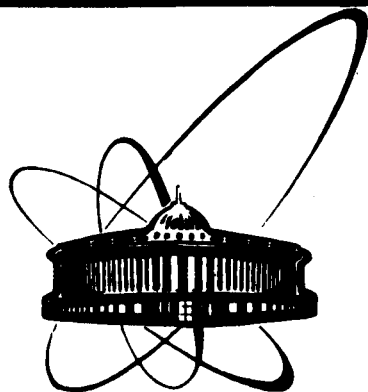


89-311



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

A 16

P4-89-311

А.Г.Абрашкевич *, Д.Г.Абрашкевич*,
С.И.Виницкий, И.В.Пузынин

АДИАБАТИЧЕСКОЕ ГИПЕРСФЕРИЧЕСКОЕ
ПРЕДСТАВЛЕНИЕ
В БАРИЦЕНТРИЧЕСКИХ КООРДИНАТАХ
ДЛЯ ГЕЛИЕПОДОБНЫХ СИСТЕМ

Направлено в "Journal of Physics B"

*Ужгородский государственный университет

1989

В в е д е н и е

Двухэлектронные атомные системы изучаются в квантовой механике на протяжении многих лет [1]. Наиболее точные численные результаты для атома гелия были получены с помощью вариационного подхода с использованием периметрических координат [2]. Однако коэффициенты разложения волновой функции в этом подходе определяются неоднозначно из рекуррентных соотношений. Это привело к необходимости введения новых разложений, в которых использование гиперсферических координат позволяет явно выделить логарифмическую особенность в точке тройного соударения [3,4]. Для учета парных корреляций электронов в работе [5] было предложено использовать гиперсферическое адиабатическое (HSA) разложение волновой функции. Этот подход применялся для решения широкого круга задач атомной физики и оказался особенно полезным для понимания динамики атомных систем с двумя и более электронами (см. обзоры [6,7]). Использование многоканального приближения HSA-подхода позволило существенно повысить точность вычисления спектральных характеристик атомов и ионов (см., напр., [8-13]). В рамках достигнутой точности ($\leq 10^{-4}$ а.е.) необходимо учитывать изотопические эффекты, связанные с конечной массой ядра. В основе упомянутых выше параметризаций лежат гелиоцентрические координаты [14] (см. рис. 1), приводящие к перекрестным членам в выражениях для кинетической энергии, момента инерции и полного углового орбитального момента. Как известно, использование якобиевских координат [15] позволяет учесть изотопические эффекты, но нарушает равноправие тождественных частиц для N-электронного атома, что приводит к сложным граничным условиям соответствующих краевых задач. Это явилось причиной того, что до недавнего времени изотопические эффекты, как правило, учитывались по теории возмущений [1,16]. В недавней работе [17] рассмотрены модифицированные гелиоцентрические координаты для N+1 частиц, которые по сути есть барицентрические координаты Рэдау [18]: с началом отсчета, помещенным в каноническую точку Рэдау-барицентр В, лежащую на линии ON, соединяющей ядро N с центром масс атома O (см. рис. 2). На той же линии лежит центр масс N электронов D. По определению VD есть геометрическое среднее ND и OD , т.е. $ND \cdot OD = (VD)^2$. В этих координатах проис-

ходит разделение $N+1$ переменных, сохраняется диагональный характер всех динамических величин и равноправие всех N электронов после отделения центра инерции системы $N+1$ частиц.

В настоящей работе вводится HSA-представление в барицентрических координатах для гелиеподобных систем, в котором точно учитываются

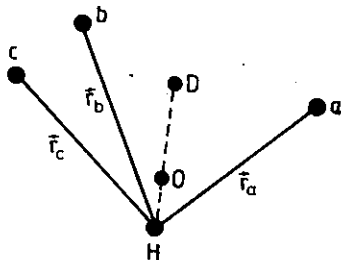


Рис. 1. Гелиоцентрические координаты ($N=3$).

