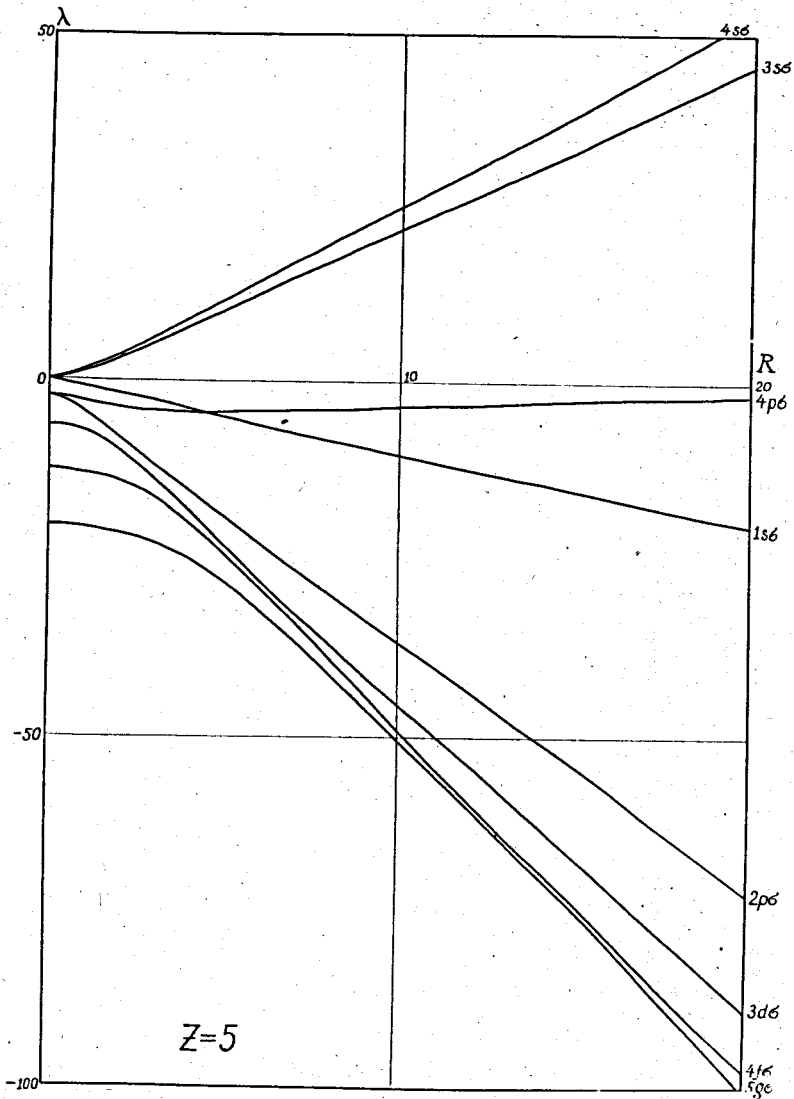
### Л и т е р а т у р а

1. Ф. Трикоми. Дифференциальные уравнения. ИЛ, Москва, 1962.
2. E. Teller, Zs. Phys., 61, 458 (1930); A. Hylleraas, Zs. Phys., 71, 739 (1961).
3. W.G. Baber, H.H. Nassse. Proc. Camber. Phys. Soc., 31, 564 (1934);
4. D.R. Bates, K. Ledsham, A.L. Stewart. Phys. Trans. Roy. Soc., A246, 215 (1953);  
D.R. Bates, T.R. Carson. Proc. Roy. Soc., A234, 207 (1954).
5. S.K. Chakravatry. Phyl. Mag., 28, 423 (1939).
6. С.С. Герштейн, В.Д. Кривченков. ЖЭТФ, 40, 1491 (1961).
7. G. Jaffe. Zs. Phys., 87, 535 (1934).
8. С.Н. Соколов, И.Н. Силин. Нахождения минимумов функционалов методом линеаризации. Преприят ОИЯИ, Д-810, Дубна, 1961.
9. Л.И. Пономарев, Т.П. Пузынина. Преприят ОИЯИ, Р2-3009, Дубна, 1966.
10. Дж. Хастед. Физика атомных столкновений. "Мир". Москва, 1965.
11. С.С. Герштейн, Л.И. Пономарев, Т.П. Пузынина. ЖЭТФ; 48, 632 (1965).

