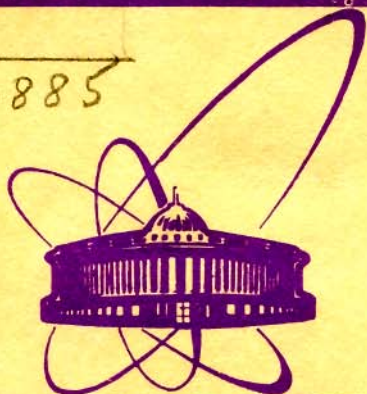


B-885



Объединенный  
институт  
ядерных  
исследований  
Дубна

5570/2-79

7/1-80  
P4 - 12710

Ф.Р.Вукайлович, О.А.Могилевский

ПОТЕНЦИАЛЫ  
КУЛОНОВСКОГО ОТТАЛКИВАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ  
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ  
В АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

1979

P4 - 12710

Ф.Р.Вукайлович,<sup>1</sup> О.А.Могилевский<sup>2</sup>

ПОТЕНЦИАЛЫ  
КУЛОНОВСКОГО ОТТАЛКИВАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ  
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ  
В АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

Направлено в "Journal of Physics, B"

---

<sup>1</sup> Институт ядерных наук им. Бориса Кидрича,  
Белград, Югославия.

<sup>2</sup> Институт теоретической физики АН УССР, Киев.

Вукайлович Ф.Р., Могилевский О.А.

P4 - 12710

Потенциалы кулоновского отталкивания электронов  
двухатомных молекул в адиабатическом представлении

Получены общие формулы для вычисления матричных элементов кулоновского отталкивания электронов в двухатомных молекулах в адиабатическом базисе. На основе общих формул реализован алгоритм вычисления этих матричных элементов в широком диапазоне межъядерных расстояний для молекулы  $H_2$ . Проведено сравнение полученных результатов с результатами асимптотических расчетов и прежними расчетами в окрестности равновесного положения.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Vukajlovich F.R., Mogilewsky O.A.

P4 - 12710

Potentials of the Coulomb Repulsion between Electrons  
in the Diatomic Molecules Using the Adiabatic Basis

The general expressions are obtained for the calculation of matrix elements of the Coulomb repulsion between electrons in the two-electron diatomic molecules using the adiabatic basis. Based on these formulae the algorithm is realized for calculating these matrix elements for hydrogen molecule in a wide range of internuclear distances. Our results are compared with the asymptotic calculations and previous calculations in the vicinity of equilibrium position.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna. 1979

## I. Введение

Учет кулоновского отталкивания электронов представляет собой одну из основных проблем теории двухатомных молекул. Наличие оператора  $1/r_{ij}$  в гамильтониане двухатомной молекулы приводит к тому, что уравнение Шредингера не разделится в сферических координатах, обычно используемых в этом случае. Данное обстоятельство существенно усложняет проведение вычислений.

Общепринятый способ преодоления указанной трудности состоит в замене оператора  $1/r_{ij}$  модельным потенциалом с целью сведения уравнения Шредингера к уравнению с разделяющимися переменными и, в конечном итоге, к решению некоторой одночастичной задачи <sup>1,2/</sup>. Основным недостатком такого подхода является произвол в выборе модельного потенциала и трудность интерпретации его физического смысла.

Существует другая возможность, связанная с разложением волновой функции молекулы по так называемому адиабатическому (двухцентровому) базису. Волновые функции этого базиса являются решением квантовомеханической задачи двух центров (электрон в поле двух закрепленных ядер); их численные значения при различных межъядерных расстояниях известны с высокой точностью <sup>3/</sup>. По сравнению с широко известными атомными орбиталями двухцентровые функции обладают следующими преимуществами: они более адекватно описывают взаимодействие электрона с кулоновским полем двух ядер и в силу их ортогональности интеграл перекрывания для них равен нулю. Усреднение гамильтониана двухатомной молекулы по адиабатическому базису приводит к уравнению Шредингера, содержа-

цему матричные элементы оператора  $1/r_{ij}$ , взятые по двухцентровым функциям. Остальные слагаемые эффективного потенциала выражаются через матричные элементы, возникающие при рассмотрении молекулярного иона водорода в двухцентровом базисе. В настоящее время эти матричные элементы хорошо известны<sup>/4/</sup>.

