



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P4-85-100

М.Касчиев, А.В.Матвеевко

ДИНАМИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА ДВУХ ЦЕНТРОВ
И ЗАДАЧА ТРЕХ ТЕЛ

Направлено в "Journal of Physics B"

1985

ВВЕДЕНИЕ

Задача о движении частицы в поле двух неподвижных центров возникла при нахождении спектра частного случая задачи трех тел с кулоновским взаимодействием, а именно молекулярного иона H_2^+ . Она позволяет осуществить специфическое разделение ядерных и электронных степеней свободы, и соответствующий подход - метод Борна-Оппенгеймера - стал господствующим в теории двухатомной молекулы. В дальнейшем метод был обобщен на случай ядер с разными массами, и нашел широкое применение в теории мезомолекул и в ядерной физике. Отдельно следует отметить использование адиабатических состояний /решений задачи двух центров/ в задачах рассеяния.

В^{1/} при расчете уровней энергии мезомолекул использованы 52 состояния дискретного и 792 состояния непрерывного спектра задачи двух центров. Была достигнута рекордная точность вычислений этих уровней, сопоставимая с ошибкой, которая вносится в расчет табличными значениями масс частиц, образующих мезомолекулу. С другой стороны, в таком виде метод Борна-Оппенгеймера становится рутинным способом нахождения волновой функции. Полной задачи в виде бесконечного ряда по полному набору решений некоторой вспомогательной подзадачи. Физические предпосылки, обеспечивающие успех методу Борна-Оппенгеймера в его простейшем виде, становятся малосущественными. Более того, в таком многокомпонентном виде метод становится малопригодным, его трудно интерпретировать, поскольку он приводит к системе уравнений Шредингера для относительного движения центров с плохими асимптотическими свойствами.

Ранее нами была предпринята попытка обобщить гамильтониан задачи двух центров с целью улучшения асимптотических особенностей теории^{2/}. Она оказалась неудачной, поскольку привела к ухудшению точности одноуровневого приближения. В недавней работе^{3/} было построено точное преобразование исходного трехчастичного гамильтониана, взятого в том виде, в котором он используется в методе Борна-Оппенгеймера. Преобразованный гамильтониан позволяет заново сформулировать теорию Борна-Оппенгеймера.

1. ЗАДАЧА ДВУХ ЦЕНТРОВ И АДИАБАТИЧЕСКИЕ ПОПРАВКИ

Простейшая двухатомная молекула HD^+ состоит из протона p с массой m_p , дейтрона с массой m_d и электрона e с массой m_e . В качестве независимых переменных мы выберем вектор \vec{R} , соединяю-

ший протон с дейтроном, и вектор \vec{r} , соединяющий середину вектора \vec{R} и электрон. Далее введем полярные координаты $\{R, \Theta, \Phi\}$ для вектора \vec{R} и сферические координаты $\{\xi, \eta, \phi\}$ для вектора $\vec{r}(x, y, z)$

$$x = \frac{R}{2} S \cos \phi, \quad y = \frac{R}{2} S \sin \phi, \quad z = \frac{R}{2} \xi \eta, \quad /1/$$

$$S = \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \quad (1 \leq \xi < \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1);$$

Из формулы /1/ следует, что система координат для вектора \vec{r} построена на сферических ортах вектора \vec{R} , причем

$$\vec{e}_x = \vec{e}_\Theta, \quad \vec{e}_y = \vec{e}_\Phi, \quad \vec{e}_z = \vec{e}_R. \quad /1a/$$

Кроме того, полезно помнить о связи переменных ξ и η с расстоянием электрона до ядер $r_1 = r_{ep}$ и $r_2 = r_{ed}$,

$$\xi = (r_1 + r_2)/R, \quad \eta = (r_1 - r_2)/R. \quad /1b/$$

В этих переменных гамильтониан задачи имеет вид ($e = \hbar = 1$)

$$H = h_0 - \frac{1}{2MR^2} (\vec{r} + \frac{\kappa \vec{R}}{2})^2 \Delta_r - \frac{1}{2M} (\frac{1}{R} + \frac{\partial}{\partial R})^2 + \frac{1}{MR} (\frac{1}{R} + \frac{\partial}{\partial R}) \hat{q} + \frac{\vec{K}^2 - 2\vec{K}\vec{l}}{2MR^2}. \quad /2/$$