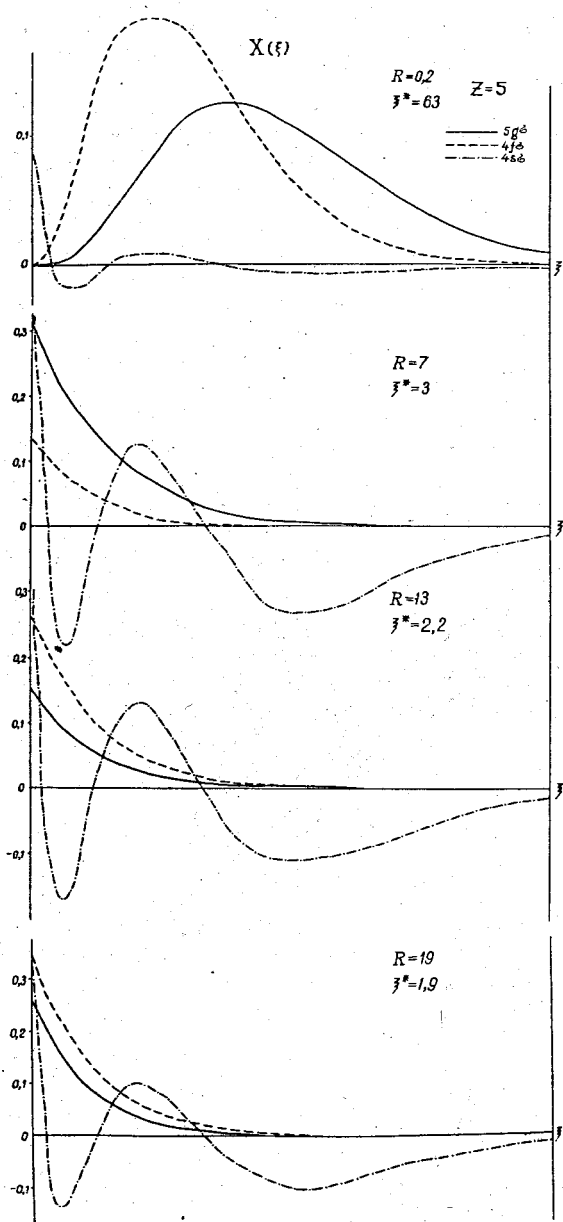
Рукопись поступила в издательский отдел  
4 ноября 1966 г.