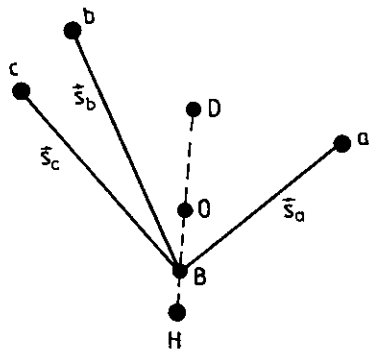


Рис. 2. Барицентрические координаты ($N=3$).

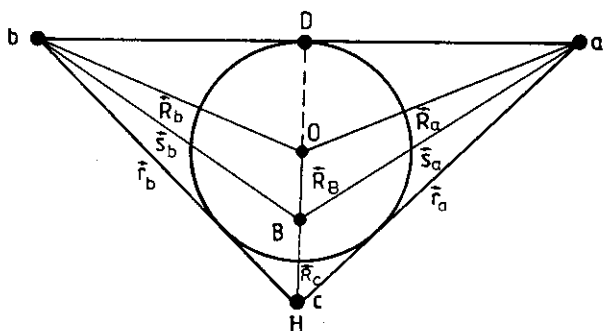


Рис. 3. Баричесентрические координаты ($N=2$) в системе центра масс.

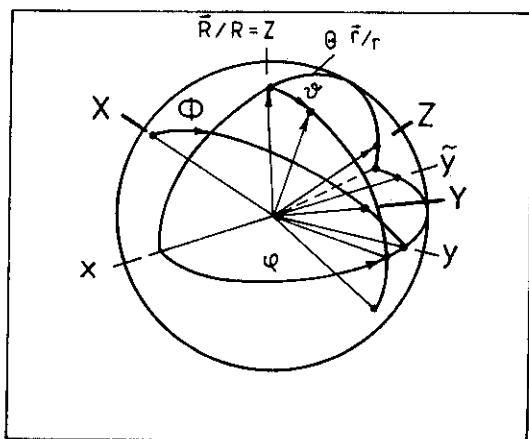


Рис. 4. Вращающаяся система координат xuz задана на сферических ортах вектора $\vec{R} = \{R, \theta, \phi\}$ ($\vec{R} = \vec{s}_a - \vec{s}_b$). Вектор $\vec{r} = \{r, \psi, \varphi\}$ ($\vec{r} = -\vec{s}_c$) задан во вращающейся системе координат xuz : угол ψ - поворот вокруг z , отсчитывается от оси x , угол φ - поворот вокруг \tilde{y} , отсчитывается от оси z , ось \tilde{y} перпендикулярна плоскости трех частиц.

корреляционные и изотопические эффекты в атоме. Рассмотрены различные способы формирования НСА-базиса. Предложена молекулярная классификация НСА-состояний, приведены примеры корреляционных диаграмм. Дана полная классификация дважды возбужденных состояний двухэлектронных систем. Выполнено сопоставление различных классификационных схем. Разработанный подход применен для вычисления энергии основного состояния отрицательного иона водорода с учетом конечной массы ядра. Численно исследованы угловые и радиальные корреляции. Исследована сходимость НСА-разложения.

1. Бариецентрические координаты

Рассмотрим систему трех кулоновских частиц a, b и c с зарядами Z_a, Z_b, Z_c и массами $M_c > M_a \geq M_b$. Будем называть частицы a и b электронами, а частицу c - ядром. Уравнение Шредингера для двухэлектронного атома в атомной системе единиц $e = \hbar = m_e = 1$ имеет вид

$$\hat{H} \Psi = \varepsilon \Psi, \quad \hat{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V}. \quad (1)$$

Здесь

$$\mathcal{T} = -\frac{1}{2} \sum_p M_p^{-1} \Delta_{\vec{R}_p}, \quad p = a, b, c, \quad (2)$$

- оператор кинетической энергии,

$$\mathcal{V} = -\frac{Z_a Z_c}{|\vec{R}_a - \vec{R}_c|} - \frac{Z_b Z_c}{|\vec{R}_b - \vec{R}_c|} + \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}$$

