ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Р4 - 7568

С.И.Виницкий, Л.И.Пономарев

КОРИОЛИСОВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
В АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ
ЗАДАЧИ ТРЕХ ТЕЛ

1973

ЛАБОРАТОРИЯ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

P4 - 7568

С.И.Виницкий, Л.И.Пономарев

КОРИОЛИСОВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ ЗАДАЧИ ТРЕХ ТЕЛ

Направлено в ЯФ

Введение

Рассеяние медленной тяжёлой положительно заряженной частицы (ядра) на водородоподобном атоме, например, реакцию перезарядки

$$Z_1 e + Z_2 \rightarrow Z_1 + Z_2 e$$

наиболее естественно рассматривать в адиабатическом представлении. Это представление известно в литературе как метод возмущённых стационарных состояний (В.С.С.)/1/ и является последовательным обобщением метода Борна-Оппенгеймера в теории спектров молекул. При скоростях ядер, меньших, чем скорости орбитальных электронов, решения исходной задачи можно уточнять по теории возмущений/2/, используя параметр малости M_3/M_i (отношение масс электрона и ядер), который естественно возникает в адиабатическом представлении задачи трёх тел.

Для успешного применения метода В.С.С. необходимо предварительно решить задачу двух центров квантовой механики, т.е. задачу о движении электрона в поле двух закреплённых ядер. Эта программа реализована в работах/3,4/ для произвольных значений Z_1 и Z_2, что позволило, в свою очередь, вычислить эффективные потенциалы в уравнениях относительного движения ядер и свести исходную задачу трёх тел к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Такая система уравнений, представляющая относительное движение ядер Z_1 и Z_2, без учёта вращения межъядерной оси, получена в ряде работ/1,2,3/.

В практических расчётах используется двухуровневое приближение этой системы, которое представляет исходную задачу с точностью до членов M_3/M_i включительно. В ряде случаев такая точность достаточна, однако в резонансных ситуациях, а также в мезоатомной физике, где отношение M_3/M_i не так мало, необходимо уточнить полученные уравнения до $(M_3/M_i)^2$ включительно. Для решения этой задачи необходимо принять во внимание высшие термы задачи двух центров /2/ и учесть эффекты вращения межъядерной оси, которые являются следствием взаимодействия электронного и ядерного движений в процессе столкновения (т.н. "кориолисово взаимодействие" /5/). Кроме того, последовательный учёт эффектов вращения оси расширяет область применимости метода В.С.С. и необходим для корректной постановки граничных условий задачи рассеяния /7,9/.

Общий подход к проблеме был предложен Кронигом /5/ и в дальнейшем развивался в работах /I,4,6,8/. Наиболее детально эффекты кориолисова взаимодействия были рассмотрены в работе /6/, однако в ней содержатся неточности, и, кроме того, азимутальная зависимость волновых функций задачи двух центров выбрана в виде $\sin m\varphi$ и $\cos m\varphi$. Такой подход неудобен и затрудняет обобщение на случай частиц со спином, а также на случай рассеяния во внешнем поле.

В данной работе последовательно учитывается кориолисово взаимодействие в системе трёх бесспиновых частиц в адиабатическом представлении. Полученная система обыкновенных дифференциальных уравнений, представляющая относительное движение ядер, удобна для численных расчётов и допускает непосредственное обобщение на случай частиц со спином.

2. Постановка задачи и выбор системы координат

Гамильтониан системы трех частиц с зарядами Z_1, Z_2, Z_3 и массами M_1, M_2, M_3 равен:

$$\mathcal{H}_t = -\frac{\hbar^2}{2M_1}\Delta_{\vec{R}_1} - \frac{\hbar^2}{2M_2}\Delta_{\vec{R}_2} - \frac{\hbar^2}{2M_3}\Delta_{\vec{R}_3} + \frac{Z_1 Z_2}{|\vec{R}_2-\vec{R}_1|} - \frac{Z_1 Z_3}{|\vec{R}_3-\vec{R}_1|} - \frac{Z_2 Z_3}{|\vec{R}_3-\vec{R}_2|} \tag{I}$$

После введения координат (рис. I)

$$\vec{\mathcal{R}} = \frac{M_1\vec{R}_1 + M_2\vec{R}_2 + M_3\vec{R}_3}{M_1 + M_2 + M_3},$$
$$\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1 ;$$
$$\vec{r} = \vec{R}_3 - \vec{R}_a = \vec{R}_3 - \frac{\beta_1\vec{R}_1 + \beta_2\vec{R}_2}{\beta_1 + \beta_2} \tag{2}$$

он преобразуется к виду x/

$$\mathcal{H}_t = -\frac{\hbar^2}{2M_t}\Delta_{\vec{\mathcal{R}}} - \frac{\hbar^2}{2M_0}\left[\Delta_{\vec{R}} + \frac{a}{2}(\nabla_{\vec{R}}\cdot\nabla_{\vec{r}} + \nabla_{\vec{r}}\cdot\nabla_{\vec{R}}) + \frac{a^2}{4}\Delta_{\vec{r}}\right] - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\vec{r}} + \frac{Z_1 Z_2}{R} - \frac{Z_1 Z_3}{r_1} - \frac{Z_2 Z_3}{r_2}, \tag{3}$$

---

x/ Оператор $-\frac{\hbar^2 a^2}{8M_0}\Delta_{\vec{r}}$ может быть включен в оператор кинетической энергии электрона $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\vec{r}}$, что приведет к переопределению эффективной массы $m \to \mu = m\left(1+\frac{a^2 m}{4M_0}\right)^{-1}$ /6/.

где

$$R = |\vec{R}_2 - \vec{R}_1|, \quad r_1 = |\vec{R}_3 - \vec{R}_1|, \quad r_2 = |\vec{R}_3 - \vec{R}_2|,$$

$$M_t = M_1 + M_2 + M_3, \quad \frac{1}{M_0} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2},$$

$$a = \varkappa - \frac{\beta_2 - \beta_1}{\beta_2 + \beta_1}, \quad \varkappa = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1},$$

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{M_3} + \frac{1}{M_1 + M_2} \qquad (4)$$

Для определенности условимся, что $M_3 < M_1, M_2$, частицу с массой M_3 и отрицательным зарядом $-Z_3$ будем называть электроном (мезоном), а частицы M_1 и M_2-ядрами, причем без потери общности всегда будем предполагать, что $Z_2 > Z_1$, а в случае $Z_2 = Z_1$ примем условие $M_1 \leq M_2$.

