объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

Р4 - 12795

Ф.Р.Вукайлович, Н.Ф.Трускова

АЛГЕБРА НЕПОЛНЫХ ИНТЕГРАЛОВ ЗАДАЧИ ДВУХ ЦЕНТРОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

1979

P4 - 12795

Ф.Р.Вукайлович,* Н.Ф.Трускова

АЛГЕБРА НЕПОЛНЫХ ИНТЕГРАЛОВ ЗАДАЧИ ДВУХ ЦЕНТРОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Направлено в ЯФ

* Институт ядерных наук им. Бориса Кидрича, Белград, Югославия.

Вукайлович Ф.Р., Трускова Н.Ф. P4 - 12795

Алгебра неполных интегралов задачи двух центров квантовой механики

С помощью коммутационных соотношений получены рекуррентные формулы и соотношения, которые связывают между собой интегралы задачи двух центров квантовой механики, имеющие переменный нижний предел. Вследствие неэрмитовости операторов $\hat{E}$ и $\hat{\lambda}$ в соответствующем этому случаю скалярном произведении в полученные формулы входят произведения собственных функций и их производные.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Vukajlovich F.P., Truskova N.F. P4 - 12795

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

By means of commutation relations a number of formulae and recurrent relations are obtained. These connect two-centre integrals with variable low integration limit. Since in this case operators $\hat{E}$ and $\hat{\lambda}$ are not Hermitian operators with respect to corresponding scalar product, there are products of two-centre eigenfunctions and its derivatives in obtained formulae.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1,2] было показано, что задачу о движении частицы в поле двух фиксированных кулоновских центров /задачу двух центров квантовой механики/ можно решать как задачу теории вырожденных неканонических представлений определенных некомпактных групп. При этом решения задачи двух центров можно поставить в соответствие базисам указанных представлений таких групп.

Одним из следствий этого является полученная в работе [3] линейная алгебра двухцентровых интегралов, которая представляет собой фактически алгебру матричных элементов выбранных неканонических представлений рассматриваемых групп.

Данная работа является продолжением и обобщением работы [3]. Полученные с помощью коммутационных соотношений формулы и рекуррентные соотношения связывают между собой двухцентровые интегралы с переменным нижним пределом.

Необходимость рассмотрения таких интегралов возникает, например, при вычислении матричных элементов кулоновского отталкивания электронов в двухатомных молекулах [4].

Полученные в работе соотношения также являются следствием групповых свойств решений задачи двух центров.

ЗАДАЧА ДВУХ ЦЕНТРОВ

Напомним, что задача о движении частицы в поле двух фиксированных кулоновских центров в сфероидальной системе координат сводится к нахождению собственных значений и ограниченных собственных функций системы уравнений [5,6]

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

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

$$[\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}+m^2]\,W_j(\alpha)=0,$$

$$/1б/$$

$$|\Pi_j(1;R)|<\infty,\quad |\Pi_j(\infty;R)|<\infty,\quad |\Xi_j(\pm1;R)|<\infty.$$

Здесь $a=R(Z_1+Z_2)$, $b=R(Z_2-Z_1)$; Z_1, Z_2 – заряды кулоновских центров; R – расстояние между зарядами; λ_j – константа разделения. Система единиц: $\hbar=m_e=e=1$.

В случае дискретного спектра ($E_j<0$) решениями системы уравнений /1/ являются ортогональные между собой функции [6]

$$\Psi_j(\xi,\eta,\alpha;R)=N_j\cdot\Pi_j(\xi;R)\,\Xi_j(\eta;R)\,e^{im\alpha}/\sqrt{2\pi}, \qquad /2/$$

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

$$\frac{R^3}{8}\int_1^\infty d\xi\int_{-1}^{+1}d\eta\int_0^{2\pi}d\alpha\,(\xi^2-\eta^2)\,\Psi_i^*(\xi,\eta,\alpha;R)\,\Psi_j(\xi,\eta,\alpha;R)=\delta_{ij}. \qquad /3/$$

Если спектр непрерывный ($E_j=\frac{k^2}{2}\geq 0$), решениями системы уравнений /1/ являются функции [7]

$$\Psi_j(\xi,\eta,\alpha,k,R)=N_j\cdot\Pi_j(\xi,k;R)\,\Xi_j(\eta,k;R)e^{im\alpha}/\sqrt{2\pi}, \qquad /4/$$