Таким образом, для успешного применения адиабатического базиса в теории двухатомных молекул необходимо знание матричных элементов оператора  $1/r_{ij}$  по волновым функциям этого базиса. В настоящей работе реализован алгоритм вычисления таких матричных элементов в широком диапазоне межъядерных расстояний. В качестве примера вычислены матричные элементы  $\langle 1/r_{12} \rangle$  по нескольким низколежащим электронным состояниям молекулы водорода. Проведено сравнение с результатами асимптотических расчетов.

## 2. Интеграл кулоновского отталкивания электронов

Рассмотрим интеграл, определяющий кулоновское взаимодействие электронов в двухатомной молекуле:

$$\langle ir | 1/r_{12} | js \rangle = \int d\tau_1 \int d\tau_2 \Phi_i^*(\vec{r}_1; \mathbf{r}) \Phi_r^*(\vec{r}_2; \mathbf{r}) (r_{12})^{-1} \Phi_j(\vec{r}_1; \mathbf{r}) \Phi_s(\vec{r}_2; \mathbf{r}). \quad (1)$$

Здесь  $\Phi_i(\vec{r}_1; \mathbf{r})$  - волновая функция двухцентрового базиса, заданного как полный набор решений уравнения Шредингера с гамильтонианом задачи двух центров<sup>/3/</sup>:

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \Delta_r - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b}, \quad (2)$$

соответствующих дискретному спектру оператора  $\hat{h}$ :

$$\hat{h} \Phi_i(\vec{r}; R) = E_i(R) \Phi_i(\vec{r}; R). \quad (3)$$

В выражениях (1)–(3) приняты следующие обозначения (рис. I):

$r_{12}$  – расстояние между двумя электронами,

$R$  – относительное расстояние между ядрами с зарядами  $Z_a$  и  $Z_b$  и массами  $M_a$  и  $M_b$ ,

$\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$  – расстояние от середины вектора  $R$  до первого и второго электронов соответственно,

$\vec{r}_a$  и  $\vec{r}_b$  – относительное расстояние между ядрами  $Z_a$  и  $Z_b$  и электроном в задаче двух центров.

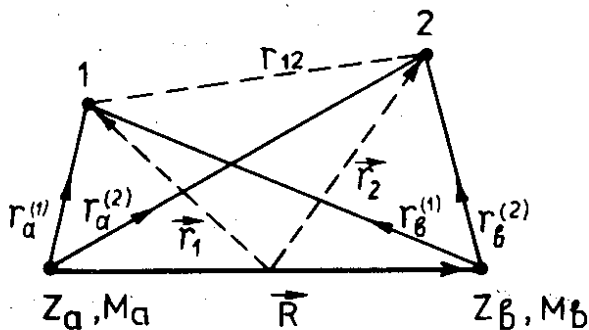


Рис. I

Уравнение (2) записано в единицах массы  $m^{-1} = m_e^{-1} + (M_a + M_b)^{-1}$ . Термы  $E_i(R)$  и соответствующие им волновые функции  $\Phi_i(\vec{r}; R)$  дискретного спектра задачи двух центров удобно нумеровать набором параболических квантовых чисел  $i = [n_1, n_2, m]$ , характеризующих состояние изолированного атома  $m_e M_a$  (или  $m_e M_b$ ) при бесконечном разведении ядер.

