ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА

Р4 - 11185

Л.И.Пономарев, Т.П.Пузынина, Н.Ф.Трускова

ЭФФЕКТИВНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЗАДАЧИ ТРЕХ ТЕЛ В АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

1978

P4 - 11185

Л.И.Пономарев, Т.П.Пузынина, Н.Ф.Трускова

ЭФФЕКТИВНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЗАДАЧИ ТРЕХ ТЕЛ В АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

Направлено в "Journal of Physics"

Пономарев Л.И., Пузынина Т.П., Трускова Н.Ф. Р4 - 11185

Эффективные потенциалы задачи трех тел в адиабатическом представлении

В задаче трех тел с кулоновским взаимодействием (две положительно заряженные частицы (ядра) с зарядами $Z_1 = Z_2 = 1$ и одна отрицательно заряженная $Z_3 = -1$) в адиабатическом базисе вычислены эффективные потенциалы, представляющие собой матричные элементы операторов импульса и кинетической энергии относительного движения ядер. В работе вычислены и представлены в виде графиков матричные элементы $H_{ij}(R)$, $Q_{ij}(R)$ и $b_{im,jm'}(R)$, связывающие состояния (i,j) задачи двух центров, соответствующие трем первым оболочкам $(n, n' = 1,2,3)$ атома водорода по классификации разъединенных атомов в интервале значений расстояния между ядрами $R = 0,1(0,1)20(1)60$.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1978

Ponomarev L.I., Pusynina T.P., Truskova N.F. P4 - 11185

Effective Potentials of the Three-Body Problem in the Adiabatic Basis

In the adiabatic basis the effective potentials of the three-body problem with the Coulomb interaction (two positive charged particles (nuclei) with the charges $Z_1 = Z_2 = 1$ and the negative one with the charge $Z_3 = -1$) have been calculated. These potentials are the matrix elements of the momenta and kinetic energy operators of the relative motion of the nuclei over the two centre wave functions. The matrix elements $H_{ij}(R)$, $Q_{ij}(R)$ and $b_{im,jm'}(R)$ have been calculated for the distance $R = 0,1(0,1)20(1)60$ between nuclei, and for the pairs of states (i,j) with parabolic quantum numbers $i = [n_1 n_2 m]$, $j = [n'_1, n'_2, m']$, $n = n_1 + n_2 + m + 1 \leq 3$, and $n' = n'_1 + n'_2 + m' + 1 \leq 3$ according to the separated atom classification.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1978

I. Введение

Уравнение Шредингера задачи трех тел с кулоновским взаимодействием (два ядра с зарядами и массами (Z_1, M_1) и (Z_2, M_2) и электрон с массой m_e) в координатах $\vec{R}$ (расстояние между ядрами M_1 и M_2) и $\vec{r}$ (расстояние от центра отрезка $\vec{R}$ до электрона) имеет вид:

$$(\hat{H} - E)\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0$$

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2M_0}\left(\nabla_{\vec{R}} + \frac{\varkappa}{2}\nabla_{\vec{r}}\right)^2\right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_{\vec{r}} - \frac{Z_1 e^2}{r_1} - \frac{Z_2 e^2}{r_2}\right] + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} =$$

$$= \hat{T} + \hat{h}_0 + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R}; \qquad \varkappa = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}$$

$$M_0^{-1} = M_1^{-1} + M_2^{-1}, \quad m_0^{-1} = m_e^{-1} + (M_1 + M_2)^{-1}, \quad r_1 = \left|\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}\right|, \quad r_2 = \left|\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}\right|. \tag{I}$$

В адиабатическом представлении задачи трех тел волновая функция $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ разлагается по соответствующим гамильтониану $\hat{h}_0$ решениям $\varphi_{jm}(\vec{r}; R)$ задачи двух центров

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{jm} F_{jm}(\vec{r}; R, \Theta, \Phi) \cdot \frac{1}{R}\chi_{jm}(R)$$

$$F_{jm}(\vec{r}; R, \Theta, \Phi) =$$
$$= \left[2(1 + \delta_{0m})\right]^{-1/2}\left[\varphi_{jm}(\vec{r}; R) D^J_{m m_J}(\Phi, \Theta, 0) + \varphi_{j(-m)}(\vec{r}; R) D^J_{(-m) m_J}(\Phi, \Theta, 0)\right], \tag{2}$$

где $D^J_{mm_J}(\Phi,\Theta,0)$ – нормированные D – функции Вигнера от угловых переменных Φ, Θ вектора $\vec{R}$.

После подстановки разложения (2) в уравнение (I) и усреднения по координатам $\vec{r}, \Theta, \Phi$ придем к бесконечномерной системе обыкновенных интегро-дифференциальных уравнений[I], которую в единицах $e = \hbar = m_0 = 1$ можно записать в виде[2,3]

$$\left\{\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)-2m^2}{R^2} + 2M\left[E - \frac{Z_1 Z_2}{R} - E_{im}(R)\right]\right\}\chi_{im}(R) =$$

$$= \sum_{jm'} U^J_{im,jm'}(R)\,\chi_{jm'}(R). \qquad (3)$$

Здесь: J – полный момент, $M = M_0/m_0$ – эффективная масса системы трех тел, $E_{im}(R)$ – термы состояний задачи двух центров с квантовыми числами $(im) \equiv (N\ell m)$ – по классификации объединенного атома. Эффективные потенциалы $U^J_{im,jm'}(R)$ представляют собой матричные элементы оператора $\hat{T}$ кинетической энергии относительного движения ядер, которые вычисляются между состояниями $\varphi_{jm}(\vec{r};R)$ задачи двух центров и могут быть представлены в виде[3]:

$$U^J_{im,jm'}(R) = \delta_{mm'}\left\{H_{im,jm}(R) + \frac{d}{dR}Q_{im,jm}(R) + 2Q_{im,jm}(R)\frac{d}{dR}\right\} +$$

$$+ B^J_{im,jm'}(R)$$

$$B^J_{im,jm'}(R) = -\gamma^J_{mm'}\, b_{im,jm'}(R) \qquad (4)$$

$$\gamma^J_{mm'} = \left(1 + \delta_{m0}\delta_{m'1} + \delta_{m'0}\delta_{m1}\right)^{1/2} \cdot \left\{\left[(J-m+1)(J+m)\right]^{1/2}\delta_{m',m-1} + \left[(J+m+1)(J-m)\right]^{1/2}\delta_{m',m+1}\right\},$$

где

$$Q_{im,jm}(R) = -\frac{\vec{R}}{R}\int d\vec{r}\,\varphi_{im}(\vec{r};R)\left(\nabla_{\vec{R}} + \frac{\varkappa}{2}\nabla_{\vec{r}}\right)\varphi_{jm}(\vec{r};R) \qquad (4a)$$

$$\left[\frac{J(J+1)-2m^2}{R^2}\delta_{ij} + H_{im,jm}(R) + \frac{d}{dR}Q_{im,jm}(R)\right] + B^J_{im,jm'}(R) =$$

$$= -\int d\vec{r}\,\sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi\; F_{im}(\vec{r};R,\Theta,\Phi)\left(\nabla_{\vec{R}} + \frac{\varkappa}{2}\nabla_{\vec{r}}\right)^2 F_{jm}(\vec{r};R,\Theta,\Phi)$$

$$\varkappa = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}.$$

Недавние расчеты[3] показали, что, решая систему (I), можно найти энергию связи системы трех тел с относительной точностью $\sim 10^{-4}$ и выше. Для этого необходимо предварительно вычислить матричные элементы (4) с точностью, не хуже, чем $\sim 10^{-6}$.