Здесь

$$h_0 = -\frac{1}{2m} \Delta_r + V \quad /2a/$$

является гамильтонианом задачи двух центров, оператор орбитального момента системы:

$$\vec{K} = \vec{e}_\Theta (\frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Phi} - i \frac{\partial}{\partial \phi}) + \vec{e}_\Phi (-i \frac{\partial}{\partial \Theta}) + \vec{e}_R (-i \frac{\partial}{\partial \phi}), \quad /2b/$$

оператор орбитального момента электрона относительно центра масс ядер

$$\vec{l} = \vec{e}_\Theta l_x + \vec{e}_\Phi l_y + \vec{e}_R l_z, \quad /2в/$$

и оператор

$$\hat{q} = r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\kappa R}{2} \frac{\partial}{\partial z}. \quad /2г/$$

Величина $\kappa = (m_d - m_p)/(m_d + m_p)$, а приведенные массы M и m задаются формулами

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_d} + \frac{1}{m_p}, \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_d + m_p}. \quad /2д/$$

Потенциальная энергия имеет вид

$$V = -\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R}.$$

Соответствующее уравнение Шредингера

$$H\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad /3/$$

является стандартным в теории двухатомной молекулы^{/4/}. Все операторы, входящие в H , должны быть выражены в переменных $\{R, \Theta, \Phi, \xi, \eta, \phi\}$, в частности,

$$\Delta_r = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{S^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right];$$

$$\hat{q} = \frac{1}{\xi^2 - \eta^2} \left[(\xi + \kappa\eta)(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + (\eta + \kappa\xi)(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right],$$

/3а/

$$(\vec{r} + \frac{\kappa \vec{R}}{2})^2 = (\xi^2 + \eta^2 - 1 + 2\kappa\xi\eta + \kappa^2) \frac{R^2}{4},$$

$$l_x \pm i l_y = e^{\pm i\phi} \left\{ \pm \frac{S}{\xi^2 - \eta^2} \left[(\eta + \kappa\xi) \frac{\partial}{\partial \xi} - (\xi + \kappa\eta) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{\xi\eta + \kappa}{S} i \frac{\partial}{\partial \phi} \right\},$$

а элемент объема задается формулой

$$d\tau = \frac{R^5}{8} (\xi^2 - \eta^2) \sin \Theta dR d\Theta d\Phi d\xi d\eta d\phi. \quad /3б/$$

Одноуровневое приближение Борна-Оппенгеймера состоит в том, что волновая функция молекулы находится в виде

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{r}; R) \psi^v(R), \quad /4/$$

где $\phi(\vec{r}; R)$ - решение задачи двух центров

$$h_0 \phi(\vec{r}; R) = \epsilon(R) \phi(\vec{r}; R) \quad /5/$$

для основного состояния, собственное значение которого есть $\epsilon(R)$. Считая $\epsilon(R)$ и $\phi(\vec{r}; R)$ известными, вибрационный спектр молекулы находят из уравнения

$$\left[-\frac{1}{2M} \left(\frac{1}{R} + \frac{\partial}{\partial R} \right)^2 + \langle \phi | H | \phi \rangle \right] \psi^v(R) = E^v \psi^v(R). \quad /6/$$

Здесь матричный элемент $\langle \phi | H | \phi \rangle$ гамильтониана /2/ содержит $\epsilon(R)$ из уравнения /5/ и адиабатические поправки к нему. Теперь легко себе представить строгую теорию, в которой решение полного уравнения Шредингера /3/ находим в виде разложения по полному

набору решений задачи двух центров /5/. Каждый из операторов гамильтониана /2/ порождает матричные элементы, а уравнение /6/ превращается в систему уравнений Шредингера. В /5/ приведены многочисленные графики матричных элементов, образующих эту систему уравнений, из которых наглядно видно, что уравнения не расщепляются в пределе $R \rightarrow \infty$, когда одно из ядер удаляется на бесконечность, а электрон остается связанным кулоновским взаимодействием с оставшимся ядром. Иными словами, метод Борна-Оппенгеймера неудобен для описания предела диссоциации молекулы.

Это утверждение следует непосредственно из вида гамильтониана задачи двух центров /2а/, куда входит приведенная масса m , не совпадающая с приведенной массой H или D атома. Известно также, что при диагонализации соответствующего матричного гамильтониана в асимптотической области возникают поправки к приведенной массе атома /5,6/.