После отделения движения центра инерции трех частиц уравнение Шредингера системы приобретает вид

$$H \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \Psi(\vec{R}, \vec{r}), \qquad (5)$$

где E – полная энергия трех тел в системе центра инерции, а гамильтониан H в единицах $\hbar = Z_3 = m = 1$ выражается следующим образом /7/:

$$H = T + W = \frac{1}{2M} \vec{P}^{\,2} + W,$$

$$\frac{1}{M} = \frac{m}{M_0}, \quad \vec{P} = -i\left(\nabla_{\vec{R}} + \frac{a}{2}\nabla_{\vec{r}}\right),$$

$$W = H_0 + \frac{Z_1 Z_2}{R}, \quad H_0 = -\frac{1}{2}\Delta_{\vec{r}} - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2}. \qquad (6)$$

Гамильтониан (6) является функцией параметра $a = a(\beta_2, \beta_1)$

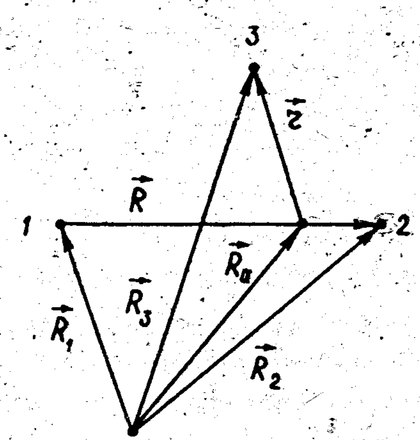

Рис. I

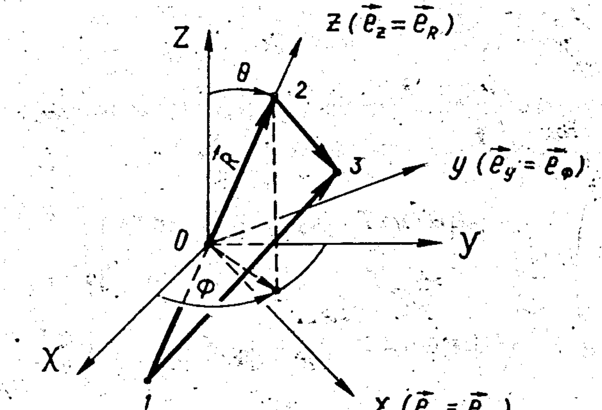

Рис. 2

(4), значение которого однозначно определяется выбором начала отсчета вектора $\vec{r}$ (2), что, в свою очередь, диктуется физическими особенностями решаемой задачи.

В неподвижной прямоугольной системе координат $XYZO$ вектор $\vec{r}$ задан компонентами $\{X_э, Y_э, Z_э\}$, а вектор $\vec{R}$ – сферическими координатами $\{R, \theta, \Phi\}$. Как известно, движение электрона удобнее описывать в системе координат $xyzO$ (рис. 2), вращающейся вместе с межъядерной осью $\vec{R}=\{R,\theta,\Phi\}$, поскольку в этой системе потенциальная энергия электрона не зависит от углов θ, Φ (такое представление для волновой функции $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$ называется молекулярным/5/). Орты вращающейся прямоугольной системы координат $xyzO$ связаны с ортами сферической системы координат соотношениями

$$\vec{e}_x = \vec{e}_\theta, \quad \vec{e}_y = \vec{e}_\Phi, \quad \vec{e}_z = \vec{e}_R, \tag{7}$$

откуда следует связь между координатами электрона в неподвижной и вращающейся системах координат/8/ x/.

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta\cos\Phi, & \cos\theta\sin\Phi, & -\sin\theta \\ -\sin\Phi, & \cos\Phi, & 0 \\ \sin\theta\cos\Phi, & \sin\theta\sin\Phi, & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_э \\ Y_э \\ Z_э \end{pmatrix}. \tag{8}$$

---

x/ В работе/4/ матрица поворота (8) определяется для ортов $-\vec{e}_x$, $-\vec{e}_y$, $\vec{e}_z$, поэтому при сравнении результатов в работе/4/ знак ортов $\vec{e}_x$ и $\vec{e}_y$ необходимо поменять на обратный.

Используя соотношение (8) и обозначая дифференцирование при постоянных (x, y, z) штрихом, в отличие от дифференцирования при постоянных $(X_э, Y_э, Z_э)$, запишем выражения для операторов $\nabla'_{\vec{R}}$ и $div'_{\vec{R}}$ при действии на функцию $\Psi(R,\theta,\Phi;x,y,z)$ в молекулярном представлении:

$$\nabla'_{\vec{R}} = \vec{e}_R \frac{\partial'}{\partial R} + \frac{\vec{e}_\theta}{R}\left(\frac{\partial'}{\partial\theta} - i l_y\right) + \frac{\vec{e}_\Phi}{R}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial'}{\partial\Phi} + i l_x - i\,ctg\,\theta\, l_z\right), \tag{9}$$

$$div'_{\vec{R}} = \left\{\frac{\partial'}{\partial R} + \frac{2}{R},\ \frac{1}{R}\left(\frac{\partial'}{\partial\theta} + ctg\,\theta - i l_y\right),\ \frac{1}{R}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial'}{\partial\Phi} + i l_x - i\,ctg\,\theta\, l_z\right)\right\}, \tag{10}$$

где l_x, l_y, l_z – компоненты оператора углового момента электрона $\vec{l} = -i(\vec{r}\times\nabla_{\vec{r}})$ во вращающейся системе координат. С учетом выражений (9,10) уравнение (5) в молекулярном представлении примет вид

$$H'\Psi(R,\theta,\Phi;x,y,z) = E\,\Psi(R,\theta,\Phi;x,y,z), \tag{5a}$$

$$H' = T' + H_0 + \frac{Z_1 Z_2}{R}, \tag{6a}$$

$$T' = -\frac{1}{2M}\left[\Delta'_{\vec{R}} + \frac{a}{2}(\nabla'_{\vec{R}}\cdot\nabla_{\vec{r}} + \nabla_{\vec{r}}\cdot\nabla'_{\vec{R}}) + \frac{a^2}{4}\Delta_{\vec{r}}\right],$$

$$\Delta'_{\vec{R}} = \frac{\partial'^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R}\frac{\partial'}{\partial R} - \frac{1}{R^2}\left[\vec{K}^2 + \vec{l}^2 - (2l_z^2 + B^{(+)})\right],$$

$$(\nabla'_{\vec{R}}\cdot\nabla_{\vec{r}} + \nabla_{\vec{r}}\cdot\nabla'_{\vec{R}}) = \frac{\partial'}{\partial R}\frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial'}{\partial R} + \frac{2}{R}\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{2R}\left[(l_+p_- + l_-p_+) + (p_-l_+ + p_+l_-)\right] + \frac{2}{R^2}B^{(-)},$$

$$\vec{K}^2 = -\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial'}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial'}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial'}{\partial\Phi} - i\cos\theta\, l_z\right)^2\right] + l_z^2 ,$$

$$B^{(+)} = 2(\vec{l}\vec{K} - l_z^2) = 2\left(\mathrm{ctg}\,\theta\, l_x l_z - i l_y \frac{\partial'}{\partial\theta} + \frac{i l_x}{\sin\theta}\frac{\partial'}{\partial\Phi}\right) ,$$

$$B^{(-)} = -(\vec{R}\times\vec{p})\vec{K} = R\left(\mathrm{ctg}\,\theta\, p_y l_z + i p_x \frac{\partial'}{\partial\theta} + \frac{i p_y}{\sin\theta}\frac{\partial'}{\partial\Phi}\right) .$$