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

Функции /4/ удовлетворяют соотношениям [7]

$$\frac{R^3}{8}\int_1^\infty d\xi\int_{-1}^{+1}d\eta\int_0^{2\pi}d\alpha\,(\xi^2-\eta^2)\,\Psi_i^*(\xi,\eta,\alpha,k;R)\,\Psi_j(\xi,\eta,\alpha,k';R)= \qquad /5/$$

$$=\delta_{ij}\,\delta(k-k').$$

Операторы, диагональные на системах функций /2/ и /4/, имеют следующий вид [6,8]:

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

$$-\frac{2}{R^2(\xi^2-\eta^2)}[(1-\eta^2)\frac{\partial^2}{\partial\eta^2}-2\eta\frac{\partial}{\partial\eta}+b\eta+\frac{1}{1-\eta^2}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}], \qquad /6/$$

$$\hat{L}_z=-i\frac{\partial}{\partial\alpha}, \qquad /7/$$

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

$$+\frac{(\xi^2-1)}{(\xi^2-\eta^2)}[(1-\eta^2)\frac{\partial^2}{\partial\eta^2}-2\eta\frac{\partial}{\partial\eta}+b\eta+\frac{1}{1-\eta^2}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}], \qquad /8/$$

где $\hat{E}$ – оператор энергии; $\hat{L}_z$ – проекция углового момента; $\hat{\lambda}$ – оператор, собственные значения которого равны константе разделения λ_j [8].

Матричные элементы кулоновского отталкивания электронов в двухатомных молекулах [4], а также различные матричные элементы в адиабатическом базисе в задаче трех тел, взаимодействующих по закону Кулона [6,9], выражаются через двухцентровые интегралы вида

$$A^\ell(x)\equiv A_0^\ell(x)=\int_x^\infty d\xi\,\Pi_i\xi^\ell\Pi_j,\qquad A_\mu^\ell(x)=\int_x^\infty d\xi\,\Pi_i\,\xi^\ell(\xi^2-1)^\mu\,\Pi_j,$$

$$\hat{A}^\ell(x)\equiv\hat{A}_0^\ell(x)=\int_x^\infty d\xi\,\Pi_i\xi^\ell\frac{\partial}{\partial\xi}\Pi_j,\qquad \hat{A}_\mu^\ell(x)=\int_x^\infty d\xi\,\Pi_i\xi^\ell(\xi^2-1)^\mu\frac{\partial}{\partial\xi}\Pi_j,$$

$$/9/$$

$${}^1A^\ell(x)\equiv{}^1A_0^\ell(x)=\int_x^\infty d\xi\,\Pi_i\xi^\ell\frac{\partial}{\partial R}\Pi_j,\qquad {}^1A_\mu^\ell(x)=\int_x^\infty d\xi\,\Pi_i\,\xi^\ell(\xi^2-1)^\mu\frac{\partial}{\partial R}\Pi_j,$$

$${}^1\hat{A}_\mu^\ell(x)=\int_x^\infty d\xi\,\Pi_i\,\xi^\ell(\xi^2-1)^\mu\frac{\partial}{\partial\xi}\frac{\partial}{\partial R}\Pi_j,\qquad {}^2A_\mu^\ell(x)=\int_x^\infty d\xi\,\Pi_i\xi^\ell(\xi^2-1)^\mu\frac{\partial^2}{\partial R^2}\Pi_j,$$

а также через аналогичные интегралы по η с заменой

$$A \to B,\ x \to y,\ \int_x^\infty d\xi \to \int_y^1 d\eta,\ \xi \to \eta,\ \Pi_i \to \Xi_i,\ \Pi_j \to \Xi_j. \qquad /10/$$

В выражениях /9/

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

$j \equiv N, L, m;\quad i \equiv N', L', m'$.

При этом $\Pi_i = \Pi_i(\xi;R)$, $\Pi_j = \Pi_j(\xi;R)$, $\Xi_i = \Xi_i(\eta;R)$,

$\Xi_j = \Xi_j(\eta;R)$ - для случая дискретного спектра;

$\Pi_i = \Pi_i(\xi, k; R)$, $\Pi_j = \Pi_j(\xi, k'; R)$, $\Xi_i = \Xi_i(\eta, k; R)$,

$\Xi_j = \Xi_j(\eta, k'; R)$ - для случая непрерывного спектра.

Интегралы /9/, имеющие переменный нижний предел $1 \le x < \infty$, и аналогичные интегралы по η, имеющие переменный нижний предел $-1 \le y < +1$, будем называть неполными интегралами задачи двух центров. При $x = +1$, $y = -1$ соответствующие формулы и рекуррентные соотношения между интегралами вида /9/, и аналогичными интегралами по η с заменой /10/, получены в работе [8].