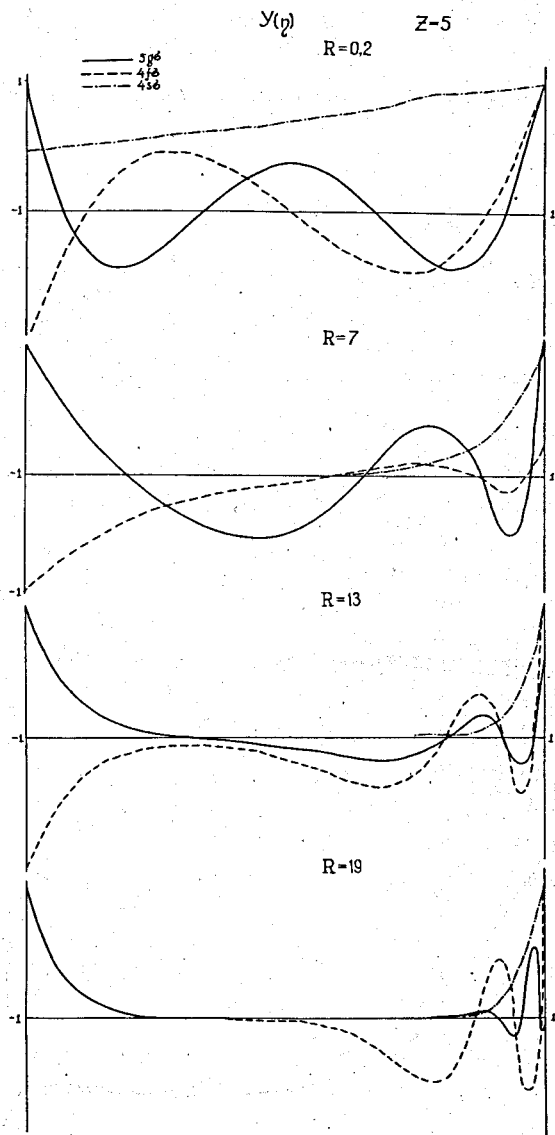
Р и с. 1



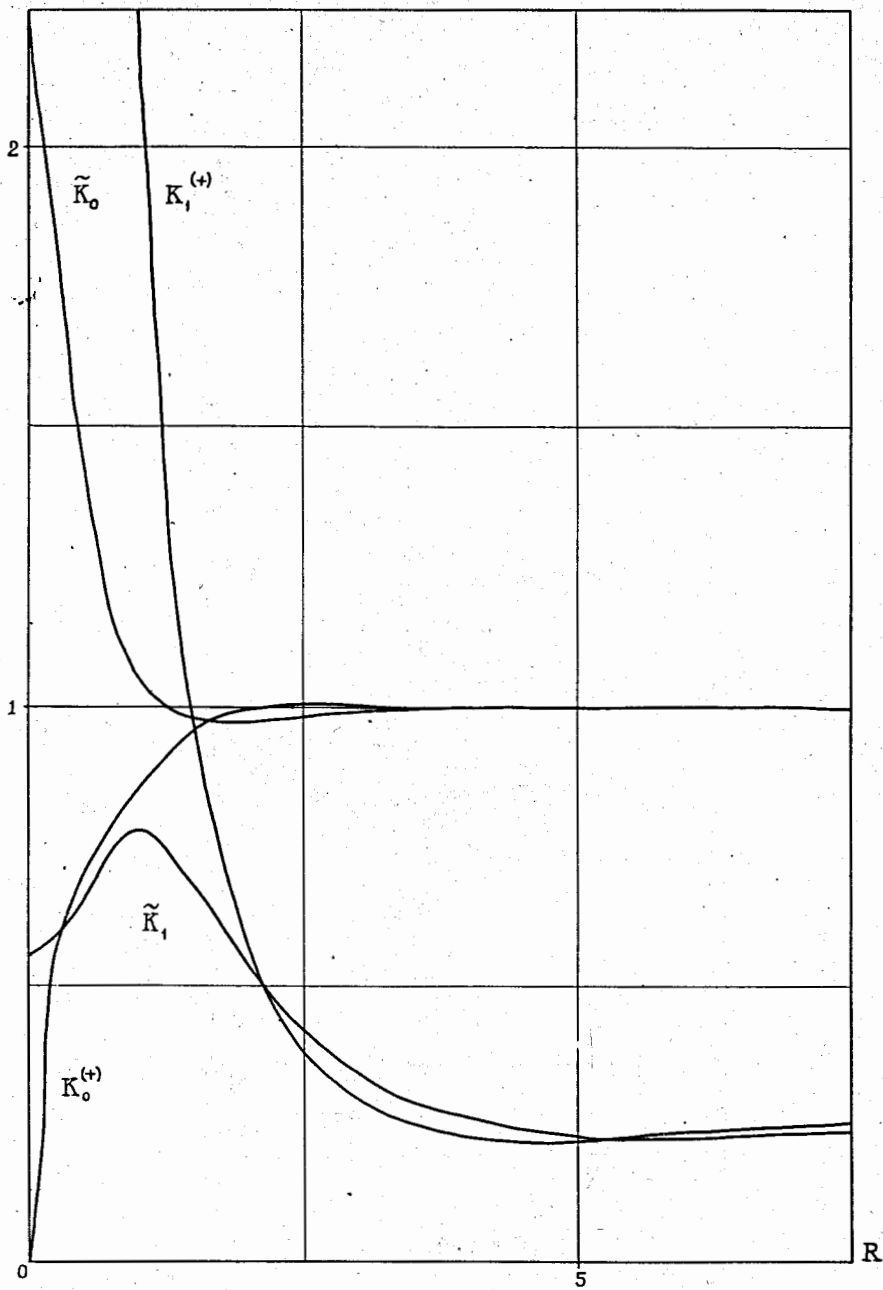
Р и с. 2



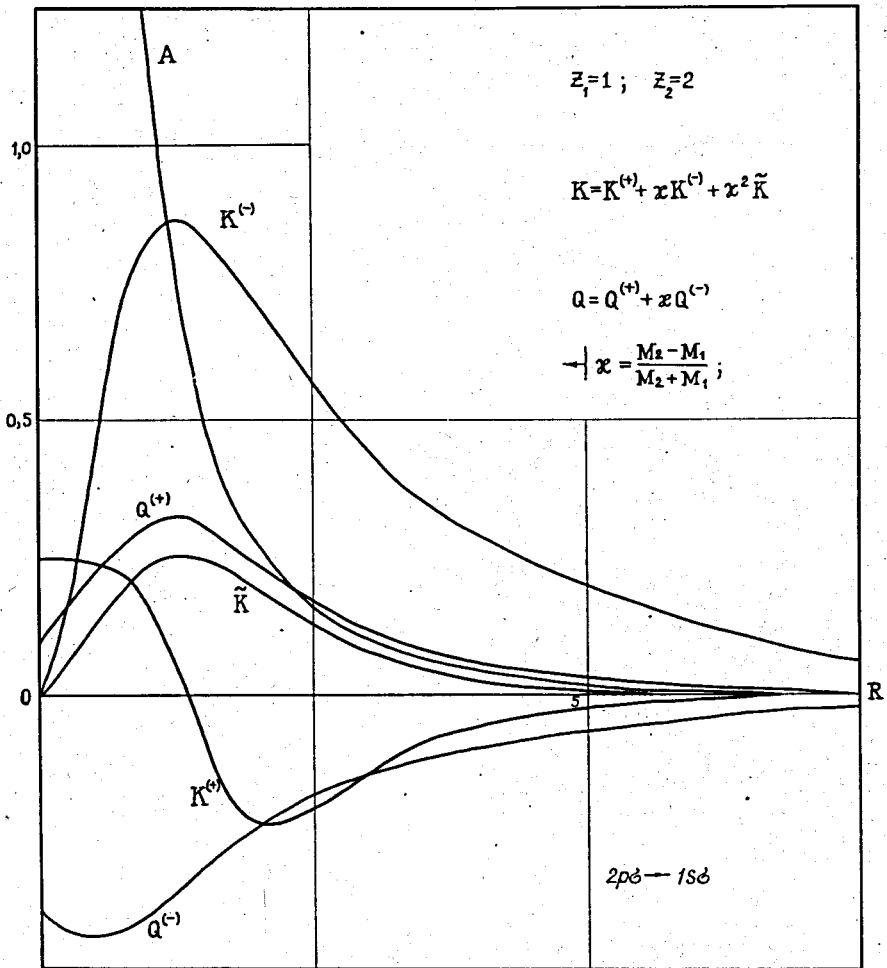
Р и с. 3



Р и с. 4