Здесь введены обозначения: $l_\pm = l_x \pm i l_y$, $\vec{p} = -i\nabla_{\vec{r}}$ – оператор импульса электрона с компонентами p_x, p_y, p_z; $p_\pm = \pm i p_x - p_y$, $\vec{K} = \vec{L} + \vec{l}$ – оператор полного орбитального момента задачи трех тел, $\vec{L} = -i(\vec{R}\times\nabla_{\vec{R}})$ – оператор орбитального момента относительного движения ядер, $B = B^{(+)} + a\, B^{(-)}$ – оператор кориолисова взаимодействия электронного и ядерного движений[x].

В адиабатическом представлении общее решение задачи трех тел (5а) разлагается по полному набору решений задачи двух центров:

$$H_0 \Phi_{im}(\vec{r};R) = E_{im}(R)\,\Phi_{im}(\vec{r};R), \qquad \text{(II)}$$

---

x/ В координатах Якоби[I] начало отсчета вектора $\vec{r}$ выбирается в центре масс ядер (ц.м.я.), что соответствует значениям $\beta_i = M_i$, $a = 0$. Отсюда следует, что собственно кориолисово взаимодействие представляет оператор $2 l_z^2 + B^{(+)} = 2\vec{l}\vec{K}$, а оператор $B^{(-)}$ в гамильтониане (7а) появляется как следствие смещения начала отсчета вектора $\vec{r}$ из ц.м.я. по оси $\vec{R}$ на расстояние $-\frac{a}{2}\vec{R}$, что приводит к переопределению оператора $\vec{l} = (\vec{r}\times\vec{p}) \to \vec{l} - \frac{a}{2}(\vec{R}\times\vec{p})$.

т.е. задачи о движении электрона в поле двух неподвижных ядер, удаленных друг от друга на расстояние R[3,4]. Задачу (II) обычно решают в эллипсоидальных координатах[4] $\vec{r} = \{\xi, \eta, \varphi\}$, в которых она допускает разделение переменных. Начало эллипсоидальной системы координат совпадает с геометрическим центром ядер (г.ц.я.), поэтому в гамильтониане (6а) следует положить $a = \varkappa$[x].

3. Свойства симметрии решений

Гамильтониан H' (6а) записан без учета спинов электрона и ядер. В этом случае операторы (6а) $\vec{K}^2$, $K_z = -i\frac{\partial}{\partial\Phi}$, $K_z = l_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}$, а также оператор полной инверсии координат

$$\hat{P}_T \to \begin{pmatrix} \vec{r}\to-\vec{r} \\ \vec{R}\to-\vec{R} \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} x\to-x,\ y\to y,\ z\to z \\ \xi\to\xi,\ \eta\to\eta,\ \varphi\to\pi-\varphi \\ \theta\to\pi-\theta,\ \Phi\to\pi+\Phi \end{pmatrix} \qquad \text{(I2)}$$

коммутируют с гамильтонианом H'.

---

x/ По определению, $\xi = (r_1 + r_2)/R$, $\eta = (r_1 - r_2)/R$, $\varphi = \mathrm{arctg}\frac{y}{x}$. При $R\to 0$ удобнее работать в сферической $\vec{r} = \{r, \vartheta, \varphi\}$, а при $R\to\infty$ – в параболической $\vec{r} = \{\mu, \nu, \varphi\}$ системах координат. В соответствии с этим при $R\to 0$ начало отсчета вектора $\vec{r}$ следует поместить в центр зарядов ядер (ц.з.я.) $\left(a = \varkappa - \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1}\right)$, а при $R\to\infty$ – в одно из ядер: $a = \varkappa + 1$ для ядра Z_1 и $a = \varkappa - 1$ для ядра Z_2. Последнее утверждение означает, что ядра Z_1 и Z_2 помещены в точки $\eta = -1$ и $\eta = +1$ соответственно в противоположность выбору Хальперна[6]. Выражения для операторов $\vec{P}$ и $\vec{l}$ в различных системах координат приведены в Приложении I.

В соответствии с этим разложением решений $\Psi_M^{K\lambda}$ уравнение (5а) по адиабатическому базису (II) имеет вид

$$\Psi_M^{K\lambda}(\vec{R},\vec{r}) = \sum_j \sum_{m=0}^{K} [\,\Phi_{jm}(\xi,\eta,\varphi;R)\,\Psi_{jmM}^{K}(\vec{R}) \pm$$

$$\pm\,\Phi_{j(-m)}(\xi,\eta,\varphi;R)\,\Psi_{j(-m)M}^{K}(\vec{R}) =$$

$$= \sum_j \sum_{m=0}^{K} F_{jmM}^{K\lambda}(\xi,\eta,\varphi;R,\theta,\phi)\,\frac{1}{R}\,\chi_{jm}^{K\lambda}(R), \qquad (13)$$

где квантовые числа K, M, m и λ являются собственными значениями операторов $\vec{K}^2$, K_Z, $K_z = \ell_z$ и $\hat{P}_T$ при действии их на функции $F_{jmM}^{K\lambda}$.