2. Адиабатический базис

Термы $E_{jm}(R)$ и волновые функции $\varphi_{jm}(\vec{r};R)$ задачи двух центров, образующие адиабатический базис, в настоящее время хорошо изучены и описаны во многих работах и монографиях[4-6]. Они определяются с помощью полного набора решений уравнения Шредингера

$$\hat{h}_0\,\varphi_{jm}(\vec{r};R) = E_{jm}(R)\,\varphi_{jm}(\vec{r};R) \qquad (5)$$

с гамильтонианом

$$\hat{h}_0 = -\frac{1}{2}\Delta_{\vec{r}} - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2},$$

где r, r_1, r_2 – расстояния электрона от середины отрезка R и от ядер Z_1 и Z_2, соответственно.

В сфероидальных координатах $\vec{r} = \{\xi, \eta, \phi\}$ решение уравнения (5) эквивалентно решению системы краевых задач Штурма-Лиувилля:

$$\frac{d}{d\xi}(\xi^2-1)\frac{d}{d\xi}\Pi_{mn_1}(\xi;R) + \left[-p^2(\xi^2-1)+a\xi-\lambda-\frac{m^2}{\xi^2-1}\right]\Pi_{mn_1}(\xi;R)=0$$

$$|\Pi_{mn_1}(1;R)|<\infty,\ \Pi_{mn_1}(\infty,R)=0\ ,\qquad 1\le\xi<\infty$$

$$\frac{d}{d\eta}(1-\eta^2)\frac{d}{d\eta}\Xi_{mq}(\eta;R) + \left[-p^2(1-\eta^2)+b\eta+\lambda-\frac{m^2}{1-\eta^2}\right]\Xi_{mq}(\eta;R)=0$$

$$|\Xi_{mq}(\pm1;R)|<\infty,\qquad -1\le\eta\le1. \tag{6}$$

Здесь:

$$a=R(Z_2+Z_1),\quad b=R(Z_2-Z_1),\quad p=\frac{R}{2}\left[-2E_{jm}(R)\right]^{1/2}.$$

Термы $E_{jm}(R)\equiv E_{N\ell m}(R)$ и константы разделения $\lambda\equiv\lambda_{N\ell m}(R)$ находятся как решение задач (6) на собственные значения.

Волновые функции $\varphi_{jm}(\vec{r};R)$ удобно представить в виде:

$$\varphi_{jm}(\vec{r};R)=\varphi_{j|m|}(\xi,\eta;R)\,e^{im\phi}(2\pi)^{-1/2}\begin{cases}(-)^m & \text{при } m>0\\ 1 & \text{при } m<0,\end{cases} \tag{7}$$

где
$$\varphi_{j|m|}(\xi,\eta;R)=N_{jm}(R)\,\Pi_{mn_1}(\xi;R)\,\Xi_{mq}(\eta;R)$$
$$q=\ell-m\ ,\qquad n_1=N-\ell-1,$$

а множитель $(-)^m$ представляет собой известную фазу Кондона-Шортли[7]. В дальнейшем полагаем $m\equiv|m|$.

Функции

$$\varphi_{i|m|}(\xi,\eta;R)=\varphi_{im}\equiv|im\rangle \tag{8}$$

нормированы условием

$$\int d\tau\,\varphi_{im}\varphi_{jm'}=\frac{R^3}{8}\int_1^\infty d\xi\int_{-1}^{1}d\eta\,(\xi^2-\eta^2)\,\varphi_{im}\,\varphi_{jm}\,\delta_{mm'}=\delta_{ij}\delta_{mm'}.$$

Матричные элементы (2), например,

$$H_{im,jm}(R)=\langle im|H|jm\rangle\equiv H_{ij}\qquad \text{и т.д.}$$

удобно представить в виде[2] полиномов по $\varkappa$ (в дальнейшем индекс m будем оставлять лишь в случае $m\neq m'$)

$$H_{ij}=H_{ij}^{(+)}+\varkappa H_{ij}^{(-)}+\varkappa^2H_{ij}^{(*)}\ ;\qquad m=m'$$
$$Q_{ij}=Q_{ij}^{(+)}+\varkappa Q_{ij}^{(-)}\ ;\qquad m=m'$$
$$b_{im,jm'}=b_{im,jm'}^{(+)}+\varkappa\, b_{im,jm'}^{(-)}\ ;\qquad m'=m\pm1$$
$$\varkappa=(M_2-M_1)/(M_2+M_1). \tag{9}$$

Явные выражения для матричных элементов (4) в сфероидальных координатах имеют довольно громоздкий вид и приведены, например, в[8]. В работе[9] показано, что эти выражения можно упростить, используя коммутационные соотношения различных операторов с гамильтонианом $\hat{h}_0$. В частности, в H_{ij} и Q'_{ij} можно исключить производные по переменным ξ, η и (частично) производные по R. Например, использование коммутатора

$$\left[\frac{\partial}{\partial R}, \hat{h}_0\right] = -\frac{2}{R}\hat{h}_0 + \frac{1}{R}\hat{V}, \tag{10}$$

где

$$\hat{h}_0 = -\frac{2}{R^2(\xi^2-\eta^2)}\left\{\frac{\partial}{\partial\xi}(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\partial}{\partial\eta}(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta} - \frac{m^2(\xi^2-\eta^2)}{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\right\} + \hat{V}$$

$$\hat{V} = -\frac{2}{R(\xi^2-\eta^2)}\left\{(Z_2+Z_1)\xi + (Z_2-Z_1)\eta\right\},$$

приводит к соотношению:

$$(E_j - E_i)\int d\tau\, \varphi_i \frac{\partial}{\partial R}\varphi_j + E_j'\delta_{ij} = \frac{1}{R}(-2E_j\delta_{ij} + V_{ij}), \tag{11}$$

откуда при $i=j$ следует теорема Гельмана-Фейнмана[10]

$$V_{ii} = RE_i' + 2E_i, \tag{12}$$

а при $i \neq j$ полезное равенство

$$\int d\tau\, \varphi_i \frac{\partial}{\partial R}\varphi_j = \langle i|\frac{\partial}{\partial R}|j\rangle = -\frac{V_{ij}}{R(E_i - E_j)}. \tag{13}$$

Здесь:

$$E_i = E_{im}(R),\quad E_i' = \frac{\partial}{\partial R}E_{im}(R),\quad d\tau = \frac{R^3}{8}(\xi^2-\eta^2)\,d\xi\, d\eta$$

$$V_{ij} = \langle i|V|j\rangle = \int d\tau\, \varphi_i\left(-\frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2}\right)\varphi_j. \tag{14}$$

Аналогичным образом в[9] получен ряд соотношений, связывающих между собой различные матричные элементы. Эти соотношения являются частным случаем более общих соотношений между интегралами по ξ и по η, выведенных в работе[11]. С помощью этих соотношений можно представить диагональные матричные элементы в виде выражений, не содержащих производных по ξ и η [9]:

$$Q_{ii}^{(+)} = Q_{ii}^{(-)} = 0$$

$$H_{ii}^{(+)} = -\frac{3}{2}R^{-2} + R^{-2}(4E_i + RE_i')\langle i|r^2|i\rangle -$$

$$- 3R^{-2}\langle i|\hat{V}r^2|i\rangle + \int d\tau \left(\frac{\partial\varphi_i}{\partial R}\right)^2$$

$$H_{ii}^{(-)} = -R^{-1}(4E_i + RE_i')\langle i|z|i\rangle + 3R^{-1}\langle i|\hat{V}z|i\rangle$$

$$H_{ii}^{(\times)} = -\frac{1}{2}(E_i + RE_i'). \tag{15а}$$

При $i \neq j$ имеем соответственно:

$$Q_{ij}^{(+)} = R^{-1}(E_i - E_j)^{-1}\langle i|\hat{V}|j\rangle - (2R)^{-1}(E_i - E_j)\langle i|r^2|j\rangle$$

$$Q_{ij}^{(-)} = \frac{1}{2}(E_i - E_j)\langle i|z|j\rangle$$

$$H_{ij}^{(+)} = R^{-2}(E_i - E_j)^{-2}\{2(E_i + E_j) + R(E_i' + E_j')\}\langle i|\hat{V}|j\rangle +$$