В случае равных зарядов ядер  $Z_a = Z_b$  (но необязательно равных масс) появляется дополнительное квантовое число — четность  $P_{g,m} = (-)^l$ , где  $l = 2n_2 + m$  или  $l = 2n_2 + m + 1$  в зависимости от симметрии решений по отношению к плоскости, ортогональной вектору  $\vec{R}$  и проходящей через его середину. В соответствии с этим четное ( $P_g = 1$ ) и нечетное ( $P_g = -1$ ) решения уравнения (3)  $\Phi_{ig}(\vec{r}, R)$  и  $\Phi_{iu}(\vec{r}, R)$  соответствуют наборам квантовых чисел  $i = [n_1, n_2, m]_g$  и  $i = [n_1, n_2, m]_u$  и одной и той же энергии при  $R \rightarrow \infty$ .

Если ограничиться случаем  $Z_a = Z_b$ , то правильными волновыми функциями, представляющими изолированные атомы  $m_e M_a$  и  $m_e M_b$  при  $R \rightarrow \infty$  являются функции:

$$\Phi_{iu}(\vec{r}, R) = (1/\sqrt{2}) [\Phi_{ig}(\vec{r}, R) - \Phi_{iu}(\vec{r}, R)], \quad (5)$$

$$\Phi_{ib}(\vec{r}, R) = (1/\sqrt{2}) [\Phi_{ig}(\vec{r}, R) + \Phi_{iu}(\vec{r}, R)].$$

Уравнение (3) для волновых функций двухцентрового базиса обычно решают в сфероидальных координатах. В этом случае оно сводится к уравнению с разделяющимися переменными. При этом двухцентровые функции представляются в виде<sup>/3/</sup>

$$\Phi_i(\vec{r}, R) = (-)^{m_i} N_i(R) \Pi_i(\xi, R) \Sigma_i(\eta, R) (2\pi)^{-1/2} e^{im_i\varphi}, \quad (6)$$

где  $N_i(R)$  — нормировочный множитель,  $\xi = (r_a + r_b)/R$  и  $\eta = (r_a - r_b)/R$  — сфероидальные координаты,  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ ,  $1 \leq \xi < \infty$ ,  $-1 \leq \eta \leq 1$ . Различные разложения для радиальной  $\Pi_i(\xi, R)$  и угловой  $\Sigma_i(\eta, R)$  функций можно найти в<sup>/3/</sup>.

Перейдем теперь к вычислению интеграла (I). Для оператора  $1/r_{12}$  воспользуемся разложением Неймана

$$1/r_{12} = (2/R) \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} (-1)^m (2\ell+1) \frac{[(\ell-|m|)!]}{(\ell+|m|)!} P_{\ell}^m(\xi_1) Q_{\ell}^m(\xi) P_{\ell}^m(\eta_1) P_{\ell}^m(\eta_2) e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)}, \quad (7)$$

где  $\xi >$  и  $\xi <$  обозначают большую или меньшую из величин  $\xi_1$  и  $\xi_2$

$$P_{\ell}^m(\xi) = (\xi^2 - 1)^{m/2} (2^{\ell} \ell!)^{-1} (d/d\xi)^{\ell-m} (\xi^2 - 1)^{\ell}, \quad \xi > 1; \quad (7a)$$

$$P_{\ell}^m(\eta) = (-1)^m (1 - \eta^2)^{m/2} (2^{\ell} \ell!)^{-1} (d/d\eta)^{\ell+m} (\eta^2 - 1)^{\ell}, \quad |\eta| \leq 1; \\ Q_{\ell}^m(\xi) = (\xi^2 - 1)^{m/2} (d/d\xi)^m Q_{\ell}(\xi); \quad (7b)$$

$$Q_{\ell}(\xi) = 1/2 P_{\ell}(\xi) \ln \frac{\xi+1}{\xi-1} - \sum_{j=1}^{[\ell+1/2]} \frac{(2\ell-4j+3)}{(2j-1)(\ell-j+1)} P_{\ell-2j+1}(\xi). \quad (7b)$$