Интересный кандидат на роль обобщенного гамильтониана задачи двух центров получается путем объединения первых двух слагаемых из полного гамильтониана /2/. Действительно, в этом случае отсутствуют матричные элементы, порождаемые оператором $(\vec{r} + \frac{\kappa R}{2})^2 \Delta_r$, а суммарный гамильтониан

$$h_0 = -\frac{1}{2m/\rho} \Delta_r + V, \quad /7/$$

точно воспроизводит спектр $H(D)$ атома, когда $R \rightarrow \infty$ /3/. Для ρ непосредственно следует выражение

$$\rho = 1 + \frac{m}{MR^2} (\vec{r} + \frac{\kappa R}{2})^2 = 1 + \frac{m}{4M} (\xi^2 + \eta^2 - 1 + 2\kappa\xi\eta + \kappa^2). \quad /8/$$

К сожалению, оператор /7/ не является эрмитовым, что вынудило нас ранее /2/ ввести оператор кинетической энергии /для основного состояния/ в виде

$$t_{\xi\eta} = -\frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \frac{1}{m} \left[-\frac{\partial}{\partial \xi} \rho (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} \rho (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right]. \quad /9/$$

Гамильтониан соответствующей задачи двух центров

$$h_0 = t_{\xi\eta} + V, \quad /10/$$

остается самосопряженным и обладает нужным спектром при $R \rightarrow \infty$, однако одноуровневое приближение /4/ оказывается в этом случае менее точным, чем в традиционном подходе /2/.

2. ДИНАМИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА ДВУХ-ЦЕНТРОВ

Нетрудно проверить, что имеет место следующее коммутационное соотношение

$$[\Delta_r, f(\rho)] = \frac{m}{4MR^2} \left[\frac{3}{2} f' + (\rho - 1) f'' + f' \rho \right]. \quad /11/$$

На основании /11/ в работе /3/ был найден генератор

$$\Lambda = \ln(\sqrt{\rho}) R \left(\frac{1}{R} + \frac{\partial}{\partial R} \right) \quad /12/$$

канонического преобразования гамильтониана /2/

$$H_\Lambda = e^{-\Lambda} H e^\Lambda = H - [\Lambda, H] + \frac{1}{2!} [\Lambda, [\Lambda, H]] + \dots, \quad /13/$$

причем для H_Λ получается простое выражение

$$H_\Lambda = \rho \left[-\frac{1}{2m/\rho} \Delta_r + \frac{V}{\sqrt{\rho}} - \frac{3}{2} \frac{1}{2MR^2\rho} - \frac{1}{2M\rho} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{5}{R} \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{K^2 - 2K\ell}{2MR^2} \right]. \quad /14/$$

Таким образом, преобразование /13/ позволяет избавиться от оператора радиальной связи $(\frac{1}{R} + \frac{\partial}{\partial R}) \cdot \hat{q}$, который в традиционной теории Борна-Оппенгеймера порождает матричные элементы с плохим асимптотическим поведением. Составной частью оператора H_Λ является "электронный" гамильтониан

$$h_\rho = -\frac{\rho^2}{2m} \Delta_r + \sqrt{\rho} V. \quad /15/$$

Сравнивая это выражение с гамильтонианом классической задачи двух центров /2а/, можно предложить следующую интерпретацию гамильтониана h_ρ : Уравнение Шредингера

$$h_\rho \phi_\rho(\vec{r}; R) = \epsilon_\rho(R) \phi_\rho(\vec{r}; R) \quad /15a/$$

описывает движение квазичастиц с массой m/ρ^2 и перенормированным взаимодействием $\sqrt{\rho} V$, причем масса квазичастиц становится функцией координат частиц. Как и в прежней теории, гамильтониан h_ρ параметрически зависит от расстояния между ядрами R . При $R \rightarrow \infty$, если система распадается на атом и ядро, $\rho \rightarrow \rho_a$, а

$$\epsilon_\rho(\infty) = -\frac{1}{2n^2} \frac{m}{\rho_a}, \quad /15b/$$

что в точности совпадает со спектром H или D атома /3/. В дальнейшем ограничимся рассмотрением частного случая состояний с полным орбитальным моментом $K=0$. Тогда

$$H_{\Lambda} = h_{\rho} - \frac{1}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{5}{R} \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{3}{2} \frac{1}{MR^2} \quad /14/$$

Можно показать, что H_{Λ} является эрмитовым оператором с элементом объема $dr_{\Lambda} = \frac{dr}{\rho^2}$, причем его спектр совпадает со спектром оператора H .