АЛГЕБРА ИНТЕГРАЛОВ

Выведем прежде всего некоторые вспомогательные соотношения. Рассмотрим интеграл

$$I(x) = \int_x^\infty d\xi\, \Pi_i \left[\frac{\partial}{\partial \xi}(\xi^2 - 1)\frac{\partial}{\partial \xi} \hat{C}\, \Pi_j\right], \qquad /11/$$

где $\hat{C} = \hat{C}(\xi, R)$ - какой-либо оператор дифференцирования по ξ, R или умножения на функцию от ξ, R. Интегрируя выражение /11/ два раза по частям, получим с учетом уравнений /1/

$$\int_x^\infty d\xi\, \Pi_i \left[\frac{\partial}{\partial \xi}(\xi^2 - 1)\frac{\partial}{\partial \xi} \hat{C}\, \Pi_j\right] = \int_x^\infty d\xi \left[\frac{\partial}{\partial \xi}(\xi^2 - 1)\frac{\partial}{\partial \xi} \Pi_i\right] \hat{C}\, \Pi_j +$$

$$+ (x^2 - 1)\{\Pi_i'(x)\hat{C}(x,R)\Pi_j(x) - \Pi_i(x)[\frac{\partial}{\partial x}\hat{C}(x,R)\,\Pi_j(x)]\}, \qquad /12/$$

где

$$\Pi_i'(x) = \left(\frac{\partial}{\partial \xi}\Pi_i\right)_{\xi = x},\quad \Pi_i(x) = (\Pi_i)_{\xi = x},\quad \Pi_j(x) = (\Pi_j)_{\xi = x}.$$

При этом операторы дифференцирования в квадратных скобках действуют только внутри соответствующих скобок.

Введем скалярное произведение $(\Psi_i, \Psi_j)_x$ следующим образом:

$$(\Psi_i, \Psi_j)_x = \frac{R^3}{8}\int_x^\infty d\xi \int_{-1}^{+1} d\eta \int_0^{2\pi} d\alpha\, (\xi^2 - \eta^2)\, \Psi_i^* \Psi_j, \qquad /13/$$

где $1 \le x < \infty$: $\Psi_i^* = \Psi_i^*(\xi, \eta; \alpha; R)$, $\Psi_j = \Psi_j(\xi, \eta, \alpha; R)$ - для дискретного спектра; $\Psi_i^* = \Psi_i^*(\xi, \eta, \alpha, k; R)$, $\Psi_j = \Psi_j(\xi, \eta, \alpha, k'; R)$ - для непрерывного спектра.

При $x = 1$ операторы /6-8/ являются эрмитовыми операторами в скалярном произведении /13/. Следовательно, в этом случае имеем

$$\left(\Psi_i, -\frac{R^2\hat{E}}{2}\hat{C}\Psi_j\right)_1 = \left(-\frac{R^2\hat{E}}{2}\Psi_i, \hat{C}\Psi_j\right)_1, \qquad /14а/$$

$$\left(\Psi_i, (\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2})\hat{C}\Psi_j\right)_1 = \left((\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2})\Psi_i, \hat{C}\Psi_j\right)_1, \qquad /14б/$$

$$(\Psi_i, \hat{L}_z\hat{C}\Psi_j)_1 = (\hat{L}_z\Psi_i, \hat{C}\Psi_j)_1, \qquad /14в/$$

где $\hat{C} = \hat{C}(\xi, R)$ - некоторый оператор.

При $1 \le x < \infty$ используя выражения /6/, /7/ и соотношение /12/, получаем после непосредственного интегрирования

$$(\Psi_i\,,\,-\frac{R^2\hat{E}}{2}\hat{C}\Psi_j)_x=(-\frac{R^2\hat{E}}{2}\Psi_i\,,\hat{C}\Psi_j)_x+$$

$$+\frac{R^3}{8}N_iN_j(x^2-1)B^{\circ}(-1)\{\Pi_i'(x)\hat{C}(x,R)\Pi_j(x)-\Pi_i(x)[\frac{\partial}{\partial x}\hat{C}(x,R)\Pi_j(x)]\},\qquad /15а/$$

$$(\Psi_i\,,(\hat{\lambda}-\frac{R^2\hat{E}}{2})\hat{C}\Psi_j)_x=((\hat{\lambda}-\frac{R^2\hat{E}}{2})\Psi_i\,,\hat{C}\Psi_j)_x+$$

$$+\frac{R^3}{8}N_iN_j(x^2-1)B^2(-1)\{\Pi_i'(x)\hat{C}(x,R)\Pi_j(x)-\Pi_i(x)[\frac{\partial}{\partial x}\hat{C}(x,R)\Pi_j(x)]\}.\qquad /15б/$$

При этом $m=m'$. Соотношения /15/ являются следствием неэрмитовости операторов $\hat{E}$, $\hat{\lambda}$ в скалярном произведении /13/ для случая, когда $1<x<\infty$. При $x=1$ соотношения /15а/-/15б/ переходят соответственно в соотношения /14а/-/14б/.