Подставляя (6) и (7) в выражение (I) и учитывая, что элемент объема  $d\tau = (R^3/s) \cdot (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi$ , получим после интегрирования по  $d\varphi_1$  и  $d\varphi_2$  (в дальнейшем будем опускать аргумент  $R$  в функциях  $\Pi_i(\xi, R)$  и  $\Xi(\eta, R)$ ):

$$\langle ir | 1/r_{12} | js \rangle = \frac{R^5 N}{32} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \frac{[(\ell-|m|)!]}{[(\ell+|m|)!]} \left[ \int_1^{\xi_1} d\xi_1 \Pi_i(\xi_1) Q_{\ell}^m(\xi_1) \Pi_j(\xi_1) \times \right. \\ \left. * \int_1^{\xi_1} d\xi_2 \Pi_r(\xi_2) P_{\ell}^m(\xi_2) \Pi_s(\xi_2) + \int_1^{\xi_2} d\xi_2 \Pi_r(\xi_2) Q_{\ell}^m(\xi_2) \Pi_s(\xi_2) \int_1^{\xi_2} d\xi_1 \Pi_i(\xi_1) P_{\ell}^m(\xi_1) \right] * \quad (8)$$



$$\begin{aligned}
 & * \Pi_j(\xi) \left[ \int_{-1}^1 d\eta_1 (\xi^2 - \eta_1^2) \Xi_{i, \eta_1} P_\ell^m(\eta_1) \Xi_j(\eta_1) \right] \left[ \int_{-1}^1 d\eta_2 (\xi^2 - \eta_2^2) \Xi_r(\eta_2) * \right. \\
 & \left. * P_\ell^m(\eta_2) \Xi_s(\eta_2) \right],
 \end{aligned}$$

где  $m = m_i - m_j = m_s - m_r$  и  $N = N_i(\mathcal{R}) N_j(\mathcal{R}) N_r(\mathcal{R}) N_s(\mathcal{R})$ .

Применяя к (8) преобразование Рундберга<sup>/5/</sup> и вводя обозначение

$$I_{ij}(\xi) = \int_{-1}^1 d\eta (\xi^2 - \eta^2) \Xi_i(\eta) P_\ell^m(\eta) \Xi_j(\eta), \quad (9)$$

получим после некоторых преобразований

$$\begin{aligned}
 \langle ir | 1/\eta_2 | js \rangle &= -\frac{Q^5 N}{32} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \left[ \frac{(\ell-1-m)!}{(\ell+1-m)!} \right]_1^2 \int_{-1}^{\infty} d\xi \frac{d}{d\xi} \left[ \frac{Q_\ell^m(\xi)}{P_\ell^m(\xi)} \right] * \\
 & * \int_{-1}^{\xi} d\xi_1 \Pi_i(\xi_1) P_\ell^m(\xi_1) \Pi_j(\xi_1) I_{ij}(\xi_1) \int_{-1}^{\xi} d\xi_2 \Pi_r(\xi_2) P_\ell^m(\xi_2) \Pi_s(\xi_2) I_{rs}(\xi_2).
 \end{aligned} \quad (10)$$

Далее,

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{d\xi} \left[ \frac{Q_\ell^m(\xi)}{P_\ell^m(\xi)} \right] &= \frac{1}{[P_\ell^m(\xi)]^2} \left[ P_\ell^m(\xi) \frac{d}{d\xi} Q_\ell^m(\xi) - Q_\ell^m(\xi) \frac{d}{d\xi} P_\ell^m(\xi) \right] = \\
 &= \frac{1}{[P_\ell^m(\xi)]^2} W \{ P_\ell^m(\xi), Q_\ell^m(\xi) \}.
 \end{aligned}$$

Вронскиан  $W \{ P_\ell^m(\xi), Q_\ell^m(\xi) \}$  хорошо известен и равен<sup>/6/</sup>

$$W \{ P_\ell^m(\xi), Q_\ell^m(\xi) \} = (-)^m (1 - \xi^2)^{-1} \frac{(\ell+1-m)!}{(\ell-1-m)!}.$$