В частности,

$$\vec{K}^2 F_{jmM}^{K\lambda} = K(K+1)\,F_{jmM}^{K\lambda},$$

$$\hat{P}_T F_{jmM}^{K\lambda} = \lambda\, F_{jmM}^{K\lambda}, \qquad (14)$$

причем собственным значениям $\lambda = +(-)^K$ и $\lambda = -(-)^K$ соответствуют функции $F_{jmM}^{K(+)}$ и $F_{jmM}^{K(-)}$, которые определены соотношениями [x/]:

---

x/ Собственные значения оператора $\hat{P}_T$ (14) отличаются на множитель $(-1)^m$ от собственных значений работы[5], что объясняется различным выбором фазы функций $F_{jmM}^{K(\pm)}$ (15). Принятая нами фаза однозначено определяется соотношениями (16), (30) и (31) и совпадает с фазой работы[6].

$$F_{jmM}^{K(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[F_{jmM}^{K} \pm F_{j(-m)M}^{K}\right],$$

$$F_{j0M}^{K(+)} = F_{j0M}^{K}, \quad F_{j0M}^{K(-)} \equiv 0, \qquad (15)$$

$$F_{j(\pm m)M}^{K} = \Phi_{j(\pm m)}(\xi,\eta,\varphi;R)\,D_{(\pm m)M}^{K}(\phi,\theta,0).$$

Здесь $j = \{n_\xi, n_\eta\}$ – набор квантовых чисел задачи двух центров[3,4], а функции $D_{mM}^{K}(\phi,\theta,0)$ нормированы на единицу и связаны с D – функциями работ[10, 11] следующим образом:

$$D_{mM}^{K}(\phi,\theta,0) = \sqrt{\frac{2K+1}{4\pi}}\,D_{mM}^{K}(\phi,\theta,0;[10]). \qquad (16)$$

В случае одинаковых зарядов ядер возникает дополнительная классификация состояний по собственным значениям оператора инверсии координат электрона

$$\hat{P}_\mu \rightarrow \begin{pmatrix} \vec{r}\rightarrow-\vec{r} \\ \vec{R}\rightarrow\vec{R} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} x\rightarrow-x,\ y\rightarrow-y,\ z\rightarrow-z \\ \eta\rightarrow-\eta,\ \varphi\rightarrow\pi+\varphi \\ \theta\rightarrow\theta,\ \phi\rightarrow\phi \end{pmatrix}, \qquad (17)$$

$$\hat{P}_\mu \Phi_{jm}^{(g,u)}(\xi,\eta,\varphi;R) = P_{g,u}\,\Phi_{jm}^{(g,u)}(\xi,\eta,\varphi;R),$$

где индексы g и u соответствуют четным ($P_g = 1$) и нечетным ($P_u = -1$) состояниям.

В случае идентичных ядер операторы $\hat{P}_T$ и $\hat{P}_\mu$ связаны соотношением

$$\hat{P}_T = \hat{P}_\mu \cdot \hat{P}_n,$$

где $\hat{P}_n$ – оператор инверсии координат ядер

$$\hat{P}_n \to \begin{pmatrix} \vec{r} \to \vec{r} \\ \vec{R} \to -\vec{R} \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} x \to x,\ y \to -y,\ z \to -z \\ \eta \to -\eta,\ \varphi \to -\varphi \\ \Theta \to \pi - \Theta,\ \Phi \to \pi + \Phi \end{pmatrix}, \qquad (18)$$

$$\hat{P}_n F^{\kappa\lambda(g,u)}_{jmM} = P_n F^{\kappa\lambda(g,u)}_{jmM}, \quad P_n = \pm 1 .$$

Очевидно, что

$$P_n = \lambda P_{g,u} ,$$

поэтому классификация состояний по собственным значениям операторов $\hat{P}_I$ и $\hat{P}_M$ зависит от суммарного спина ядер I /5,12/[x].

4. Система уравнений, представляющая движение ядер

Подстановка разложения (13) в уравнение (5а) и усреднение по координатам электрона приводит к системе дифференциальных уравнений для описания движения ядер в адиабатическом представлении задачи трех тел .

---

x/ В частности, при четных I ($P_n = 1$) возможны только состояния F^{α}_{jmM} , где $\alpha = 2N(+)(g), 2N(-)(u), 2N+1(+)(u), 2N+1(-)(g)$, а при нечетных I ($P_n = -1$) – состояния с $\alpha = 2N(+)(u), 2N(-)(g), 2N+1(+)(g), 2N+1(-)(u)$.

$$\sum_{jm'} \left[\hat{\mathcal{H}}_{im,jm'}(\vec{R}) \Psi^{\kappa}_{jm'M}(\vec{R}) \pm \hat{\mathcal{H}}_{i(-m),j(-m')}(\vec{R}) \Psi^{\kappa}_{j(-m')M}(\vec{R}) \right] = \qquad (19)$$

$$= E \left[\Psi^{\kappa}_{jmM}(\vec{R}) \pm \Psi^{\kappa}_{j(-m)M}(\vec{R}) \right],$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{im,jm'}(\vec{R}) = \left[-\frac{1}{2M} \Delta_{\vec{R}} + W_{im}(R) \right] \delta_{ij} \delta_{mm'} + \frac{1}{2M} \hat{T}_{im,jm'}(\vec{R}), \qquad (20)$$

$$\hat{T}_{im,jm'}(\vec{R}) = \hat{T}^{(+)}_{im,jm'}(\vec{R}) + \varkappa \hat{T}^{(-)}_{im,jm'}(\vec{R}) + \varkappa^2 H^{(*)}_{im,jm}(R) \delta_{mm'}, \qquad (21)$$

$$\hat{T}^{(\pm)}_{im,jm'}(\vec{R}) = 2 \hat{Q}^{(\pm)}_{im,jm'}(\vec{R}) \nabla_{\vec{R}} + \nabla_{\vec{R}} \hat{Q}^{(\pm)}_{im,jm'}(\vec{R}) + \hat{H}^{(\pm)}_{im,jm'}(\vec{R}),$$

$$\hat{Q}^{(+)}_{im,jm'} = -\int d\vec{r}\, \Phi^{*}_{im} \nabla'_{\vec{R}} \Phi_{jm'}, \quad \hat{Q}^{(-)}_{im,jm'} = -\frac{1}{2} \int d\vec{r}\, \Phi^{*}_{im} \nabla_{\vec{r}} \Phi_{jm'},$$

$$\hat{H}^{(+)}_{im,jm'} = \int d\vec{r}\, \nabla'_{\vec{R}} \Phi^{*}_{im} \nabla'_{\vec{R}} \Phi_{jm'}, \quad H^{(*)}_{im,jm} = \frac{1}{4} \int d\vec{r}\, \nabla_{\vec{r}} \Phi^{*}_{im} \nabla_{\vec{r}} \Phi_{jm},$$

$$\hat{H}^{(-)}_{im,jm'} = \frac{1}{2} \left[\int d\vec{r}\, \nabla'_{\vec{R}} \Phi^{*}_{im} \nabla_{\vec{r}} \Phi_{jm'} + \int d\vec{r}\, \nabla_{\vec{r}} \Phi^{*}_{im} \nabla'_{\vec{R}} \Phi_{jm'} \right],$$

$$W_{im}(R) = E_{im}(R) + \frac{Z_1 Z_2}{R}, \quad \Phi_{im} \equiv \Phi_{im}(\vec{r}; R),$$

$$\hat{Q}^{(\pm)}_{im,jm'} = -\overset{*}{\hat{Q}}{}^{(\pm)}_{jm',im}, \quad \hat{H}^{(\pm)}_{im,jm'} = \overset{*}{\hat{H}}{}^{(\pm)}_{jm',im},$$

$$\hat{T}^{(\pm)}_{im,jm'} - \overset{*}{\hat{T}}{}^{(\pm)}_{jm',im} = 2 \nabla_{\vec{R}} \hat{Q}^{(\pm)}_{im,jm'} + 4 \hat{Q}^{(\pm)}_{im,jm'} \nabla_{\vec{R}} .$$