Рассмотрим коммутаторы

$$[-\frac{R^2\hat{E}}{2},\xi^n]=\frac{2n}{(\xi^2-\eta^2)}[(\xi^2-1)(\xi^{n-1}\frac{\partial}{\partial\xi}+\xi^{n-2}\frac{(n-1)}{2})+\xi^n],\qquad /16/$$

$$[\hat{\lambda}-\frac{R^2\hat{E}}{2},\xi^n]=\frac{2\eta^2 n}{(\xi^2-\eta^2)}[(\xi^2-1)(\xi^{n-1}\frac{\partial}{\partial\xi}+\xi^{n-2}\frac{(n-1)}{2})+\xi^n].\qquad /17/$$

Умножим /16/-/17/ на $\Psi_i^*\,d\Omega=\Psi_i^*\,\frac{R^3}{8}(\xi^2-\eta^2)d\xi\,d\eta\,d\alpha$

и проинтегрируем по ξ в интервале $[x,\infty)$, по η в интервале $[-1,+1]$ и по α в интервале $[0,2\pi]$. Полагая $\hat{C}(\xi,R)=\xi^n$ и используя выражения /15/, получим при $m=m'$:

$$-\frac{R^2}{2}(E_i-E_j)N_iN_j(A^{n+2}(x)B^{\circ}(-1)-A^n(x)B^2(-1))-(x^2-1)N_iN_jB^{\circ}(-1)\times$$

$$\times\{n\,x^{n-1}\Pi_i(x)\Pi_j(x)-x^n\Pi_i'(x)\Pi_j(x)+x^n\Pi_i(x)\Pi_j'(x)\}=\qquad /18/$$

$$=2N_iN_jB^{\circ}(-1)n(\hat{A}_1^{n-1}(x)+\frac{(n+1)}{2}A^n(x)-\frac{(n-1)}{2}A^{n-2}(x));$$

$$(\lambda_i-\lambda_j-\frac{R^2}{2}(E_i-E_j))N_iN_j(A^{n+2}(x)B^{\circ}(-1)-A^n(x)B^2(-1))-(x^2-1)N_iN_jB^2(-1)\times$$

$$\times\{n\,x^{n-1}\Pi_i(x)\Pi_j(x)+x^n\Pi_i(x)\Pi_j'(x)-x^n\Pi_i'(x)\Pi_j(x)\}=\qquad /19/$$

$$=2N_iN_jB^2(-1)n\{\hat{A}_1^{n-1}(x)+\frac{(n+1)}{2}A^n(x)-\frac{(n-1)}{2}A^{n-2}(x)\}.$$

Отсюда при $i\neq j$ имеем

$$B^{\circ}(-1)=\gamma B^2(-1),\qquad /20/$$

$$\frac{\alpha}{2}A^{n+2}(x)-\frac{1}{2}(\beta+n(n+1))A^n(x)+\frac{n(n-1)}{2}A^{n-2}(x)-n\hat{A}_1^{n-1}(x)-\qquad /21/$$

$$-(x^2-1)\{\frac{n}{2}x^{n-1}\Pi_i(x)\Pi_j(x)+\frac{x^n}{2}\Pi_i(x)\Pi_j'(x)-\frac{x^n}{2}\Pi_i'(x)\Pi_j(x)\}=0,$$

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

При $i=j$:

$$n\hat{A}_1^{n-1}(x)+\frac{n(n+1)}{2}A^n(x)-\frac{n(n-1)}{2}A^{n-2}(x)=-\frac{n}{2}(x^2-1)x^{n-1}\Pi_i^2(x).\qquad /22/$$

Следовательно, все интегралы $\hat{A}_1^{n-1}(x)$ можно выразить через интегралы $A^{n+2}(x)$, $A^n(x)$, $A^{n-2}(x)$ и через соответствующие радиальные функции $\Pi_i(x)$, $\Pi_j(x)$ и их производные.

Соотношение /20/ совпадает с соотношением /16/ работы /8/.

Число n в выражениях /16/-/22/ и во всех последующих может быть, вообще говоря, любым целым или нецелым числом, выбранным с таким условием, чтобы соответствующие интегралы сходились.