В результате получаем

$$\langle ir|1/r_2|j^s\rangle = \frac{R^5 N}{32} \sum_{\ell=0}^{\infty} (-)^m \frac{(\ell - |m|)!}{(\ell + |m|)!} \int_1^{\infty} d\xi \frac{F_{ij}^{(\ell, m)}(\xi) F_{rs}^{(\ell, m)}(\xi)}{(\xi^2 - 1) [P_{\ell}^m(\xi)]^2}, \quad (II)$$

где введено обозначение

$$F_{ij}^{(\ell, m)}(\xi) = \int_1^{\xi} d\xi_1 \Pi_i(\xi_1) P_{\ell}^m(\xi_1) \Pi_j(\xi_1) I_{ij}(\xi_1). \quad (IIa)$$

Таким образом, задача нахождения матричного элемента  $\langle ir|1/r_2|j^s\rangle$  сводится к вычислению величины  $F_{ij}^{(\ell, m)}(\xi)$ . Представим выражение (IIa) в виде

$$F_{ij}^{(\ell, m)}(\xi) = L_2^{(ij/\ell m)}(\xi) \cdot M_1^{(ij/\ell m)} + L_1^{(ij/\ell m)}(\xi) \cdot M_2^{(ij/\ell m)}, \quad (I2)$$

где

$$L_n^{(ij/\ell m)}(\xi) = \int_1^{\xi} d\xi_1 \Pi_i(\xi_1) P_{\ell}^m(\xi_1) \Pi_j(\xi_1) (\xi_1^2 - 1)^{n-1}, \quad (I2a)$$

$$M_n^{(ij/\ell m)} = \int_{-1}^1 d\eta \Xi_i(\eta) P_{\ell}^m(\eta) \Xi_j(\eta) (1 - \eta^2)^{n-1}. \quad (I2b)$$

Вводя следующие интегралы:

$$A_u^{\ell}(x) = \int_x^{\infty} d\xi (\xi^2 - 1)^{\mu} \xi^{\ell} \Pi_i(\xi) \Pi_j(\xi), \quad (I3)$$

$$B_u^{\ell} = \int_{-1}^1 d\eta (\eta^2 - 1)^{\mu} \eta^{\ell} \Xi_i(\eta) \Xi_j(\eta), \quad (I4)$$

после некоторых несложных вычислений получаем:

$$L_n^{(j, l, m)}(\xi) = 2^{-l} \sum_{\nu \geq \frac{l+|m|}{2}}^l (-1)^{\ell+\nu} \frac{(2\nu)!}{\nu!(\ell-\nu)!(2\nu-\ell-|m|)!} \left[ A_{\frac{|m|}{2}+n-1}^{2\nu-\ell-|m|}(\xi) - A_{\frac{|m|}{2}+n-1}^{2\nu-\ell-|m|}(\xi) \right], \quad (I5)$$

$$M_n^{(j, l, m)} = (-1)^{m-\ell} \sum_{\nu \geq \frac{l+|m|}{2}}^l (-1)^{\ell+\nu} \frac{(2\nu)!}{\nu!(\ell-\nu)!(2\nu-\ell-|m|)!} B_{\frac{|m|}{2}+n-1}^{2\nu-\ell-|m|}. \quad (I6)$$

Для интегралов (I3) в работе<sup>/7/</sup> получены рекуррентные соотношения. Нужные интегралы  $A_n(\gamma)$  и  $B_n^e$  вычислялись по программе, составленной Н.Ф. Трусовой. Соответствующий алгоритм основан на работах<sup>/7,8,9/</sup>.

Окончательно выражения (II)-(I6) полностью определяют интеграл кулоновского отталкивания электронов  $\langle ir | 1/r_{12} | js \rangle$ .

### 3. Молекула $H_2$

В качестве примера рассмотрим применение общих формул к вычислению матричных элементов  $\langle ir | 1/r_{12} | js \rangle$  для молекулы водорода. Ограничимся при этом рассмотрением синглетных состояний, дающих вклад в энергию основного состояния молекулы  $H_2$ . В этом случае пространственная часть электронной волновой функции имеет вид

$$\Phi_{ir}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) = N_{ir} [\Phi_i(\vec{r}_1, R) \Phi_r(\vec{r}_2, R) + \Phi_i(\vec{r}_2, R) \Phi_r(\vec{r}_1, R)], \quad (I7)$$

где  $N_{ir} = [2(1 + \delta_{ir})]^{-1/2}$ .