$$+ R^{-2}\left\{2(E_i + E_j) + \frac{R}{2}(E_i' + E_j')\right\}\langle i|r^2|j\rangle -$$

$$- 3R^{-2}\langle i|r^2\hat{V}|j\rangle - 2^{-1}R^{-1}(E_i - E_j)\int d\tau\, \Lambda_{ij}^{(-)} r^2 +$$

$$+ R^{-1}(E_i - E_j)^{-1}\int d\tau\, \Lambda_{ij}^{(-)}\hat{V}$$

$$H_{ij}^{(-)} = -R^{-1}\left\{2(E_i + E_j) + \frac{R}{2}(E_i' + E_j')\right\}\langle i|z|j\rangle + \tag{15б}$$

$$+ 3R^{-1}\langle i|z\hat{V}|j\rangle + \frac{1}{2}(E_i - E_j)\int d\tau\, \Lambda_{ij}^{(-)} z$$

$$H^{(*)}_{ij} = \frac{1}{2}\left(E_i\delta_{ij} - \langle i|\hat{V}|j\rangle\right)$$

$$\frac{\partial Q^{(+)}_{ij}}{\partial R} = R^{-2}(E_i-E_j)^{-2}\{(E_i-E_j) - R(E_i'-E_j')\}\langle i|\hat{V}|j\rangle -$$
$$- R^{-2}\{2(E_i-E_j)+\frac{R}{2}(E_i'-E_j')\}\langle i|r^2|j\rangle -$$
$$-(2R)^{-1}(E_i-E_j)\int d\tau \Lambda^{(+)}_{ij} r^2 + R^{-1}(E_i-E_j)^{-1}\int d\tau \Lambda^{(+)}_{ij}\hat{V}$$
$$\frac{\partial Q^{(-)}_{ij}}{\partial R} = (2R)^{-1}\{4(E_i-E_j)+R(E_i'-E_j')\}\langle i|z|j\rangle + \frac{1}{2}(E_i-E_j)\int d\tau \Lambda^{(+)}_{ij} z .$$

Здесь введены обозначения:

$$z_{ij} \equiv \langle i|z|j\rangle = \int d\tau\, \varphi_i \frac{R}{2}\xi\eta\, \varphi_j$$
$$\langle i|r^2|j\rangle = \int d\tau\, \varphi_i \frac{R^2}{4}(\xi^2+\eta^2-1)\varphi_j$$
$$\Lambda^{(\pm)}_{ij} = \varphi_i\frac{\partial\varphi_j}{\partial R} \pm \frac{\partial\varphi_i}{\partial R}\varphi_j . \tag{15в}$$

Для переходов с изменением магнитного квантового числа $m \to m' = m \pm 1$ соответствующие матричные элементы имеют вид[8]:

$$b^{(+)}_{im,jm\pm1} = \pm R^{-2}\left\{\int\frac{d\tau}{(\xi^2-\eta^2)}\left[(\xi^2-1)(1-\eta^2)\right]^{1/2}\varphi_{im}\cdot\right.$$
$$\left.\cdot\left(\eta\frac{\partial\varphi_{jm\pm1}}{\partial\xi} - \xi\frac{\partial\varphi_{jm\pm1}}{\partial\eta}\right) \pm (m\pm1)\int d\tau\,\xi\eta\left[(\xi^2-1)(1-\eta^2)\right]^{-1/2}\varphi_{im}\varphi_{jm\pm1}\right\}$$
$$b^{(-)}_{im,jm\pm1} = \pm\frac{1}{4}\left(E_{im}-E_{jm\pm1}\right)\int d\tau\left[(\xi^2-1)(1-\eta^2)\right]^{1/2}\varphi_{im}\varphi_{jm\pm1} . \tag{16}$$

При $Z_1 = Z_2$ для всех рассматриваемых матричных элементов возникают дополнительные правила отбора[12]. При $i=j$, $m=m'$ отличны от нуля только $H^{(+)}_{ii}$, $H^{(*)}_{ii}$. При $i\neq j$, $m=m'$ и одинаковой четности $(-)^{\ell}$,

определяемой орбитальным моментом ℓ, не равны нулю $Q^{(+)}_{ij}$, $H^{(+)}_{ij}$, $H^{(*)}_{ij}$, $\frac{\partial Q^{(+)}_{ij}}{\partial R}$, а при различной четности отличны от нуля лишь $Q^{(-)}_{ij}$, $H^{(-)}_{ij}$, $\frac{\partial Q^{(-)}_{ij}}{\partial R}$, $\langle i|z|j\rangle$. При $m'=m\pm1$ и одинаковой четности отличны от нуля $b^{(+)}_{im,jm\pm1}$, а при различной четности – $b^{(-)}_{im,jm\pm1}$.

3. Асимптотика матричных элементов

Асимптотика дипольных моментов $D_{ij}(R)$ при $R\to\infty$ вычислена в работе Рамакера и Пика[22]. Асимптотика матричных элементов оператора орбитального момента $L_{im,jm'}$ ($R^2 b^{(+)}_{im,jm'}$ в наших обозначениях) рассмотрена в работе Бэйтса и Мак Кэррола[23]. Асимптотика матричных элементов H_{ij}, Q_{ij} $b_{im,jm'}$ вычислена в работе[8]. Для пар состояний $im = (N\ell m)$ и $jm' = (N'\ell'm')$ она имеет следующий вид:

при $R\to 0$:

$$H^{(+)}_{ij} = \begin{cases} \ell(\ell+1)R^{-2}\delta_{ij} \\ H^{(+)}_{ij}(0) , & N\neq N',\ \ell'=\ell\pm2,\ \ell\pm4,\ldots \end{cases}$$
$$H^{(-)}_{ij} = -R^{-1}Q^{(-)}_{ij}(0)\{\ell(\ell+1)-\ell'(\ell'+1)\}\delta_{\ell'\ell\pm1}$$
$$H^{(*)}_{ij} = H^{(*)}_{ij}(0)\,\delta_{\ell'\ell} , \quad E_i = E_i(0) = -1/2N^2 \tag{17}$$
$$Q^{(+)}_{ij} = 0 , \quad Q^{(-)}_{ij} = \frac{1}{2}(E_i-E_j)\, Z_{ij}(0)\,\delta_{\ell'\ell\pm1}$$
$$b^{(+)}_{im,jm'} = \begin{cases} R^{-2}\{(\ell\pm m+1)(\ell\mp m)\}^{1/2}\delta_{NN'}\delta_{\ell\ell'}\delta_{m'm\pm1} \\ b^{(+)}_{im,jm'}(0)\,\delta_{m'm\pm1} , & \ell'=\ell\pm2,\ldots \end{cases}$$

$$b^{(-)}_{im,jm'} = \mp(4R)^{-1}(E_i-E_j)\left(\frac{x^2+y^2}{2}\right)^{1/2}_{ij}\sqrt{2}\,\delta_{\ell'\ell\pm1}\delta_{m'm\pm1}$$

при $R \to \infty$

$$H^{(\pm)}_{ij} = H^{(\pm)}_{ij}(\infty), \quad H^{(*)}_{ij} = H^{(*)}_{ij}(\infty)$$

$$Q^{(\pm)}_{ij} = Q^{(\pm)}_{ij}(\infty)$$

$$b^{(\pm)}_{im,jm'} = R^{-1}\,\tilde{b}^{(\pm)}_{im,jm'}(\infty), \qquad \text{(I8)}$$

причем выполняются следующие соотношения:

$$H^{(+)}_{ij}(\infty) = -\frac{1}{2}\,H^{(-)}_{ij}(\infty) = H^{(*)}_{ij}(\infty)$$

$$Q^{(+)}_{ij}(\infty) = -\,Q^{(-)}_{ij}(\infty)$$

$$\tilde{b}^{(+)}_{im,jm'}(\infty) = -\,\tilde{b}^{(-)}_{im,jm'}(\infty).$$

Асимптотические коэффициенты (I7) и (I8) приведены в работе[8]. При пользовании результатами этой работы следует учитывать соотношения:

$$b^{(+)}_{im,jm'} = \ell^{(+)}_{im,jm'}, \quad b^{(-)}_{im,jm'} = -\frac{1}{2}\,p^{(-)}_{im,jm'} \qquad \text{(I9)}$$