Аналогичное вычисление коммутатора

$$[\hat{\lambda}-\frac{R^2\hat{E}}{2},\eta^n]=\frac{2\xi^2 n}{(\xi^2-\eta^2)}[(1-\eta^2)\{\eta^{n-1}\frac{\partial}{\partial\eta}+\eta^{n-2}\frac{(n-1)}{2}\}-\eta^n]\qquad /23/$$

и соответствующее интегрирование с учетом соотношений /15/, а также с учетом соотношения /20/ приводят при $i \neq j$, $m = m'$ к

$$\beta A^{\circ}(x) - \alpha A^{2}(x) = (x^{2}-1)(\Pi'_{i}(x)\Pi_{j}(x) - \Pi_{i}(x)\Pi'_{j}(x)). \qquad /24/$$

Вычисляя коммутатор

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

$$+\frac{2\xi^{n-1}\eta^{2}}{(\xi^{2}-\eta^{2})}[\xi^{2}(\xi^{2}-1)(-R^{2}\hat{E}) - a\xi(\xi^{2}-1)(n+\frac{1}{2}) - a\xi^{3} + nm^{2} - \qquad /25/$$

$$-n(\xi^{2}-1)^{2}\frac{R^{2}\hat{E}}{2} - n(\xi^{2}-1)\hat{\lambda} - \xi^{2}\hat{\lambda}\;]$$

и интегрируя в вышеупомянутых пределах $[x, \infty)$, $[-1,+1]$, $[0,2\pi]$ с использованием соотношений /15/ при $\hat{C} = \xi^{n}(\xi^{2}-1)\frac{\partial}{\partial\xi}$, получаем в случае $i \neq j$, $m = m'$:

$$\alpha\hat{A}_{1}^{n+2}(x) - \beta\hat{A}_{1}^{n}(x) + (x^{2}-1)\{x^{n}(x^{2}-1)\Pi'_{i}(x)\Pi'_{j}(x) - nx^{n-1}(x^{2}-1)\Pi_{i}(x)\Pi'_{j}(x) +$$

$$+x^{n}\Pi_{i}(x)\Pi_{j}(x)[\lambda_{j} + \frac{R^{2}E_{j}}{2}(x^{2}-1) + ax - \frac{m^{2}}{x^{2}-1}]\} = n(n+1)\hat{A}_{1}^{n}(x) - \qquad /26/$$

$$-n(n-1)\hat{A}_{1}^{n-2}(x) + 2[(-\frac{R^{2}E_{j}}{2})(n+2)A^{n+3}(x) - a(n+\frac{3}{2})A^{n+2}(x) -$$

$$-(n+1)(\lambda_{j} - R^{2}E_{j})A^{n+1}(x) + a(n+\frac{1}{2})A^{n}(x) + n(m^{2} - \frac{R^{2}E_{j}}{2} + \lambda_{j})A^{n-1}(x)].$$

Подставляя в /26/ выражения для $\hat{A}_{1}^{n+2}(x)$, $\hat{A}_{1}^{n-2}(x)$, $\hat{A}_{1}^{n}(x)$ из /21/, получаем:

$$-\frac{\alpha^{2}}{2(n+3)}A^{n+5}(x) + \{\frac{\alpha\beta(n+2)}{(n+3)(n+1)} - \frac{(n+2)}{2}R^{2}(E_{i}+E_{j})\}A^{n+3}(x) - 2a(n+\frac{3}{2})A^{n+2}(x) -$$

$$-(n+1)[\frac{\beta^{2}}{2(n+1)^{2}} + \frac{n(n+2)}{2} + \lambda_{i} + \lambda_{j} - R^{2}(E_{i}+E_{j})]A^{n+1}(x) + 2a(n+\frac{1}{2})A^{n}(x) +$$

$$+n[n^{2} + 2m^{2} + \lambda_{i} + \lambda_{j} - \frac{R^{2}}{2}(E_{i}+E_{j})]A^{n-1}(x) - \frac{n(n-1)(n-2)}{2}A^{n-3}(x) =$$

$$= (x^{2}-1)[x^{n}(x^{2}-1)\Pi'_{i}(x)\Pi'_{j}(x) - nx^{n-1}(x^{2}-1)\Pi_{i}(x)\Pi'_{j}(x) +$$

$$+x^{n}\{\lambda_{j} + \frac{R^{2}E_{j}}{2}(x^{2}-1) + ax - \frac{m^{2}}{x^{2}-1} - \frac{\alpha}{2}x^{2} + \frac{(\beta+n(n+1))}{2} - \qquad /27/$$

$$-\frac{n(n-1)x^{-2}}{2}\}\Pi_{i}(x)\Pi_{j}(x) - x^{n}\{\frac{\alpha x^{3}}{2(n+3)} - \frac{(\beta+n(n+1))}{2(n+1)}x + \frac{n}{2}x^{-1}\}\times$$