Действие операторов $\hat{\mathcal{H}}_{im,jm'}(\vec{R})$ на угловую часть волновых функций $\psi^K_{jm'}(\vec{R})$ определяется соотношениями (см. Приложение 2)

$$\hat{\mathcal{H}}_{im,jm'}(\vec{R})D^K_{m'M}(\Phi,\theta,0)=\mathcal{H}_{im,jm'}(R)D^K_{mM}(\Phi,\theta,0), \quad (22)$$

причем собственные значения $\mathcal{H}_{im,jm'}(R)$ отличны от нуля только для значений $m'=m, m\pm 1$ и (в силу инвариантности гамильтониана H' относительно полной инверсии координат) не зависят от знака азимутального квантового числа [5,8]:

$$\mathcal{H}_{im,jm'}(R)=\mathcal{H}_{i(-m),j(-m')}(R) \quad (22a)$$

Это свойство матричных элементов, известное как Λ - удвоение [5,12], позволяет упростить систему (I9) :

$$\sum_j \sum_{m'=m-1}^{m+1}\left[\gamma_{mm'}\mathcal{H}_{im,jm'}(R)-E\,\delta_{ij}\delta_{mm'}\right]\psi^{K\lambda}_{jm'M}(\vec{R})=0, \quad (23)$$

где

$$\psi^{K(\pm)}_{jm'M}(\vec{R})\equiv D^{K(\pm)}_{mM}(\Phi,\theta,0)\cdot\frac{1}{R}\,\chi^{K(\pm)}_{jm'}(R)=$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[D^K_{mM}(\Phi,\theta,0)\pm D^K_{(-m)M}(\Phi,\theta,0)\right]\cdot\frac{1}{R}\,\chi^{K(\pm)}_{jm'}(R), \quad (24)$$
$$D^{K(+)}_{0M}(\Phi,\theta,0)=D^K_{0M}(\Phi,\theta,0),\quad D^{K(-)}_{0M}(\Phi,\theta,0)\equiv 0,$$
$$\gamma_{mm'}=(\sqrt{2}-1)\delta_{m0}\delta_{m'1}+1 .$$

Последующее усреднение (23) по углам θ и Φ приводит к системе обыкновенных дифференциальных уравнений для радиальных функций $\chi^{K\lambda}_{jm}(R)$, которая для состояний с четностью $\lambda=+(-)^K$ имеет вид:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2}+2M\left[E-W_{im}(R)\right]-\frac{K(K+1)-2m^2}{R^2}\right]\chi^{K(+)}_{im}(R)=$$
$$=\sum_j\left[H_{im,jm}(R)+\frac{d}{dR}Q_{im,jm}(R)+2Q_{im,jm}(R)\frac{d}{dR}\right]\chi^{K(+)}_{jm}(R)- \quad (25)$$
$$-\frac{\gamma_m}{R^2}\sum_j\left[B_{im,jm-1}(R)\chi^{K(+)}_{jm-1}(R)+B_{im,jm+1}(R)\chi^{K(+)}_{jm+1}(R)\right],$$

где m меняется в пределах $0\le m-1,m,m+1\le K$ и введены обозначения x/

$$W_{im}(R)=E_{im}(R)+\frac{Z_1Z_2}{R},\quad \gamma_m=(\sqrt{2}-1)\delta_{m0}+1,$$
$$H_{im,jm}(R)=H^{(+)}_{im,jm}(R)+\varkappa H^{(-)}_{im,jm}(R)+\varkappa^2 H^{(*)}_{im,jm}(R),$$
$$Q_{im,jm}(R)=Q^{(+)}_{im,jm}(R)+\varkappa Q^{(-)}_{im,jm}(R), \quad (26)$$
$$B_{im,jm'}(R)=B^{(+)}_{im,jm'}(R)+\varkappa B^{(-)}_{im,jm'}(R),$$
$$B^{(+)}_{im,jm\pm1}(R)=\langle im|\,l_\mp\,|jm\pm1\rangle\sqrt{(K\pm m+1)(K\mp m)},$$
$$B^{(-)}_{im,jm\pm1}(R)=-\frac{R}{2}\langle im|\,p_\mp\,|jm\pm1\rangle\sqrt{(K\pm m+1)(K\mp m)}.$$

Матричные элементы (26) в различных криволинейных системах координат выписаны в Приложении 2. Система уравнений для состояний с четностью $\lambda=-(-)^K$ получается из (25) заменой $\chi^{K(+)}_{jm}\to\chi^{K(-)}_{jm}$, причем $\chi^{K(-)}_{j0}\equiv 0$ в соответствии с определением (24).

В важном частном случае σ -термов ($m=0$) система (25) примет вид

---

x/ При включении оператора $-\frac{\varkappa^2}{8M}\Delta_{\vec{r}}$ в оператор H_0 (6) матричный элемент $H^{(*)}_{im,jm}(R)$ в соотношениях (2I) и (26) следует опустить, а за единицу массы задачи принять величину $\mu=\left(\frac{1}{M_3}+\frac{1}{4M_0}\right)^{-1}$, что изменит значение M следующим образом: $M=M_0/\mu=1/4+M_1M_2/(M_1+M_2)M_3$.