4. Предшествующие вычисления

Впервые диагональный матричный элемент $H^{(+)}_{ii}(R)$ для основного состояния $i=(1s\sigma_g)$ молекулярного иона водорода H_2^+ был вычислен в работе Джонсона[13], а затем (с помощью двухцентровых функций, построенных Бейтсом и др.[14]), в работах Далгарно и Мак Кэррола[15]. Наибольшее число работ[16] посвящено вычислению дипольных моментов $D_{ij}(R)$ ($\langle i|z|j\rangle$ и $\pm 2R(E_{im}-E_{jm\pm1})^{-1}2^{-1/2}b^{(-)}_{im,jm\pm1}$ в наших обозначениях). Самые

полные расчеты такого типа выполнены Рамакером и Пиком[17]. Матричные элементы общего вида (4) для нескольких пар (i,j) нижних состояний вычислены Хантером и Причардом[18], Паттерсоном и Беккером[19]. Более полные таблицы (с точностью $\sim 10^{-3}$) изданы Пономаревым и Пузыниной[20]. Отдельные вычисления можно найти в работах[21].

5. Алгоритмы вычислений

На рис. I-2I приведены результаты вычислений неадиабатических матричных элементов (4) дискретного спектра задачи двух центров с зарядами $Z_1 = Z_2 = 1$ и с главными квантовыми числами $n, n' = 1,2,3$ разъединенных атомов[4-6]. Расчеты выполнены с помощью алгоритмов работ[9] и [12].

В работе[12] для вычисления собственных значений $\lambda \equiv \lambda_{jm}(R)$, $p \equiv p_{jm}(R)$ использованы следующие разложения для функций $\Pi_{mn_1}(\xi;R)$ и $\Xi_{mq}(\eta;R)$ [4,6]:

$$\Pi_{mn_1}(\xi;R) = (\xi^2-1)^{\frac{m}{2}}\left(\frac{\xi+1}{2}\right)^{\sigma} e^{-p(\xi-1)}\sum_{s=0}^{\infty} g_s\left(\frac{\xi-1}{\xi+1}\right)^{s} \qquad (20)$$

$$\sigma = \frac{a}{2p} - (m+1), \quad g_0 = 1, \; g_{-1} = 0$$

$$\Xi_{mq}(\eta;R) = e^{-p(1-\eta)}\sum_{s=0}^{\infty} c_s\, P^{m}_{s+m}(\eta) \qquad (21)$$

При вычислении матричных элементов для функций $\Pi_{mn_1}(\xi;R)$ используется разложение (20), а для функций $\Xi_{mq}(\eta;R)$ – разложение[4-6]:

$$\Xi_{mq}(\eta;R) = (1-\eta^2)^{\frac{m}{2}} \begin{cases} e^{-p(1-\eta)} \sum\limits_{s=0}^{\infty} \tilde{c}_s (1-\eta)^s, & 0 \le \eta \le 1 \\ e^{-p(1+\eta)} \sum\limits_{s=0}^{\infty} \bar{c}_s (1+\eta)^s, & -1 \le \eta \le 0 \end{cases} \quad (22)$$

$\bar{c}_0 = (-)^q, \quad \tilde{c}_0 = 1, \quad \bar{c}_{-1} = \tilde{c}_{-1} = 0.$

Коэффициенты g_s, c_s, $\tilde{c}_s$, $\bar{c}_s$ определяются из трехчленных рекуррентных соотношений, которые можно найти в/4-6/. При таком выборе разложений нормировочные коэффициенты $\mathcal{N}_{jm}(R)$ в формуле (6) при $R \to 0$ ведут себя как

$$\mathcal{N}_{jm}(R) = \mathcal{N}_{jm}(0) R^{\ell}, \quad (23)$$

а при $R \to \infty$

$$\mathcal{N}_{jm}(R) = \mathcal{N}_{jm}(\infty) R^m,$$

где

$$\mathcal{N}_{jm}(0) = \frac{2^{N-m-1}\left[\frac{2(N+\ell)!\,(\ell-m)!\,(2\ell+1)}{N\,(N-\ell-1)!\,(\ell+m)!}\right]^{\frac{1}{2}}}{\sum\limits_{s=0}^{N-1} g_s \sum\limits_{k=0}^{s} (-)^{s-k} C_s^{s-k} C_{N-s-1}^{\ell-k}} \left(\frac{Z}{N}\right)^{\ell+\frac{3}{2}}$$

$$\mathcal{N}_{jm}(\infty) = 2^{-m} n^{-(m+2)} (m!)^{-2} \left[\frac{(n_1+m)!\,(n_2+m)!}{n_1!\,n_2!}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

n_1, n_2, n – параболические квантовые числа изолированных атомов водорода, а C_n^s – биномиальные коэффициенты.

Особенностью и преимуществом используемого при этом метода вычислений матричных элементов является то, что здесь отсутствует численное дифференцирование волновых функций. Подробности реализации алгоритма изложены в статье/12/.

В работе/9/ как при вычислении собственных значений $\lambda = \lambda_{jm}(R)$, $E = E_{jm}(R)$, так и при вычислении матричных элементов (4) при $Z_1 = Z_2$ для функций $\Xi_{mq}(\eta;R)$ используется разложение/14/:

$$\Xi_{mq}(\eta;R) = C_{jm}(R) \sum_{s=0}^{\infty} A_s P^m_{2s+m+\delta}(\eta)$$

$$\delta = \begin{cases} 0 & \text{если } q \text{ четное} \\ 1 & \text{если } q \text{ нечетное}, \end{cases} \quad (25)$$

а для функций $\Pi_{mn_1}(\xi;R)$ – разложение (20). Нормировка $C_{jm}(R)$ в разложении (25) равна

$$C_{jm}(R) = (-1)^m 2^m m! \left[\sum_{s=0}^{\infty} A_s \frac{(2s+2m+\delta)!}{(2s+\delta)!}\right]^{-1} \quad (26)$$

При таком выборе $C_{jm}(R)$

$$\Xi_{mq}(\eta;R) \underset{\eta \to +1}{\sim} (1-\eta^2)^{\frac{m}{2}} \quad (27)$$

т.е. нормировочный коэффициент $\mathcal{N}_{jm}(R)$ в формуле (7) один и тот же для обоих разложений (22) и (25).

Программа/24/, с помощью которой в/9/ находятся необходимые собственные значения $\lambda_{jm}(R)$, $E_{jm}(R)$, вычисляет также производные $\frac{\partial \lambda_{jm}(R)}{\partial R}$, $\frac{\partial}{\partial R} E_{jm}(R)$, используя аналитическое дифференцирование соответствующих цепных дробей. Это позволяет получить требуемые величины с необходимой высокой точностью.

При вычислении матричных элементов в работе/9/ все интегрирования по ξ, η и необходимые дифференцирования по R выполняются аналитически.

6. Заключение

Представленные на рис. I-2I результаты получены независимо с помощью двух различных алгоритмов [9,I2].

Как можно видеть из приведенных рисунков, вычисленные матричные элементы являются плавными функциями R. В области взаимодействия ($I \lesssim R \lesssim I0$) матричные элементы в подавляющем большинстве случаев по абсолютной величине не превышают значений ~ 0.2.

Вычисленные нами матричные элементы, связывающие состояния дискретного спектра задачи двух центров, вместе с матричными элементами [25], связывающими состояния дискретного и непрерывного спектров, составляют набор эффективных потенциалов задачи трех тел с кулоновским взаимодействием в адиабатическом представлении, которые можно использовать для решения различных задач физики.

В заключение авторам приятно поблагодарить С.И.Виницкого и В.С.Мележика за сотрудничество и большую помощь в работе.