$$\times(\Pi_{i}(x)\Pi'_{j}(x) - \Pi'_{i}(x)\Pi_{j}(x))].$$

В специальных случаях имеем при $n = 0$:

$$\frac{\alpha^{2}}{6}A^{5}(x) + [-\frac{2\alpha\beta}{3} + R^{2}(E_{i}+E_{j})]A^{3}(x) + 3aA^{2}(x) + [\frac{\beta^{2}}{2} + \lambda_{i} + \lambda_{j} -$$

$$-R^{2}(E_{i}+E_{j})]A^{1}(x) - aA^{\circ}(x) = (x^{2}-1)[-(x^{2}-1)\Pi'_{i}(x)\Pi'_{j}(x) - \qquad /28/$$

$$-(\lambda_{j} + \frac{R^{2}E_{j}}{2}(x^{2}-1) + ax - \frac{m^{2}}{x^{2}-1} - \frac{\alpha}{2}x^{2} + \frac{\beta}{2})\Pi_{i}(x)\Pi_{j}(x) +$$

$$+(x^{3}\frac{\alpha}{6} - \frac{\beta}{2}x)(\Pi_{i}(x)\Pi'_{j}(x) - \Pi'_{i}(x)\Pi_{j}(x))];$$

при $n = 1$:

$$\frac{\alpha^{2}}{8}A^{6}(x) + [-\frac{3\alpha\beta}{8} + \frac{3}{2}R^{2}(E_{i}+E_{j})]A^{4}(x) + 5aA^{3}(x) + 2[\frac{\beta^{2}}{8} + \frac{3}{2} + \lambda_{i} + \lambda_{j} -$$

$$-R^{2}(E_{i}+E_{j})]A^{2}(x) - 3aA^{1}(x) - [1 + 2m^{2} + \lambda_{i} + \lambda_{j} - R^{2}(E_{i}+E_{j})]A^{\circ}(x) =$$

$$= -(x^2-1)[(x^2-1)x\Pi'_i(x)\Pi'_j(x) - (x^2-1)\Pi_i(x)\Pi'_j(x) + x(\lambda_j + \frac{R^2E_j}{2}(x^2-1) + ax - \frac{m^2}{x^2-1} - \frac{\alpha}{2}x^2 + \frac{(\beta+2)}{2})\Pi_i(x)\Pi_j(x) - x\{\frac{\alpha}{8}x^3 - \frac{(\beta+2)}{4}x + \frac{x^{-1}}{2}\}\cdot\{\Pi_i(x)\Pi'_j(x) - \Pi'_i(x)\Pi_j(x)\}]. \qquad /29/$$

Коммутаторы

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

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

а также аналогичные коммутаторы $[-\frac{R^2\hat{E}}{2}, \eta^n\frac{\partial}{\partial R}]$, $[\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, \eta^n\frac{\partial}{\partial R}]$ после соответствующего интегрирования с использованием соотношений /20/ и /15/ при $\hat{C} = \xi^n\frac{\partial}{\partial R}$, $\hat{C} = \eta^n\frac{\partial}{\partial R}$ приводят при $i \neq j$, $m = m'$ к:

$$\beta\,{}^1A^0(x) - \alpha\,{}^1A^2(x) - \frac{a}{R}A^1(x) - [\frac{\partial}{\partial R}(\frac{R^2E_j}{2}) + \gamma\frac{\partial}{\partial R}(\lambda_j - \frac{R^2E_j}{2})]A^2(x) = \qquad /32/$$

$$= (x^2-1)[\Pi'_i(x)\frac{\partial}{\partial R}\Pi_j(x) - \Pi_i(x)\frac{\partial}{\partial R}\Pi'_j(x)];$$

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

$$- A^n(x)\frac{\partial}{\partial R}(\lambda_j - \frac{R^2E_j}{2}) + 2n[{}^1\hat{A}_1^{n-1}(x) + \frac{(n+1)}{2}{}^1A^n(x) - \frac{(n-1)}{2}{}^1A^{n-2}(x)] =$$

$$= (x^2-1)[x^n\Pi'_i(x)\frac{\partial}{\partial R}\Pi_j(x) - x^n\Pi_i(x)\frac{\partial}{\partial R}\Pi'_j(x) - nx^{n-1}\Pi_i(x)\frac{\partial}{\partial R}\Pi_j(x)];$$

$n \geq 1$.

