

С 323

М-335

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

Р4 - 5984

3295/71

1

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

А.В. Матвеевко, Л.И. Пономарев

О МЕТОДЕ
ВОЗМУЩЕННЫХ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

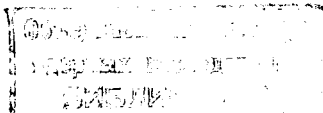
1971

P4 - 5984

А.В. Матвеевко, Л.И. Пономарев

**О МЕТОДЕ
ВОЗМУЩЕННЫХ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ**

Направлено в ЖЭТФ



1. Гамильтониан системы трех частиц с зарядами Z_1 , Z_2 , $-Z_3$, массами M_1 , M_2 , M_3 и радиус-векторами \vec{R}_1 , \vec{R}_2 , \vec{R}_3 в координатах Якоби

$$\vec{R} = \frac{M_1 \vec{R}_1 + M_2 \vec{R}_2 + M_3 \vec{R}_3}{M_1 + M_2 + M_3},$$

$$\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1, \quad \vec{r} = \vec{R}_3 - \frac{M_1 \vec{R}_1 + M_2 \vec{R}_2}{M_1 + M_2}, \quad (1)$$

равен /1/

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} +$$

$$+ \frac{Z_1 Z_2}{R} - \frac{Z_1 Z_3}{r_1} - \frac{Z_2 Z_3}{r_2}. \quad (2)$$

Здесь введены обозначения:

$$M_1 = M_1 + M_2 + M_3,$$

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}, \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{M_3} + \frac{1}{M_1 + M_2}, \quad (3)$$

$$\vec{r}_1 = \vec{R}_1 - \vec{R}_3, \quad \vec{r}_2 = \vec{R}_2 - \vec{R}_3.$$

После отделения движения центра инерции трех частиц (вектор \vec{R}) уравнение Шредингера системы приобретает вид

$$H \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \Psi(\vec{R}, \vec{r}), \quad (4)$$

где оператор H в единицах $\hbar = Z_3 = m = 1$ представляется следующим образом:

$$H = -\frac{1}{2M} \Delta_{\vec{R}} + \frac{Z_1 Z_2}{R} + H_0, \quad (5)$$

$$H_0 = -\frac{1}{2} \Delta_{\vec{r}} - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2}.$$

Суть метода возмущенных стационарных состояний (В.С.С.) состоит в том, что решение уравнения (4) ищут в виде разложения

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_{\{n\}} \phi_n(\vec{r}; R) \psi_n(\vec{R}) \quad (6)$$

по решениям задачи двух центров

$$H_0 \phi_n(\vec{r}; R) = E_n(R) \phi_n(\vec{r}; R), \quad (7)$$

то есть задачи о движении частицы с зарядом $-Z_3$ (для определенности — электрона) в поле двух неподвижных положительных зарядов (ядер) Z_1 и Z_2 , удаленных на расстояние R .

2. Подстановка разложения (6) в уравнение (4) и усреднение по координатам электрона приводят к бесконечной системе дифференциальных уравнений, описывающих движение ядер:

$$\begin{aligned}
 & \left[-\frac{1}{2M} \Delta_{\vec{R}} + E_n(R) + \frac{Z_1 Z_2}{R} + \frac{1}{2M} K_{nn}(\vec{R}) \right] \psi_n(\vec{R}) + \\
 & + \frac{1}{2M} \sum_{m \neq n} \left[2\vec{Q}_{nm}(\vec{R}) \nabla_{\vec{R}} + K_{nm}(\vec{R}) \right] \psi_m(\vec{R}) = E \psi_n(\vec{R}).
 \end{aligned} \tag{8}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 \vec{Q}_{nm}(\vec{R}) &= \int d\vec{r} \phi_n(\vec{r}; R) (-\nabla_{\vec{R}}) \phi_m(\vec{r}; R), \\
 K_{nm}(\vec{R}) &= \int d\vec{r} \phi_n(\vec{r}; R) (-\Delta_{\vec{R}}) \phi_m(\vec{r}; R).
 \end{aligned} \tag{9}$$

Уравнения (8) составляют содержание метода В.С.С. Его преимущества перед другими подходами состоят в том, что он позволяет выделить параметр малости $\frac{1}{2M}$ и воспользоваться теорией возмущения в трехтельной задаче.