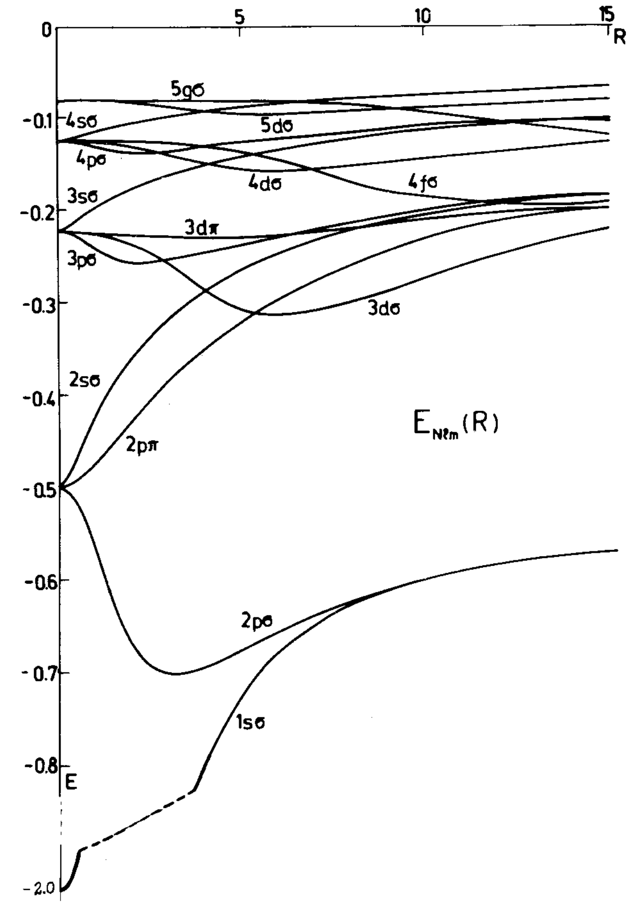

Рис. I. Термы $E_{jm}(R)$ задачи двух центров с зарядами $Z_1 = Z_2 = 1$ для состояний $j = (N\ell m)$.

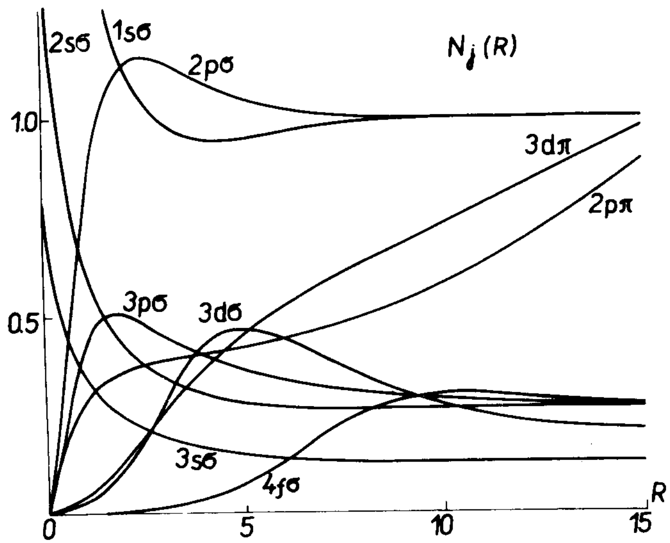

Рис. 2.

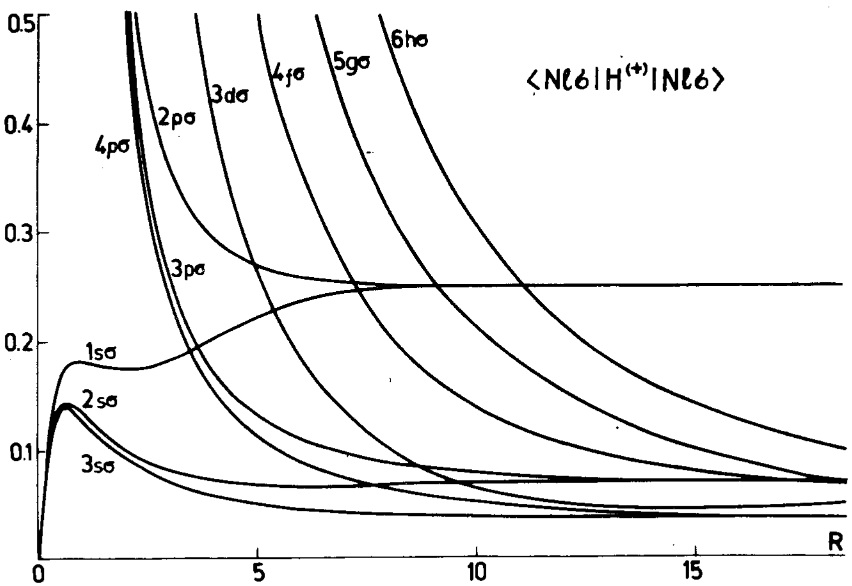

Рис. 3.

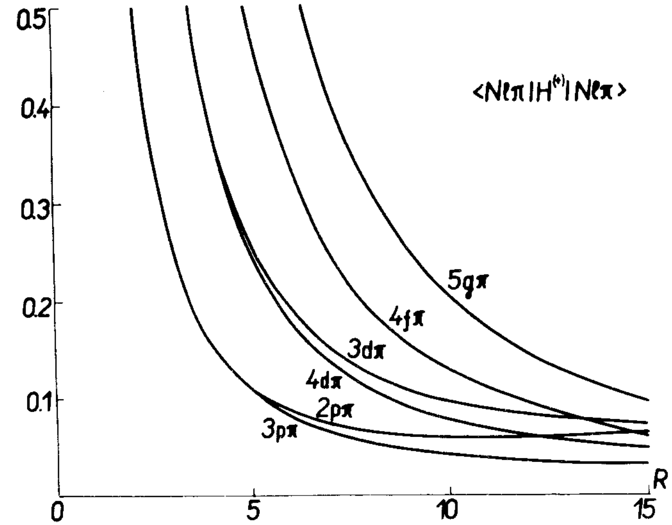

Рис. 4.

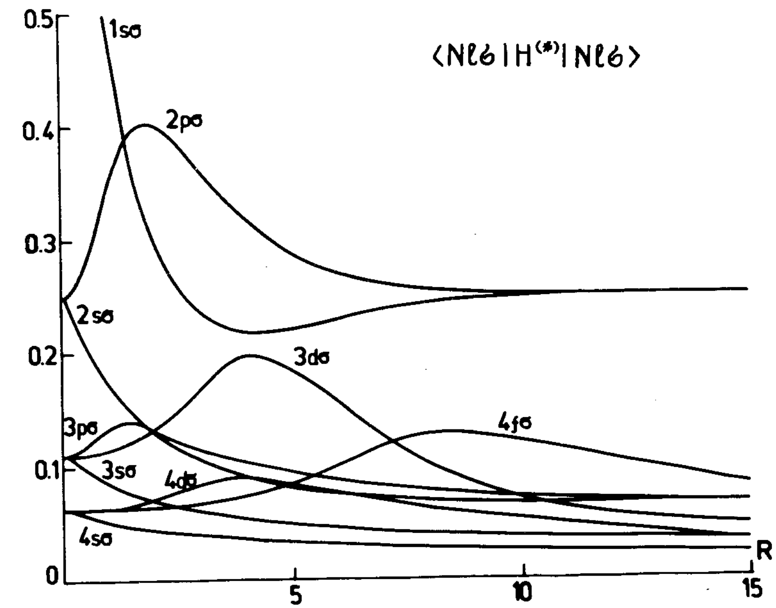

Рис. 5.