Матричный элемент кулоновского отталкивания электронов запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle ir | 1/r_{12} | js \rangle^{(s)} &= \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Phi_{ir}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) r_{12}^{-1} \Phi_{js}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) = \\ &= 2 N_{ir} N_{js} [\langle ir | 1/r_{12} | js \rangle + \langle ir | 1/r_{12} | sj \rangle]. \end{aligned} \quad (18)$$

Определение матричных элементов в симметризованном виде удобно при вычислении энергии основного состояния молекулы  $H_2$ . На основе выражения (18) нами вычислены четыре матричных элемента:

$$\langle 1g1g | 1/r_{12} | 1g1g \rangle^{(s)}, \quad \langle 1g1g | 1/r_{12} | 1u1u \rangle^{(s)}, \quad \langle 1g1u | 1/r_{12} | 1g1u \rangle^{(s)}$$

и  $\langle 1u1u | 1/r_{12} | 1u1u \rangle^{(s)}$ , где  $1g = 1s6g$  и  $1u = 2p6u$  - ос-

новные и первое возбужденное состояния системы  $H_2^+$  соответственно в интервале межъядерных расстояний  $0.1 \leq R \leq 9$  ат. ед. Эти матричные элементы представлены в таблице I и на рис. 2.

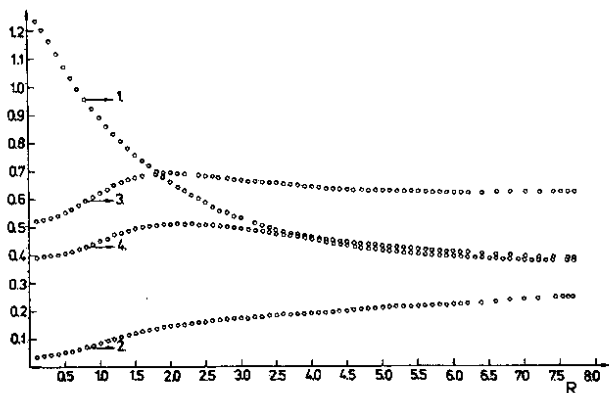


Рис. 2. Матричные элементы кулоновского отталкивания электронов (ат. ед.) в зависимости от межъядерного расстояния

$$R \text{ (ат. ед.): } 1 \equiv \langle 1g1g | r_{12}^{-1} | 1g1g \rangle^{(s)}, \quad 2 \equiv \langle 1g1g | r_{12}^{-1} | 1u1u \rangle^{(s)}, \\ 3 \equiv \langle 1g1u | r_{12}^{-1} | 1g1u \rangle^{(s)}, \quad 4 \equiv \langle 1u1u | r_{12}^{-1} | 1u1u \rangle^{(s)}.$$

Вычисления проводились на вычислительной машине СДС-6500, имеющейся в распоряжении ЛВТА ОИЯИ. Отметим некоторые особенности нахождения матричных элементов. Интегрирование выражения (II) велось по схеме Гаусса. Верхняя граница интервала по  $\xi$ , в котором подынтегральная функция вычислялась на основе выражений (I2)-(I6), определялась по формуле  $\xi_{\max} = (20/p_1 + 1)(1 + 0.2 \cdot R)$ , где  $p_1 = \frac{R}{2} \sqrt{-2E_1(R)}$  - терм задачи двух центров. В интервале  $[\xi_{\max}, \infty]$  применялись асимптотические разложения для функций  $\Pi_i(\xi, R)$  (см. /3/). Таким образом, обеспечивалась точность интегрирования  $10^{-5} - 10^{-8}$  в зависимости от величины межъядерного расстояния  $R$ , причем при  $R \rightarrow 0$  точность падала.