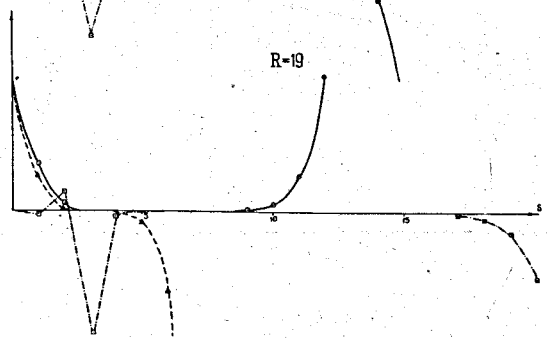
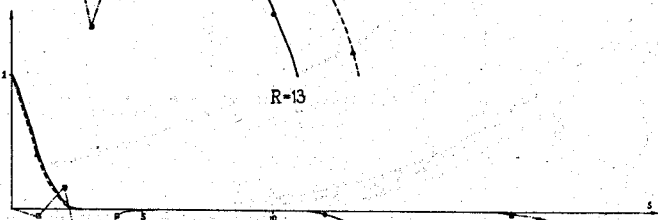
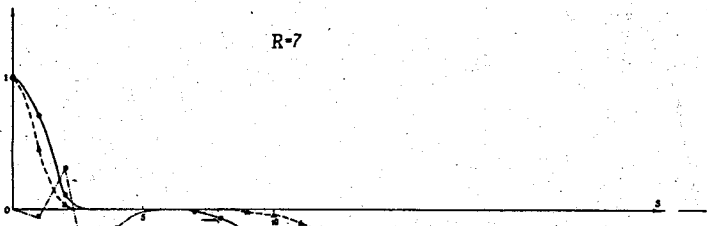
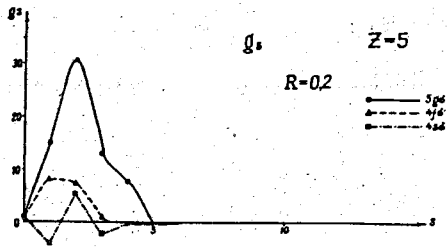