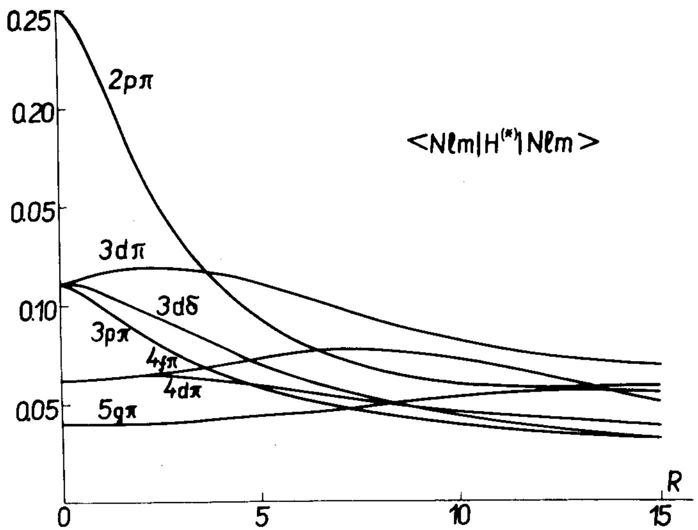

Рис. 6.

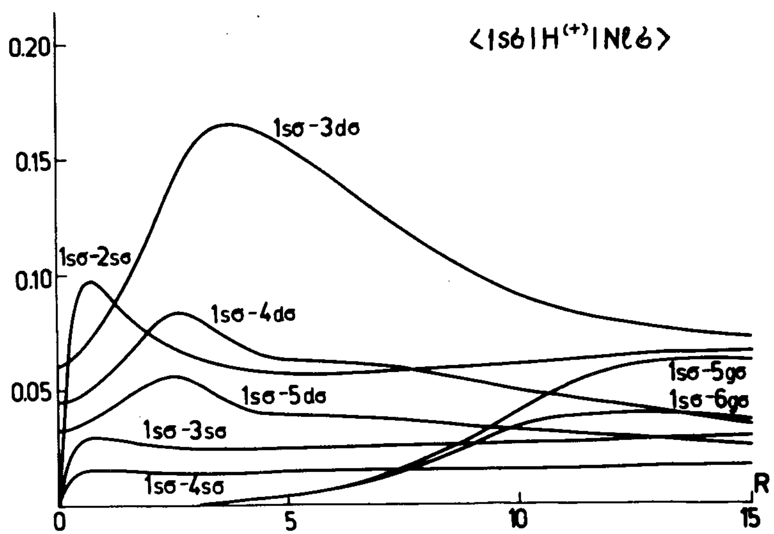

Рис. 7.

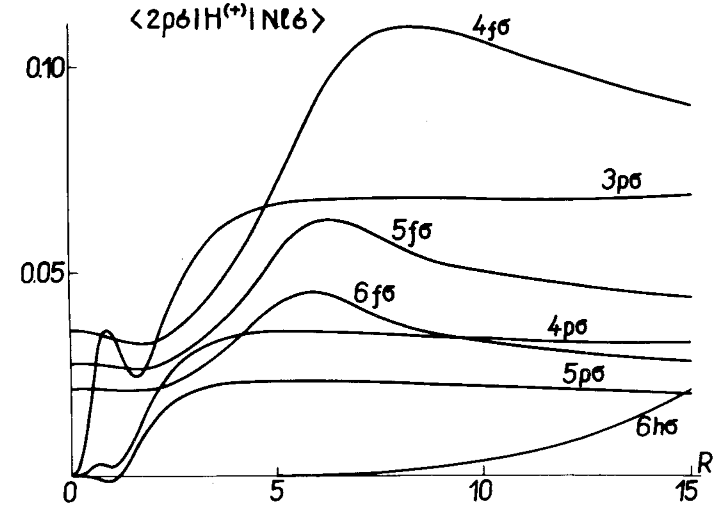

Рис. 8.

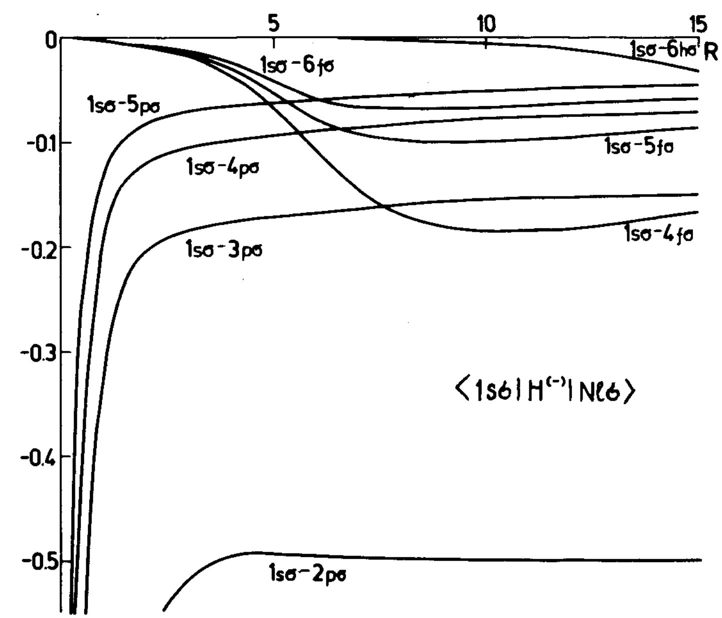

Рис. 9.

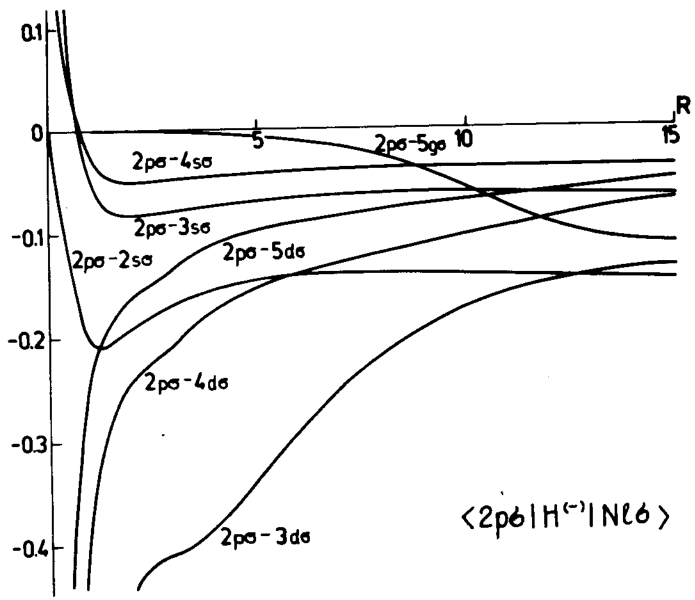

Рис. I0.

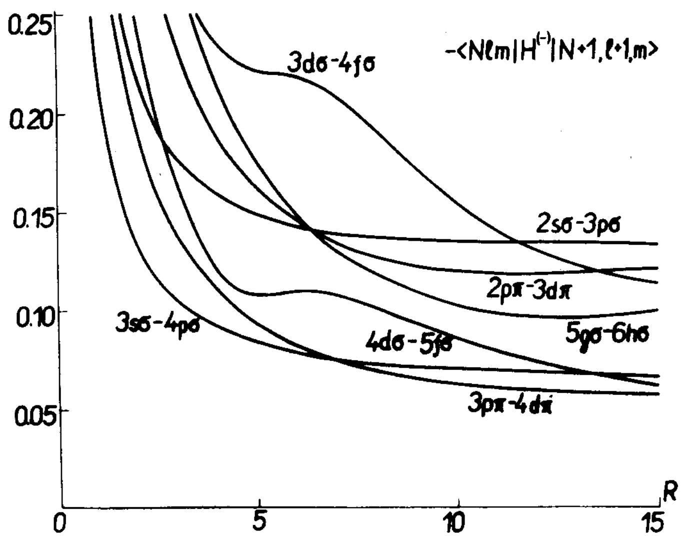

Рис. II.