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + 2M[E - W_{i\sigma}(R)] - \frac{K(K+1)}{R^2}\right]\chi^{K(+)}_{i\sigma}(R) =$$
$$= \sum_j \left[H_{i\sigma,j\sigma}(R) + \frac{d}{dR}Q_{i\sigma,j\sigma}(R) + 2Q_{i\sigma,j\sigma}(R)\frac{d}{dR}\right]\chi^{K(+)}_{j\sigma}(R) - \qquad (27)$$
$$- \frac{\sqrt{2}}{R^2}\sum_j B_{i\sigma,j\pi}(R)\,\chi^{K(+)}_{j\pi}(R).$$

В сфероидальных координатах выражения для матричных элементов (26) имеют вид:

$$\langle im|l_\pm|jm\mp1\rangle = \mp\int \frac{d\tau}{\xi^2-\eta^2}\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\,\varphi_{im}\left(\eta\frac{\partial\varphi_{jm\mp1}}{\partial\xi} - \xi\frac{\partial\varphi_{jm\mp1}}{\partial\eta}\right) + (m\mp1)\int d\tau\,\frac{\xi\eta\,\varphi_{im}\varphi_{jm\mp1}}{\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}},$$
$$\qquad (28)$$
$$\langle im|p_\pm|jm\mp1\rangle = \pm\frac{R}{2}(E_{im}-E_{jm\mp1})\int d\tau\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\,\varphi_{im}\varphi_{jm\mp1},$$

$$Q^{(+)}_{ij} = -\frac{1}{2}\int d\tau\left(\varphi_i\frac{\partial\varphi_j}{\partial R} - \frac{\partial\varphi_i}{\partial R}\varphi_j\right) - \frac{R}{8}(E_i-E_j)\int d\tau(\xi^2+\eta^2)\varphi_i\varphi_j,$$
$$Q^{(-)}_{ij} = \frac{R}{4}(E_i-E_j)\int d\tau\,\xi\eta\,\varphi_i\varphi_j,$$
$$H^{(+)}_{ij} = -H^{(*)}_{ij} + \frac{3}{R^2}\delta_{ij} + \frac{1}{4}(E_i+E_j)\int d\tau(\xi^2+\eta^2)\varphi_i\varphi_j +$$
$$+ \frac{1}{R}\int\frac{d\tau}{\xi^2-\eta^2}(\xi^2+\eta^2)\left[(Z_2+Z_1)\xi+(Z_2-Z_1)\eta\right]\varphi_i\varphi_j - \qquad (29)$$
$$- \frac{1}{R}\int\frac{d\tau}{\xi^2-\eta^2}\left[\xi(\xi^2-1)\left(\frac{\partial\varphi_i}{\partial\xi}\frac{\partial\varphi_j}{\partial R} + \frac{\partial\varphi_i}{\partial R}\frac{\partial\varphi_j}{\partial\xi}\right) +\right.$$
$$\left.+ \eta(1-\eta^2)\left(\frac{\partial\varphi_i}{\partial\eta}\frac{\partial\varphi_j}{\partial R} + \frac{\partial\varphi_i}{\partial R}\frac{\partial\varphi_j}{\partial\eta}\right)\right] + \int d\tau\frac{\partial\varphi_i}{\partial R}\frac{\partial\varphi_j}{\partial R},$$

$$H^{(-)}_{ij} = -\frac{1}{2}(E_i+E_j)\int d\tau\,\xi\eta\,\varphi_i\varphi_j - \frac{2}{R}\int\frac{d\tau}{\xi^2-\eta^2}\,\xi\eta\left[(Z_2+Z_1)\xi +\right.$$
$$\left.+ (Z_2-Z_1)\eta\right]\varphi_i\varphi_j + \frac{1}{R}\int\frac{d\tau}{\xi^2-\eta^2}\left[\eta(\xi^2-1)\left(\frac{\partial\varphi_i}{\partial\xi}\frac{\partial\varphi_j}{\partial R} + \frac{\partial\varphi_i}{\partial R}\frac{\partial\varphi_j}{\partial\xi}\right) +\right.$$
$$\left.+ \xi(1-\eta^2)\left(\frac{\partial\varphi_i}{\partial\eta}\frac{\partial\varphi_j}{\partial R} + \frac{\partial\varphi_i}{\partial R}\frac{\partial\varphi_j}{\partial\eta}\right)\right],\quad H^{(*)}_{ij} = \frac{1}{2}(E_i\delta_{ij} - V_{ij}),$$
$$V_{ij} = -\frac{2}{R}\int\frac{d\tau}{\xi^2-\eta^2}\left[(Z_2+Z_1)\xi + (Z_2-Z_1)\eta\right]\varphi_i\varphi_j,$$
$$d\tau = \frac{R^3}{8}(\xi^2-\eta^2)\,d\xi\,d\eta,\quad \varphi_i \equiv \varphi_{im}(\xi,\eta;R),\quad E_i \equiv E_{im}(R).$$

Волновые функции $\varphi_{im}(\xi,\eta;R)$ связаны с решениями (11) задачи двух центров $\Phi_{im}(\xi,\eta,\varphi;R)$ следующим образом:

$$\Phi_{i(\pm m)}(\xi,\eta,\varphi;R) = \bar\varphi_{i(\pm m)}(\xi,\eta;R)\,\frac{e^{\pm im\varphi}}{\sqrt{2\pi}},$$
$$\qquad (30)$$
$$\bar\varphi_{im}(\xi,\eta;R) = (-)^m\varphi_{im}(\xi,\eta;R),\quad \bar\varphi_{i(-m)} = \varphi_{im}(\xi,\eta;R).$$

Фаза $(-)^m$ в соотношениях (30) выбрана из условия соответствия решений задачи двух центров (11) и волновых функций объединенного атома, в которые переходят решения (11) в пределе $R\to 0$: $\Phi_{i(\pm m)}(\xi,\eta,\varphi;0) = R_{nl}(r)\,Y_l^{\pm m}(\vartheta,\varphi)$. При этом сферические гармоники $Y_l^{\pm m}(\vartheta,\varphi)$ определяются с положительной фазой Кондона–Шортли /13/:

$$Y_l^m(\vartheta,\varphi) = (-)^m\,P_l^m(\vartheta)\,\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}},$$
$$\qquad (31)$$
$$Y_l^{-m}(\vartheta,\varphi) = P_l^m(\vartheta)\,\frac{e^{-im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}.$$

Матричные элементы $B_{im,jm'}(R)$ связывают состояния m и $m'=m\pm 1$, причем в случае равных зарядов $Z_1=Z_2$ матричные элементы $B^{(+)}_{im,jm\pm 1}(R)$ и $B^{(-)}_{im,jm\pm 1}(R)$ соответственно связывают состояния с одинаковой (g-g) и различной (g-u) четностями (I7). Вид матричных элементов (29) $(m=m')$ совпадает с результатами работы [4]. Алгоритмы вычисления волновых функций $\varphi_{im}(\xi,\eta;R)$ и матричных элементов (28), (29) приведены в работах [3].

5. Заключение

Система уравнений (25) может служить основой для приближенных методов решения задачи трех тел. Матричные элементы $H_{im,jm}(R)$, $Q_{im,jm}(R)$ и $B_{im,jm'}(R)$, определяющие систему уравнений, выписаны в явном виде в сферической, сфероидальной и параболической системах координат, что существенно при нахождении асимптотик матричных элементов и волновых функций $\chi^{K\lambda}_{im}(R)$, представляющих движение ядер.

Спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействие во внимание не принималось. В случае необходимости их можно учесть по теории возмущений. Некоторые релятивистские поправки к энергии основного состояния H_2^+ вычислены в работе [14]; там же приведены ссылки на другие работы.

Авторы искренне признательны А.В. Матвеенко за обсуждения содержания и результатов работы.

Приложение I

При переходе от прямоугольных координат (x,y,z) к криволинейным производная $\frac{\partial'}{\partial R}$ изменится следующим образом:

$$\frac{\partial'}{\partial R} = \frac{\partial''}{\partial R} + \hat{C}' \equiv \hat{C}, \tag{П.I}$$

где символ $\frac{\partial''}{\partial R}$ обозначает дифференцирование по R при фиксированных переменных криволинейной системы координат (в дальнейшем штрихи будем опускать). Для сферических (r,ϑ,φ) и параболических (μ,ν,φ) координат $\hat{C}'=0$, для сфероидальных координат:

$$\hat{C}' = -\frac{1}{R(\xi^2-\eta^2)}\left[\xi(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \eta(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right]. \tag{П.2}$$

Операторы ℓ_z и $\ell_\pm = \ell_x \pm i\ell_y$ имеют вид

$$\ell_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}, \quad \ell_\pm = e^{\pm i\varphi}\left(\pm\hat{a} + i\hat{b}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \tag{П.3}$$

где операторы $\hat{a}$ и $\hat{b}$ в различных системах криволинейных координат (П.5) выражаются следующим образом:

$$\hat{a} = \frac{\partial}{\partial\vartheta} = \frac{\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}}{\xi^2-\eta^2}\left(\eta\frac{\partial}{\partial\xi} - \xi\frac{\partial}{\partial\eta}\right) = -\sqrt{\mu\nu}\left(\frac{\partial}{\partial\mu} - \frac{\partial}{\partial\nu}\right), \tag{П.3а}$$

$$\hat{b} = \operatorname{ctg}\vartheta = \xi\eta/\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)} = (\mu-\nu)/2\sqrt{\mu\nu}.$$

Операторы p_z и $p_\pm = (\pm i p_x - p_y)$ соответственно имеют вид [x/]

$$i p_z = \tilde{c}, \quad p_\pm = e^{\pm i\varphi}\left(\pm\tilde{a} + i\tilde{b}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \tag{П.4}$$

где

$$\tilde{a} = \sin\vartheta\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\vartheta}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta} = \frac{2}{R}\frac{\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}}{\xi^2-\eta^2}\left(\xi\frac{\partial}{\partial\xi} - \eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right) =$$

$$= \frac{2\sqrt{\mu\nu}}{\mu+\nu}\left(\frac{\partial}{\partial\mu} + \frac{\partial}{\partial\nu}\right), \tag{П.4а}$$

$$\tilde{b} = \frac{1}{r\sin\vartheta} = \frac{2}{R}\Big/\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)} = 1/\sqrt{\mu\nu},$$

$$\tilde{c} = \cos\vartheta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\vartheta}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta} = \frac{2}{R(\xi^2-\eta^2)}\left[\eta(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \xi(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right] =$$

$$= \frac{2}{\mu+\nu}\left(\mu\frac{\partial}{\partial\mu} - \nu\frac{\partial}{\partial\nu}\right).$$

При вычислении матричных элементов (П.7) и (П.II) от этих операторов использованы определения:

---

x/ Операторы $p_\pm$ связаны с операторами $p_1^{\pm 1}$ работы /8/ соотношением $p_\pm = -i\sqrt{2}\,p_1^{\pm 1}$; а с обычно используемыми операторами /I2/ $p_{1,\pm 1}$ – соотношением $p_\pm = -\sqrt{2}\,p_{1,\pm 1}$.

$$X = r\sin\vartheta\cos\varphi = \frac{R}{2}\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\cos\varphi = \sqrt{\mu\nu}\cos\varphi,$$

$$Y = r\sin\vartheta\sin\varphi = \frac{R}{2}\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\sin\varphi = \sqrt{\mu\nu}\sin\varphi, \tag{П.5}$$

$$Z = r\cos\vartheta = \frac{R}{2}\xi\eta = \frac{1}{2}(\mu-\nu).$$

В соответствии с определением (30) волновых функций $\varphi_{im}(\vec{r};R)$ элементы объема $d\tau$ выбираются в виде

$$d\tau = r^2\sin\vartheta\, dr\, d\vartheta = \frac{R^3}{8}(\xi^2-\eta^2)\,d\xi\, d\eta = \frac{1}{4}(\mu-\nu)\,d\mu\, d\nu.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Матричный оператор $\hat{\mathcal{H}}_{im,jm'}(\vec{R})$ (20), полученный усреднением гамильтониана H' (5а) по электронным координатам, после некоторых преобразований примет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{im,jm'}(\vec{R}) = \left[-\frac{1}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R}\frac{\partial}{\partial R}\right) + \frac{\vec{K}^2 - 2m^2}{2MR^2} + W_{im}(R)\right]\delta_{ij}\delta_{mm'} +$$

$$+ \frac{1}{2M}\left[H_{im,jm}(R) + \left(\frac{\partial}{\partial R} + \frac{2}{R}\right)Q_{im,jm}(R) + 2Q_{im,jm}(R)\frac{\partial}{\partial R}\right]\delta_{mm'} - \tag{П.6}$$

$$- \frac{1}{2M}\hat{B}_{im,jm'}(\vec{R})\,\delta_{m'm\pm 1}.$$

В разложении (П.6) все операторы, кроме $\hat{B}_{im,jm'}(\vec{R})$, диагональны по квантовому числу m. Операторы $H_{im,jm}(R)$ и $Q_{im,jm}(R)$ (26) не зависят от угловых переменных θ и Φ, поэтому их вид не меняется при усреднении по функциям $D^{K(\pm)}_{mM}(\Phi,\theta,0)$. В различных криволинейных системах координат (П.5) они выражаются следующим образом (операторы a, b, c определены в Приложении I; при вычислении $H^{(+)}_{im,jm}(R)$ к выражению $\hat{H}^{(+)}_{im,jm}$ (21) добавлен член m^2/R^2, что учтено в уравнениях (25) и определениях (29)).