3. ЧИСЛЕННЫЙ ПРИМЕР:

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ "МОЛЕКУЛЫ" $e e e^+$ В ОДНОУРОВНЕВОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Построим одноуровневое приближение Борна-Оппенгеймера для гамильтониана /14/. Пусть $\epsilon_{\rho}(R)$ и $\phi_{\rho}(r; R)$ - собственное значение и волновая функция основного состояния уравнения Шредингера /15a/. Действуя обычным образом, будем искать волновую функцию оператора H_{Λ} в виде

$$\Psi_{\Lambda}(R, r) = \phi_{\rho}(r; R) \psi_{\Lambda}^v(R), \quad /16/$$

Тогда из уравнения для $\Psi_{\Lambda}(R, r)$

$$H_{\Lambda} \Psi_{\Lambda}(R, r) = E \Psi_{\Lambda}(R, r)$$

следует уравнение Шредингера для $\psi_{\Lambda}^v(R)$

$$\left[-\frac{1}{2M} \left(\frac{1}{R} + \frac{\partial}{\partial R} \right)^2 + \epsilon_{\rho}(R) + \frac{1}{2M} \left\langle \frac{\partial \phi_{\rho}}{\partial R}, \frac{\partial \phi_{\rho}}{\partial R} \right\rangle - \frac{3}{2} \frac{1}{2MR^2} - E_{\Lambda}^v \right] \psi_{\Lambda}^v(R) = 0. \quad /17/$$

Это уравнение формально эквивалентно уравнению Шредингера /6/ для определения вибрационного спектра молекулы в традиционном подходе. Поскольку гамильтониан h_{ρ} поглотил оператор $\left(\frac{1}{R} + \frac{\partial}{\partial R} \right)$ $\left(r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\kappa R}{2} \frac{\partial}{\partial z} \right)$, ответственный за неадиабатические эффекты, можно ожидать, что уравнение /17/ окажется лучшим приближением, чем уравнение /6/.

В качестве примера для численного эксперимента мы выбрали "молекулу" $e e e^+$. У этой системы есть связанное состояние, энергия связи которого $E_B = 0,326$ эВ. Приближение Борна-Оппенгеймера, основанное на уравнении /6/, воспроизводит этот уровень лишь качественно, давая значение $E_H = 0,186$ эВ /оба результата взяты из обзора /5/. Уравнение /17/, т.е. приближение Борна-Оппенгеймера с динамической задачей двух центров дает значение энергии связи $E_{\Lambda} = 0,305$ эВ. Таким образом, динамика задачи описывается нашим уравнением значительно лучше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод Борна-Оппенгеймера дает хорошее одноуровневое приближение в теории двухатомной молекулы. При учете адиабатических поправок с целью уточнения результатов он становится асимптотически дефектным и требует вычисления огромного количества матричных элементов /7/. При рассмотрении систем типа мезомолекулы или задач ядерной физики, когда отношение массы легкой частицы к массе "центра" /параметра адиабатичности/ растет, учет адиабатических поправок становится еще более существенным.

В этой работе мы предложили теорию, в которой большая часть адиабатических поправок включена в исходный гамильтониан задачи двух центров, определяющий базис для разложения волновой функции в ряд Борна-Оппенгеймера. Расчет энергии связи системы $e e e^+$, где масса валентной частицы равна массе "центра", демонстрирует эффективность этой теории.

Авторы признательны Пламену Физиеву за разъяснение математических вопросов, связанных с обоснованием преобразования /13/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виницкий С.И. и др. ОИЯИ, Р4-84-642, Дубна, 1984.
2. Касчиев М., Матвеев А.В., ОИЯИ, Р2-80-38, Дубна, 1980.
3. Matveenko A.V. Phys.Lett., 1983, 129B, p.11.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Физматгиз, М., 1963.
5. Виницкий С.И., Пономарев Л.И. ЭЧАЯ, 1982, 13, с.1336.
6. Матвеев А.В., Пономарев Л.И. ЯФ, 1972, 16, с.620.
7. Bunker P.R., Moss R.E. Molec.Phys., 1977, 33, p.417.

Рукопись поступила в издательский отдел
13 февраля 1985 года.