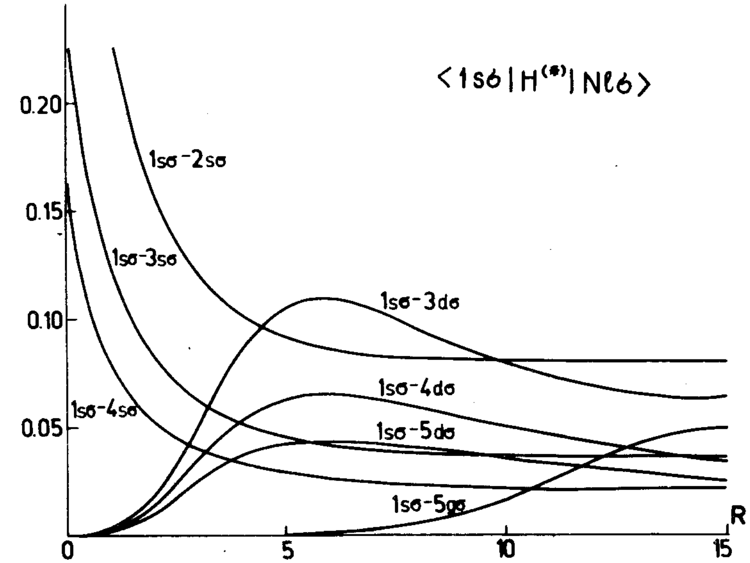

Рис. I2.

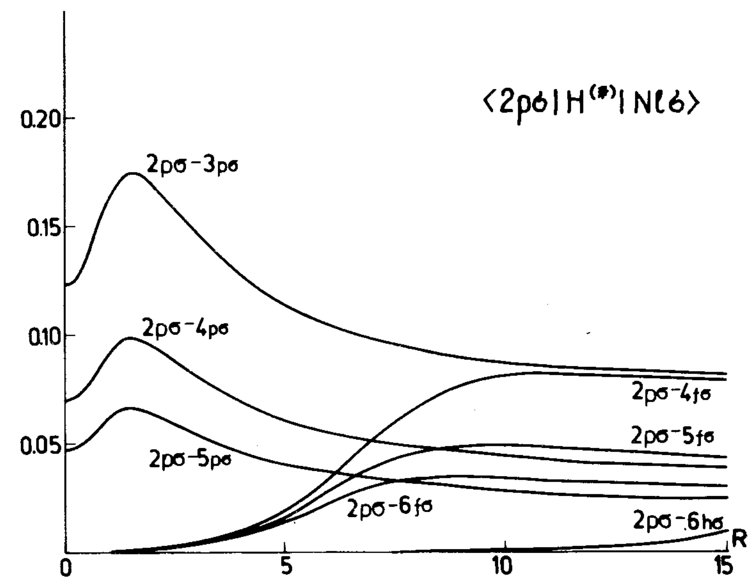

Рис. I3.

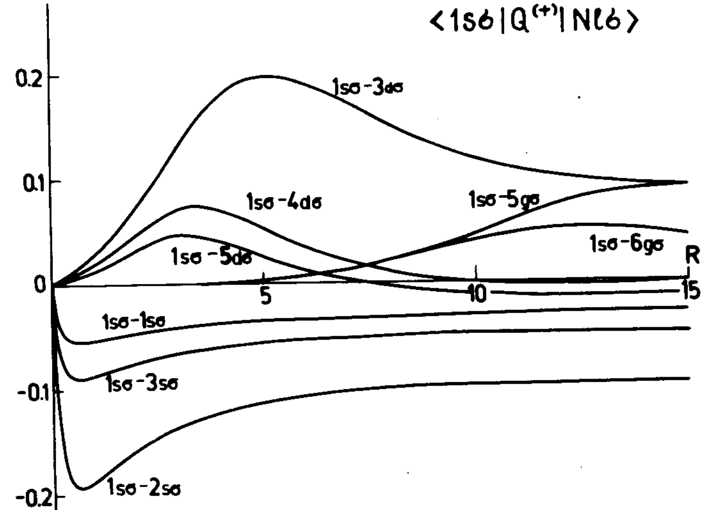

Рис. I4.

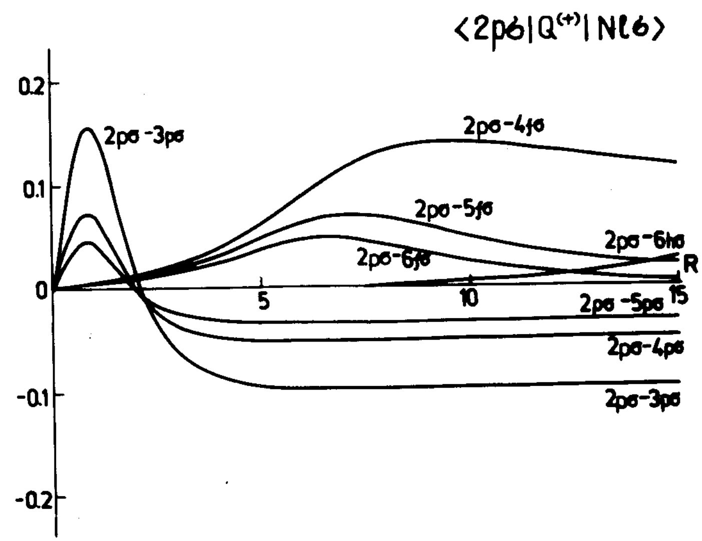

Рис. I5.

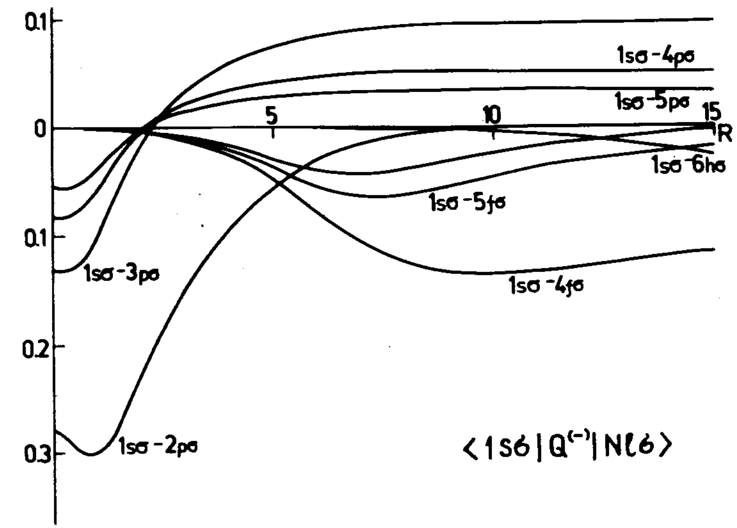

Рис. I6.

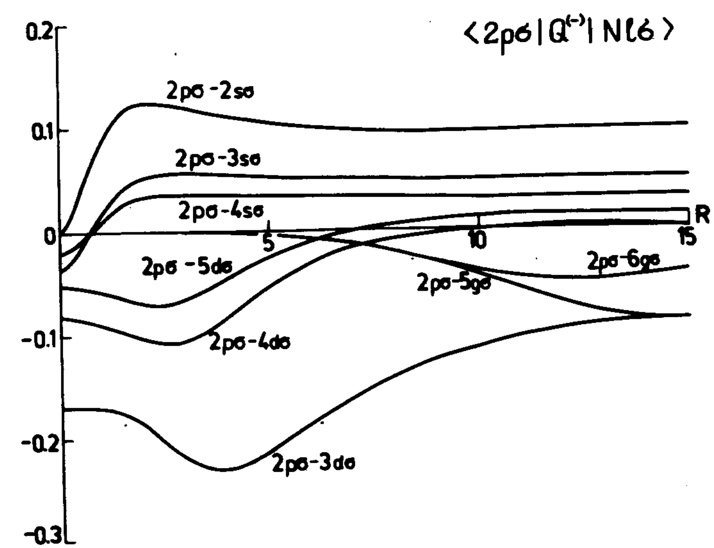

Рис. I7.