Р и с. 5

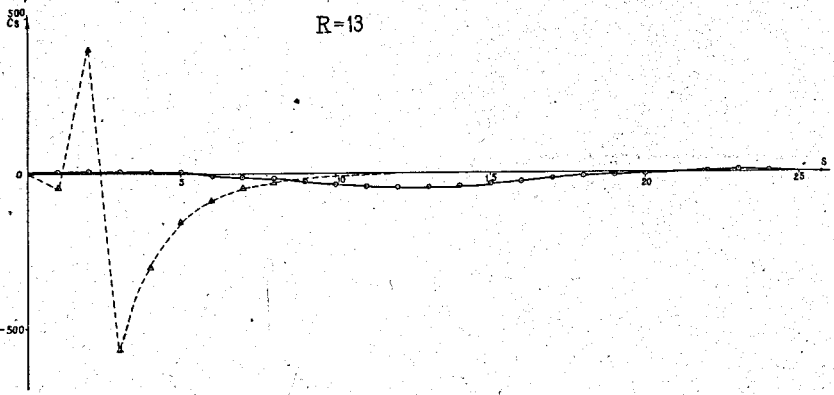
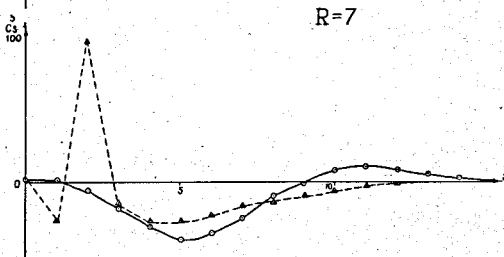
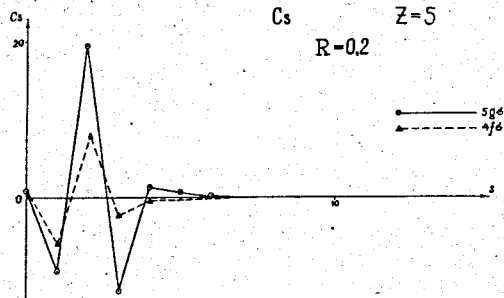


Р и с. 6





Р и с. 7



Р и с. 8