При проведении вычислений мы ограничились членами с  $\ell_{\max} = 5$  в формуле (II). Учет отброшенных членов становится все более существенным с ростом межъядерного расстояния. При  $R = 3$  ат. ед. они определяют пятый знак, при  $R = 5$  ат. ед. - третий и при  $R = 8$  ат. ед. - второй знак. Учет членов с  $\ell > 5$  не вызывает принципиальных затруднений и требует лишь увеличения времени счета. С другой стороны, при больших  $R$  нет необходимости проводить вычисления с большой точностью, поскольку в уравнении Шредингера матричные элементы  $\langle i | 1/r_{12} | j \rangle$  умножаются на волновую функцию ядер, экспоненциально убывающую в области больших межъядерных расстояний.

Для контроля правильности вычислений мы можем сравнить наши вычисления с результатами работы /I/ и с результатами асимптотических расчетов. В работе /I/, согласно нашей терминологии, вычислен матричный элемент  $\langle 1g1g | 1/r_{12} | 1g1g \rangle^{(s)}$  в узком интервале около равновесного положения молекулы  $H_2$  ( $R = 1,4$  ат. ед.). Сравнение показывает полное совпадение результатов в интервале  $1,3 \leq R \leq 1,5$  ат. ед.

**Таблица I.** Матричные элементы кулоновского отталкивания электронов, связывающих основное  $1g$  и первое возбужденное  $1u$  состояния системы  $H_2^+$

$R$	$\langle 1g1g   r_{12}^{-1}   1g1g \rangle^{(s)}$	$\langle 1g1g   r_{12}^{-1}   1u1u \rangle^{(s)}$	$\langle 1g1u   r_{12}^{-1}   1g1u \rangle^{(s)}$	$\langle 1u1u   r_{12}^{-1}   1u1u \rangle^{(s)}$
0.2	I.202	0.037	0.52I	0.394
0.4	I.II80	0.045I	0.5408	0.40I9
0.6	I.03325	0.05642	0.56480	0.4I498
0.8	0.95692I	0.070479	0.59406I	0.432249
I.0	0.890062	0.085996	0.6242I8	0.45I780
I.2	0.83I798	0.I0I423	0.650803	0.470948
I.4	0.780888	0.II5505	0.670974	0.487398
I.6	0.736I69	0.I276I8	0.6840II	0.499766
I.8	0.696662	0.I3770I	0.690698	0.507753
2.0	0.66I529	0.I46002	0.692334	0.5II490
2.2	0.630246	0.I5289I	0.690674	0.5I252I
2.4	0.602I80	0.I58705	0.6866I5	0.5I0778
2.6	0.576956	0.I63743	0.68II97	0.5072I5
2.8	0.55424I	0.I68235	0.675I0I	0.502385
3.0	0.533765	0.I72357	0.668807	0.4967I9
4.0	0.458358	0.I90764	0.642594	0.464720
5.0	0.4I6435	0.208393	0.630466	0.436437
6.0	0.3958I8	0.224986	0.628828	0.4I5044
7.0	0.386I33	0.239924	0.632335	0.399638
8.0	0.380587	0.25386I	0.63833I	0.388598
9.0	0.376I79	0.267980	0.646273	0.380463

Таблица 2. Матричный элемент  $\langle \Phi_{ia} \Phi_{ib} | r_{12}^{-1} | \Phi_{ia} \Phi_{ib} \rangle$  и его асимптотическое выражение

$R$	численный счет	асимптотическая формула (20)
4.9	0.220175	0.221861
5.0	0.215861	0.216320
5.1	0.211685	0.211086
5.2	0.207646	0.206134
5.3	0.203737	0.201438
5.4	0.199956	0.196979
5.5	0.196294	0.192737
5.6	0.192751	0.188695
5.7	0.189320	0.184839
5.8	0.185996	0.181154
5.9	0.185996	0.181154
6.0	0.182774	0.177630