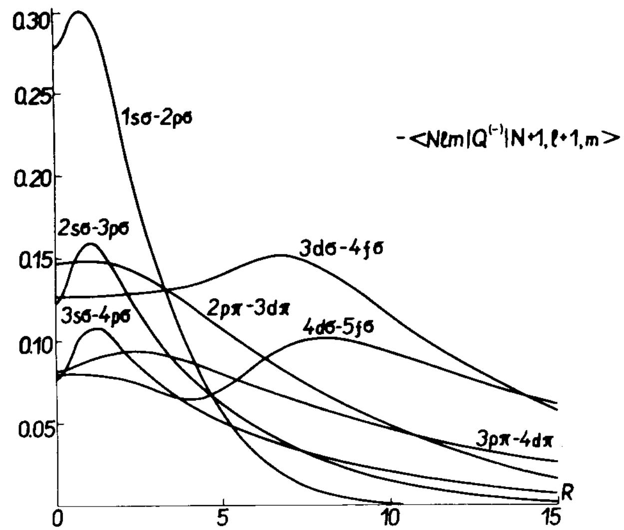

Рис. I8.

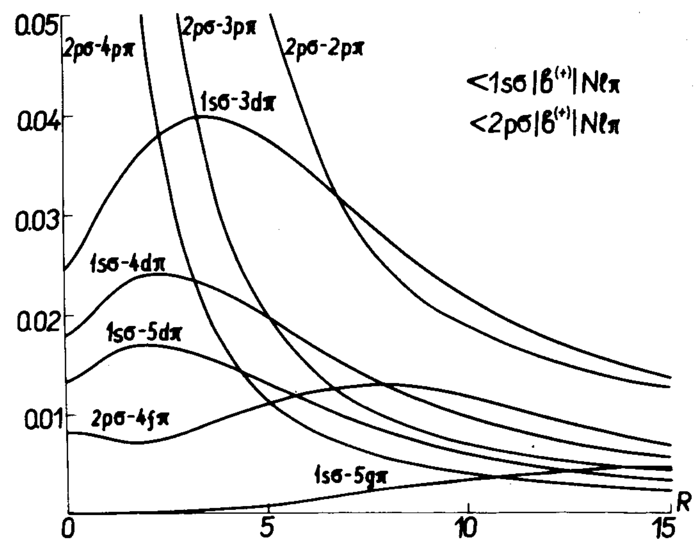

Рис. I9.

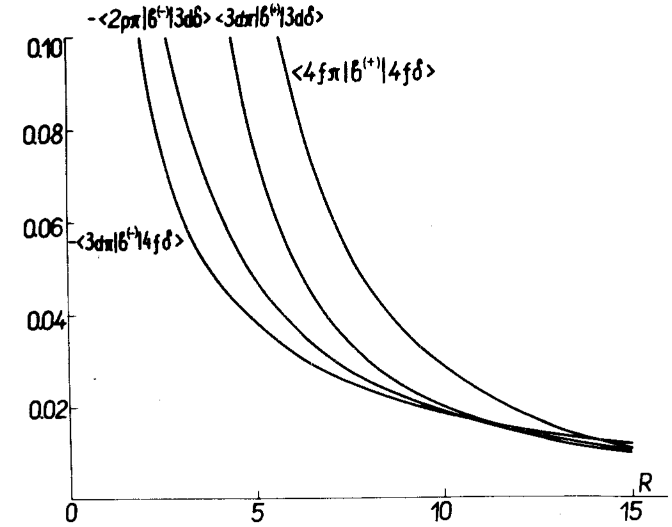

Рис. 20.

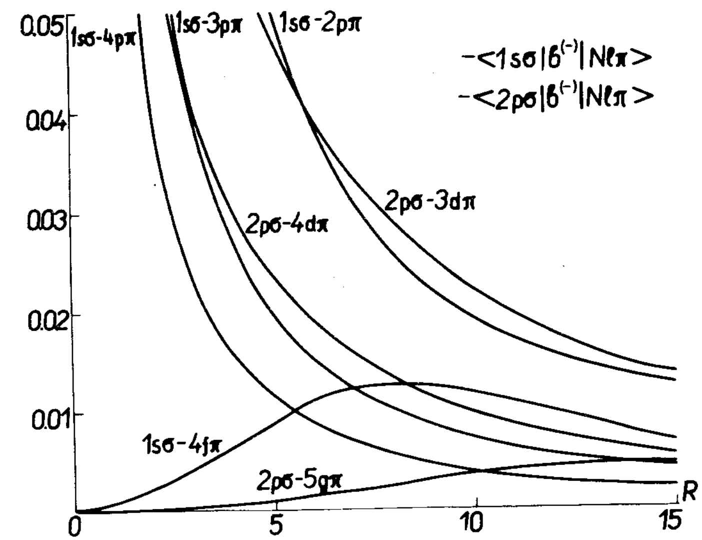

Рис. 2I.

Литература

I. Born M. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, 1, 1951.

2. Виницкий С.И., Пономарев Л.И. ЯФ, 1974, 20, 576.

3. Виницкий С.И., Пономарев Л.И. ЖЭТФ, 1977, 72, 1670.

4. Bates D.R., Reid R.H. in "Advances in Atomic and Molecular Physics", v. I, Academic Press, New York and London, 1968.

5. Power J.D. Phil. Trans. Roy. Soc., London, 1973, A274, 663.

6. Комаров И.В., Пономарев Л.И., Славянов С.Ю. "Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции", Наука, М., 1976.

7. Вигнер Е. "Теория групп и ее приложения к квантово-механической теории атомных спектров", ИЛ, М., 1961.

8. Faifman M.P., Ponomarev L.I., Vinitsky S.I. J. Phys. 1976, B9, 2255.

9. Трускова Н.Ф. Сообщение ОИЯИ, P11-11218, Дубна, 1977.

10. Слэйтер Дж. "Электронная структура молекул".

11. Трускова Н.Ф., Препринт ОИЯИ, P2-11269, Дубна, 1978.

12. Пономарев Л.И., Пузынина Т.П. Препринт ОИЯИ, P4-5040, Дубна, 1970.

13. Johnson V.A., Phys. Rev. 1941, 60, 373.

14. Bates D.R., Ledsham Kathleen, Stewart A.L. Phil. Trans. 1953, A246, 215.

15. Dalgarno A., McCarrol T. Proc. Roy. Soc., London, 1956, A237, 383; 1957, A239, 413.

16. Bates D.R. J. Chem. Phys. 1951, 19, 1122.
Bates D.R., Darling R.T.S., Hawe S.C., Stewart A.L. Proc. Phys. Soc. 1953, A66, 1124.
Lewis J.T., McDowell M.R., Moiseiwitsch B.L. Proc. Phys. Soc., London, 1955, A68, 565.
Lawrenzi B.J., Fitts D.D. J.Chem. Phys. 1965, 43, 3407.
Ross P.M. Thesis University of Kentucky, 1966, USA.
Smith W.F., jr. Thesis University of Kentucky, 1968, USA.

17. Ramaker D.E., Peek J.M. Atomic Data 1973, 5, 167.

18. Hunter G. Gray B.F., Prichard H.O. J.Chem. Phys. 1966, 45, 3806.
Hunter G., Prichard H.O. J.Chem. Phys. 1967, 46, 2146.

19. Patterson M.R., Becker R.L. Thesis, Oak Ridge Nat. Lab., 1967, ORNL-TM-1850, USA.

20. Пономарев Л.И., Пузынина Т.П. Препринт ОИЯИ, P4-3405, Дубна, 1967.

21. Peek J.M., Green T.A., Phys. Rev. 1969, 183, 202.

22. Ramaker D.E., Peek J.M., J. Phys. 1972, B5, 2175.

23. Bates D.R., McCarroll R., in Advances in Phys., v. 11, N 41, 39, 1962.

24. Трускова Н.Ф. Сообщение ОИЯИ P11-10207, Дубна, 1976.

25. Ponomarev L.I., Puzynina T.P., Somov L.N. J. Phys. 1977, B10, 1335.

Рукопись поступила в издательский отдел
22 декабря 1977 года.