При $i = j$ получаем

$$-\frac{a}{R}A^1(x) - A^2(x)\frac{\partial}{\partial R}(\frac{R^2E_i}{2}) - A^0(x)\frac{\partial}{\partial R}(\lambda_i - \frac{R^2E_i}{2}) = \qquad /34/$$

$$= (x^2-1)[\Pi'_i(x)\frac{\partial}{\partial R}\Pi_i(x) - \Pi'_i(x)\frac{\partial}{\partial R}\Pi'_i(x)].$$

$$A^{n+2}(x)\frac{\partial}{\partial R}(\frac{R^2E_i}{2}) + A^n(x)\frac{\partial}{\partial R}(\lambda_i - \frac{R^2E_i}{2}) + \frac{a}{R}A^{n+1} -$$

$$- 2n[{}^1\hat{A}_1^{n-1}(x) + \frac{(n+1)}{2}{}^1A^n(x) - \frac{(n-1)}{2}{}^1A^{n-2}(x)] =$$

$$= -(x^2-1)[x^n\Pi'_i(x)\frac{\partial}{\partial R}\Pi_i(x) - x^n\Pi_i(x)\frac{\partial}{\partial R}\Pi'_i(x) - \qquad /35/$$

$$- nx^{n-1}\Pi_i(x)\frac{\partial}{\partial R}\Pi_i(x)].$$

Получение соотношений между неполными угловыми интегралами $B^n(y)$, ${}^1B^n(y)$, $\hat{B}_1^n(y)$, ${}^1\hat{B}_1^n(y)$ аналогично получению соотношений между неполными радиальными интегралами $A^n(x)$, ${}^1A^n(x)$, $\hat{A}_1^n(x)$, ${}^1\hat{A}_1^n(x)$. В этом случае вместо выражения /13/ следует ввести скалярное произведение

$$(\Psi_i, \Psi_j)_y = \frac{R^3}{8} \int_1^\infty d\xi \int_y^1 d\eta \int_0^{2\pi} d\alpha (\xi^2 - \eta^2) \Psi_i^* \Psi_j , \qquad /36/$$

где $-1 \le y < +1$, а во всех других рассматриваемых выражениях произвести замену

$$A \to B,\ a \to -b,\ x \to y,\ \xi \to \eta,\ \Pi \to \Xi,\ \Pi' \to \Xi' .$$

Для получения соотношений между интегралами $A_\mu^\nu(x)$, ${}^1A_\mu^\nu(x)$, $\hat{A}_\mu^\nu(x)$, ${}^1\hat{A}_\mu^\nu(x)$, ${}^2A_\mu^\nu(x)$, $B_\mu^\nu(y)$, ${}^1B_\mu^\nu(y)$, $\hat{B}_\mu^\nu(y)$, ${}^1\hat{B}_\mu^\nu(y)$, ${}^2B_\mu^\nu(y)$, где ν , μ - не обязательно целые числа, необходимо рассматривать коммутаторы вида

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

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

$$[\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, \xi^\nu(\xi^2-1)^\mu \frac{\partial}{\partial R}], \quad [\hat{\lambda} - \frac{R^2\hat{E}}{2}, \eta^\nu(1-\eta^2)^\mu \frac{\partial}{\partial R}], \qquad /37/$$

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

Соотношения между интегралами B при этом, как обычно, совпадают с соотношениями между интегралами A с заменой

$$A \to B,\quad a \to -b,\quad x \to y,\quad \Pi \to \Xi,\ \Pi' \to \Xi' .$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в данной работе соотношения являются нетривиальным обобщением соотношений работы [3] . Они справедливы при всех возможных значениях R, a, b, i, j для конечных интегралов дискретного и непрерывного спектров, а также для конечных интегралов, связывающих между собой состояния дискретного и непрерывного спектров. Большинство этих соотношений проверено численно с помощью программы, которая является модификацией программы [9] для $1 \le x < \infty$, $-1 \le y < +1$.

Для получения соотношений между неполными радиальными интегралами $A(x)$ при $E_i = E_j = k^2/2 > 0$ следует рассматривать аналогично работе [2] коммутаторы вида

$$[\hat{\lambda}, \xi^n],\ [\hat{\lambda}, \xi^n(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}],\quad [\hat{\lambda}, \xi^n \frac{\partial}{\partial R}]. \qquad /38/$$

При этом следует положить $\hat{E} = k^2/2 = \mathrm{const}$.

Получаемые таким образом соотношения между интегралами A(x) совпадают с выведенными в данной работе соотношениями /22/, /34/, /35/. Однако интегралы A(x) при этом не обязательно конечны.