В работе /10/ было получено асимптотическое разложение для матричного элемента  $\langle \Phi_{ia} \Phi_{rb} | 1/r_{12} | \Phi_{ja} \Phi_{sb} \rangle$  при  $R \gg 1$ , где волновые функции  $\Phi_{ia}(\vec{r}, R)$  (или  $\Phi_{ib}(\vec{r}, R)$ ) описывают изолированный атом  $m_e M_a$  (или  $m_e M_b$ ) в кулоновском поле ядра  $Z_a$  (или  $Z_b$ ). В рассматриваемом нами случае основного состояния молекулы  $H_2$  получается асимптотическое выражение

$$\langle \Phi_{ia} \Phi_{ib} | 1/r_{12} | \Phi_{ia} \Phi_{ib} \rangle = R^{-1} + 9R^{-4} + 30R^{-6} + O(R^{-8}). \quad (19)$$

С другой стороны, пользуясь выражением (5), легко получить

$$\langle \Phi_{1a} \Phi_{1b} | 1/r_{12} | \Phi_{1a} \Phi_{1b} \rangle = 1/4 \left[ \langle 1g 1g | 1/r_{12} | 1g 1g \rangle^{(s)} + \langle 1u 1u | 1/r_{12} | 1u 1u \rangle^{(s)} \right. \\ \left. - 6 \langle 1g 1g | 1/r_{12} | 1u 1u \rangle^{(s)} + 2 \langle 1g 1u | 1/r_{12} | 1g 1u \rangle^{(s)} \right].$$

Численные значения выражений (19) и (20) представлены в таблице 2. Их сравнение подтверждает наше предварительное заключение о том, что члены с  $l > 5$  в уравнении (II) становятся все более важными с ростом межъядерного расстояния.

В заключение подчеркнем коротко основные результаты данной работы.

1. Получены общие формулы (II)–(I6) для вычисления матричных элементов кулоновского отталкивания электронов в естественном базисе для двухатомных молекул.

2. Эти формулы реализованы в частном случае молекулы  $H_2$  с высокой точностью в важной области  $0 \leq R \leq 4$  ат. ед. Для расширения этой области не существует принципиальных ограничений.

3. Результаты расчетов сравниваются с асимптотическими расчетами<sup>/10/</sup> и имеющимися прежними расчетами при равновесном расстоянии  $R = 1.4$  молекулы  $H_2$ <sup>/1/</sup>. Проведенное сравнение указывает на правильность полученных результатов.

Авторам приятно поблагодарить Л.И.Пономарева за постоянный интерес к работе и ценные замечания, В.С.Мележика, Т.П.Пузынину, Н.Ф.Трускову, А.В.Матвеевко, С.И.Виницкого и Л.А.Сомова за разностороннюю помощь и полезные обсуждения.



### Литература

1. M. Aubert, N. Bessis, G. Bessis. Phys. Rev., 1974, A10, 51.
2. K. Helfrich, H. Hartmann. Teoret, Chim. Acta., 1970, 16, 263.
3. И. В. Комаров, Л. И. Пономарев, С. Ю. Славянов. Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции, Наука, Москва, 1970.
4. L. I. Ponomarev, T. P. Puzynina, N. F. Truskova. J. Phys. B. Atom and Molec. Phys., 1978, 11, 3861.
5. K. Rüdénberg. J. Chem. Phys. 1951, 19, 1459.
6. Г. Бейтман, А. Эрдейи. Высшие трансцендентные функции, Наука, Москва, 1965.
7. Ф. Р. Вукайлович, Н. Ф. Трускова. Препринт ОИЯИ, P4-I2795, 1979.
8. Н. Ф. Трускова. Сообщения ОИЯИ, P11-II218, Дубна, 1978.
9. Н. Ф. Трускова. ЯФ, 1978, 28, 850.
10. О. А. Могилевский. Препринт ИТФ-I47P, Киев, 1978.

Рукопись поступила в издательский отдел  
31 июля 1979 года.