$$Q^{(+)}_{im,jm}(R) = -\int d\tau\, \varphi_{im}\, \hat{c}\, \varphi_{jm}\,,$$

$$Q^{(-)}_{im,jm}(R) = -\frac{1}{2}\int d\tau\, \varphi_{im}\, \tilde{c}\, \varphi_{jm}\,,$$

$$H^{(+)}_{im,jm}(R) = \frac{m^2}{R^2}\delta_{ij} + \int d\tau\, \hat{c}\, \varphi_{im}\, \hat{c}\, \varphi_{jm} + \frac{1}{R^2}\left[\int d\tau\, \hat{a}\, \varphi_{im}\, \hat{a}\, \varphi_{jm} + m^2\int d\tau\, \hat{b}\, \varphi_{im}\, \hat{b}\, \varphi_{jm}\right], \tag{П.7}$$

$$H^{(-)}_{im,jm}(R) = \frac{1}{2}\int d\tau\left(\hat{c}\, \varphi_{im}\, \tilde{c}\, \varphi_{jm} + \tilde{c}\, \varphi_{im}\, \hat{c}\, \varphi_{jm}\right) - \frac{1}{2R}\int d\tau\left(\hat{a}\, \varphi_{im}\, \tilde{a}\, \varphi_{jm} + \tilde{a}\, \varphi_{im}\, \hat{a}\, \varphi_{jm}\right) - \frac{m^2}{2R}\int d\tau\left(\hat{b}\, \varphi_{im}\, \tilde{b}\, \varphi_{jm} + \tilde{b}\, \varphi_{im}\, \hat{b}\, \varphi_{jm}\right),$$

$$H^{(\ast)}_{im,jm} = \frac{1}{4}\int d\tau\left(\tilde{c}\, \varphi_{im}\, \tilde{c}\, \varphi_{jm} + \tilde{a}\, \varphi_{im}\, \tilde{a}\, \varphi_{jm}\right) + \frac{m^2}{4}\int d\tau\, \tilde{b}\, \varphi_{im}\, \tilde{b}\, \varphi_{jm}\,.$$

Для вычисления $\hat{B}_{im,jm'}(\vec{R})$ воспользуемся представлением операторов $B^{(\pm)}$, которое следует из определений (6а)

$$B^{(+)} = \ell_+ K_- + \ell_- K_+\,,$$
$$B^{(-)} = -\frac{R}{2}\left(p_+ K_- + p_- K_+\right), \tag{П.8}$$

где [9]

$$K_\pm = K_X \pm i K_Y = \left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{i}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} + ctg\theta\, \ell_z\right),$$

и введем обозначения (см. (30))

$$|im\rangle = \Phi_{im}(\xi,\eta,\varphi;R) = |i\rangle\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}\,,$$
$$|i\rangle = \bar{\varphi}_{im}(\xi,\eta;R)\,. \tag{П.9}$$

Операторы $K_\pm$ диагональны на функциях $|im\rangle$

$$\langle im|K_\pm|jm'\rangle = \hat{K}_\pm\delta_{ij}\delta_{mm'} = \left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{i}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} + m' ctg\theta\right)\delta_{ij}\delta_{mm'}\,,$$

что позволяет представить оператор $\hat{B}_{im,jm'}(\vec{R})$ в следующем виде:

$$\hat{B}^{(+)}_{im,jm'}(\vec{R}) = \langle im|\ell_+|jm'\rangle\hat{K}_- + \langle im|\ell_-|jm'\rangle\hat{K}_+\,,$$
$$\hat{B}^{(-)}_{im,jm'}(\vec{R}) = -\frac{R}{2}\left[\langle im|p_+|jm'\rangle\hat{K}_- + \langle im|p_-|jm'\rangle\hat{K}_+\right], \tag{П.10}$$

где

$$\langle im|\ell_\pm|jm'\rangle = \langle i|\pm\hat{a} - m'\hat{b}|j\rangle\delta_{m'm\mp1}\,,$$
$$\langle im|p_\pm|jm'\rangle = \langle i|\pm\tilde{a} - m'\tilde{b}|j\rangle\delta_{m'm\mp1}\,. \tag{П.11}$$

Из определения [10, 11]

$$\hat{K}_\pm D^K_{m\pm1M}(\phi,\theta,0) = \sqrt{(K\pm m+1)(K\mp m)}\, D^K_{mM}(\phi,\theta,0)$$

и свойств матричных элементов (П.11)

$$\langle i(-m)|\ell_\pm|j(-(m\pm1))\rangle = \langle im|\ell_\mp|j\, m\pm1\rangle\,,$$
$$\langle i(-m)|p_\pm|j(-(m\pm1))\rangle = \langle im|p_\pm|j\, m\pm1\rangle$$

следуют соотношения:

$$\hat{B}_{im,jm'}(\vec{R})\, D^{K}_{m'M} = B_{im,jm'}(R)\, D^{K}_{mM}\, \delta_{m'm\mp 1},$$

$$B_{im,jm'}(R) = B_{i(-m),j(-m')}(R),$$

которые доказывают равенства (22), (22а). Явный вид величин $B_{im,jm'}(R)$ определен формулами (26), (28), (П.I)–(П.5), (П.II).

Литература

I. Н.Ф.Мотт, Г.Ю.Мэсси. Теория атомных столкновений. Мир, Москва, I969 ;
D.R.Bates, H.S.W.Massey, A.L.Stewart. Proc. Roy.Soc.A216, 437 (1953).

2. А.В.Матвеенко, Л.И.Пономарев. ТМФ,I2, 64 (I972); ЯФ,I6, 3, 620 (I972).

3. Л.И.Пономарев, Т.П.Пузынина. Препринт ОИЯИ,Р4-5040, Дубна, I970; ЖВМ и МФ,8, I256 (I968).

4. G.Hunter, B.F.Gray, H.O.Prichard. J.Chem.Phys.,45, 3806 (1966)
G.Hunter, H.O.Prichard. J.Chem.Phys.,46,2146,2153 (1967).

5. Р.Крониг. Полосатые спектры и строение молекул. ОНТИ, Харьков-Киев, I935.

6. A.M.Halpern. Phys.Rev., 186, 14 (1969).

7. F.T.Smith. Phys. Rev.,179, 111 (1969).

8. R.T.Pack and I.O.Hirschfelder. J.Chem. Phys., 49, 4009 (1968); 52, 521 (1970).

9. W.R.Torson. J.Chem. Phys.,42, 3878 (1965); 50, 1702 (1969).

I0. А.Г.Ситенко, В.К.Тартаковский. Лекции по теории ядра. Атомиздат, I972.

II. H.H.Nielson. Encyclopedia of Physics, v. 37, part 1, p. 187. Springer-Verlag, Berlin, 1959.

I2. Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшиц. Квантовая механика,Наука,М., I963.

I3. Е.Вигнер. Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров. ИЛ,Москва, I96I.

I4. S.K.Luke, G.Hunter, R.P.McEachran and M.Cohen. J.Chem.Phys., 50, 1644 (1969).

Рукопись поступила в издательский отдел
22 ноября I973 года.