3. В конкретных расчетах по методу В.С.С., как правило, не учитывают непрерывный спектр и в системе (8) ограничиваются двухуровневым приближением. В этом приближении метод В.С.С. вызывает возражения, суть которых сводится к следующему. При отбрасывании недиагональных матричных элементов \vec{Q}_{nm} и K_{nm} в уравнениях (8) они описывают движение некоторой частицы с приведенной массой M в эффективном потенциале $V_n(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R} + E_n(R) + \frac{1}{2M} K_{nn}(\vec{R})$. По физическому смыслу задачи при $R \rightarrow \infty$ система из трех частиц распадается на две подсистемы: атом eZ_1 и ядро Z_2 (либо же ядро Z_1 и атом eZ_2), причем значение $V_n(\infty)$ соответствует энергии изолированного eZ_1 - или eZ_2 - атома. Легко видеть, однако, что значение $V_n(\infty)$ не равно энергии изолированного атома, поскольку согласно вычислениям ^{1/}

$$\begin{aligned}
 V_n(\infty) &= E_n(\infty) + \frac{1}{2M} K_{nn}(\infty) \pm \\
 &= \frac{Z_i^2}{2n^2} \left[1 - \frac{1}{4M} (\kappa \pm 1)^2 \right], \quad i = 1; 2,
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

где $\kappa = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}$, а верхний и нижний знаки соответствуют eZ_1 - и eZ_2 - атомам. Выражение (10) совпадает с точным значением энергии eZ_i - атома только с точностью до членов $\approx 1/M$, включительно.

С некоторых пор эта неточность двухуровневого приближения метода В.С.С. практически единодушно (см., например, ^{/2/}) отождествляется с несовершенством самого метода. В работе ^{/1/} нами было показано, что даже в рамках двухуровневого приближения учет недиагональных членов, связывающих основное и высшие состояния системы (8), приводит к следующему выражению для энергии основного состояния атомов:

$$V_1(\infty) = - \frac{Z_i^2}{2} \left[1 - \frac{1}{4M} (\kappa \pm 1)^2 + \frac{1}{16M^2} (\kappa \pm 1)^4 \right], \tag{11},$$

которое совпадает с энергией eZ_i - атома с точностью до членов $\approx 1/M^2$, включительно.

4. Покажем теперь, что выражение (11) - не что иное, как первые члены разложения точного выражения

$$\begin{aligned}
 E_n &= - \frac{Z_i^2}{2n^2} (1 + \alpha)^{-1}, \\
 \alpha &= \frac{(\kappa \pm 1)^2}{4M},
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

которое следует из исходного уравнения Шредингера (4) в пределе $R \rightarrow \infty$.

Как показано в работе /1/, в этом пределе оператор

$-\frac{1}{2M} \Delta_{\vec{R}}^2$ для случаев $eZ_1 + Z_2$ и $Z_1 + eZ_2$ переходит в операторы $-\frac{(\kappa+1)^2}{8M} \Delta_{\vec{r}_1}$ и $-\frac{(\kappa-1)^2}{8M} \Delta_{\vec{r}_2}$ соответственно. Отсюда следует, что полный гамильтониан

$$H = -\frac{1}{2} (1 + \alpha) \Delta_{\vec{r}_1} - \frac{Z_1}{r_1} \quad (13)$$

$R \rightarrow \infty$

совпадает с гамильтонианом частицы с массой $(1 + \alpha)^{-1}$ в кулоновском поле, дискретный спектр которого выражается формулой (12) и совпадает с точным спектром энергии изолированного атома ^{x/}.

Следует отметить, что если приближенные формулы (10) и (11) были получены в результате вычислений для системы трех частиц с кулоновским взаимодействием, то вывод точной формулы (12) не зависит от характера парного взаимодействия и является следствием выбора координат Якоби (1) при описании соответствующей трехтельной системы. Небезынтересно, что в параболических координатах результат (12) можно получить уже в первом порядке теории возмущений для гамильтониана (5) с возмущением $-\frac{1}{2M} \Delta_{\vec{R}}^2$.

В заключение отметим, что для случая трех частиц равной массы (например, система $e^+ e^- e^+$) значение $\alpha = \frac{1}{3}$, что оправдывает применение метода В.С.С. даже для такой системы.

^{x/}

В этом можно убедиться непосредственно, подставляя в формулу (12) значения энергии и α в атомных единицах $\hbar = Z_3 = M_3 = 1$, например, для eZ_1 - атома:

$$E_n = -\frac{Z_1^2}{2n^2} m \left[1 + \left(\frac{\kappa+1}{2} \right)^2 \frac{m}{M} \right]^{-1} = -\frac{Z_1^2}{2n^2} \left(1 + \frac{1}{M_1} \right)^{-1}.$$

5. Проведенное исследование показывает, что общепринятые возражения против метода В.С.С. необоснованны и обусловлены не существом метода, а его непоследовательной реализацией.

Л и т е р а т у р а

1. А.В. Матвеевко, Л.И. Пономарев. Препринт ИТФ-71-14Р, Киев, 1971; Препринт ОИЯИ, Р4-5608, Дубна, 1971.
2. Н.Ф. Мотт, Г.Ю. Мэсси. Теория атомных столкновений, стр. 392, Мир, Москва, 1969.

Рукопись поступила в издательский отдел
5 августа 1971 года.