Отметим, что все рассматриваемые в данной работе соотношения не зависят от конкретного вида разложений для функций $\Pi_i(x)$, $\Pi_j(x)$, $\Xi_i(y)$, $\Xi_j(y)$. При этом соотношения между неполными интегралами B(y) по угловым переменным η совпадают с соотношениями между неполными интегралами A(x) по радиальным переменным ξ с заменой

$$A \to B,\ a \to -b,\ x \to y,\ \Pi \to \Xi,\ \Pi' \to \Xi' .$$

Таким образом, как и в работе [8] , мы имеем алгебру интегралов, состоящую из суммы двух независимых алгебр.

С помощью полученной алгебры неполных двухцентровых интегралов можно вывести различные соотношения между матричными элементами задачи двух центров. Матричные элементы при этом вычисляются в неполных интервалах изменения переменных ξ, η . Например, при i = j , умножая /34/ на $B^\circ(y)$, а аналогичное выражение для B на $A^\circ(x)$ и вычитая одно из другого, получаем:

$$\frac{R^3}{8} N_i^2 (A^2(x) B^\circ(y) - A^\circ(x) B^2(y)) \frac{\partial}{\partial R}(\frac{R^2 E_i}{2}) = \frac{R}{2} V_{ii} - \qquad /39/$$

$$-(x^2-1) B^\circ(y) W_a(x,R) - (1-y^2) A^\circ(x) W_b(y,R),$$

где

$$W_a(x,R) = \frac{R^3}{8} N_i^2 [\Pi_i'(x) \frac{\partial}{\partial R} \Pi_i(x) - \Pi_i(x) \frac{\partial}{\partial R} \Pi_i'(x)], \qquad /40/$$

$$W_b(y,R) = \frac{R^3}{8} N_i^2 [\Xi_i'(y) \frac{\partial}{\partial R} \Xi_i(y) - \Xi_i(y) \frac{\partial}{\partial R} \Xi_i'(y)]. \qquad /41/$$

Выражение /39/ обобщает теорему Гельмана-Фейнмана /10/ и переходит в нее при $x = 1$, $y = -1$.

Умножая /34/ на $B^2(y)$, а соответствующее выражение для B на $A^2(x)$ и вычитая одно из другого, получаем

$$\frac{R^3}{8} N_i^2 (B^0(y) A^2(x) - B^2(y) A^0(x)) \frac{\partial}{\partial R} (\lambda_i - \frac{R^2 E_i}{2}) = \qquad /42/$$

$$= - U_{ii} + (x^2 - 1) B^2(y) W_a(x,R) + (1 - y^2) A^2(x) W_b(y,R).$$

Здесь

$$V_{ii} = \frac{R^3}{8} \int_x^{\infty} d\xi \int_y^1 d\eta \int_0^{2\pi} d\alpha (\xi^2 - \eta^2) \Psi_i^* (-\frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2}) \Psi_i ,$$

$$U_{ii} = \frac{R^3}{8} \int_x^{\infty} d\xi \int_y^1 d\eta \int_0^{2\pi} d\alpha (\xi^2 - \eta^2) \Psi_i^* Z (\frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2}) \Psi_i ,$$

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

Подобным образом можно получить также и другие соотношения между неполными матричными элементами задачи двух центров.

Использование полученных в данной работе соотношений между интегралами $A^n(x)$, $B^n(y)$ позволило создать довольно эффективный алгоритм вычисления матричных элементов кулоновского отталкивания электронов в двухатомных молекулах и вычислить энергию диссоциации молекулы H_2 в адиабатическом базисе /4/.

Авторы благодарны Я.А.Смородинскому, С.И.Виницкому, В.С.Мележику, Л.И.Пономареву, Л.Н.Сомову за ценные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трускова Н.Ф, ЯФ, 1978, 28, с. 558.
2. Трускова Н.Ф., ЯФ, 1979, 29, с.1697.
3. Трускова Н.Ф., ЯФ, 1978, 28, с.850.
4. Вукайлович Ф.Р., Могилевский О.А. ОИЯИ, Р4-12710,Дубна, 1979.
5. Power J.D.Phil.Trans.Roy.Soc.London,1973,A274, p.663.
6. Комаров И.В., Пономарев Л.И., Славянов С.Ю. Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. "Наука",1976.
7. Ponomarev L.I.,Somov L.N.J.of Comp.Phys.,1976,20,No 2.
   Пономарев Л.И., Пузынина Т.П., Сомов Л.Н. ОИЯИ, Р4-9860, 1976.
   Greenland P.T.,Griner W.Theor.Chim.Acta.,1976,42, p.273.
8. Coulson C.A.,Joseph A.Int.Quant.Chem.,1967,1, p.337.
9. Трускова Н.Ф. ОИЯИ, Р11-11218, Дубна, 1978.
10. Слэтер Дж. Электронная структура молекул, "Мир",1965.

Рукопись поступила в издательский отдел
13 сентября 1979 года.