- оператор потенциальной энергии атома, $\Delta_{\vec{R}_p}$ - оператор Лапласа-Бельтрами в \mathbb{R}_p^3 , а $\vec{R}_p \in \mathbb{R}_p^3$ - радиус-вектор p -й частицы (см. рис. 3). Введем бариецентрические координаты $\vec{S}_a, \vec{S}_b, \vec{R}_0$, которые связаны с $\vec{R}_a, \vec{R}_b, \vec{R}_c$ в л.с.я. соотношением

$$\begin{pmatrix} \vec{S}_a \\ \vec{S}_b \\ \vec{R}_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\alpha_c M_a + M_b}{M_a + M_b} & \frac{\alpha_c M_b - M_c}{M_a + M_b} & -\alpha_c \\ \frac{\alpha_c M_a - M_a}{M_a + M_b} & \frac{\alpha_c M_c + M_b}{M_a + M_b} & -\alpha_c \\ \alpha_a^2 & \alpha_b^2 & \alpha_c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R}_a \\ \vec{R}_b \\ \vec{R}_c \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где

$$\alpha_p = (M_p / M_0)^{1/2}, \quad M_0 = M_a + M_b + M_c, \quad p = a, b, c.$$

Бариецентрические координаты (3) имеют простую геометрическую интерпретацию (см. рис. 3). На линии, соединяющей гелиоцентр $H \equiv c$ и центр инерции O системы abc , выбирается каноническая точка Радау B - бариецентр, локализация которой определяется соотношением

$$\begin{aligned}\vec{R}_B &= (1+d_c)^{-1} (\vec{R}_o + d_c \vec{R}_c), \\ \vec{R}_o &= M_o^{-1} \sum_{p=\alpha, \beta, c} M_p \vec{R}_p.\end{aligned}\quad (4)$$

Это означает, что вектора \vec{S}_α и \vec{S}_β отсчитываются от барицентра B :

$$\vec{S}_\alpha = \vec{R}_\alpha - \vec{R}_B, \quad \vec{S}_\beta = \vec{R}_\beta - \vec{R}_B. \quad (5)$$

Аналогичным образом вводятся барицентрические координаты для N -электронного атома:

$$\begin{pmatrix} \vec{S}_1 \\ \vec{S}_2 \\ \vdots \\ \vec{S}_N \\ \vec{R}_o \end{pmatrix} = \hat{B} \begin{pmatrix} \vec{R}_1 \\ \vec{R}_2 \\ \vdots \\ \vec{R}_N \\ \vec{R}_{N+1} \end{pmatrix}, \quad (3')$$

где

$$\hat{B} = \begin{pmatrix} \gamma(\alpha_{N+1} M_1 + \sum_{j=2, \dots, N} M_j) & \gamma \beta_2 & \dots & \gamma \beta_N & -d_{N+1} \\ \gamma \beta_1 & \gamma(\alpha_{N+1} M_2 + \sum_{j=1, 3, \dots, N} M_j) & \dots & \gamma \beta_N & -d_{N+1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \gamma \beta_1 & \gamma \beta_2 & \dots & \gamma(\alpha_{N+1} M_N + \sum_{j=1, \dots, N-1} M_j) & -d_{N+1} \\ d_1^2 & d_2^2 & \dots & d_N^2 & d_{N+1}^2 \end{pmatrix},$$

$$\gamma = (M_o - M_{N+1})^{-1}, \quad \beta_i = d_{N+1} M_i - M_i, \quad i=1, 2, \dots, N.$$

Уравнение Шредингера (I) в координатах (3) с учетом соотношения (4) приобретает вид

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi = \mathcal{E} \Psi, \quad \hat{\mathcal{H}} = -(2M_o)^{-1} \Delta_{\vec{R}_o} + \hat{H}_B, \quad (6)$$

где \hat{H}_B - гамильтониан в барицентрических координатах (5):

$$\hat{H}_B = T + \mathcal{V}_B, \quad T = -(2M_\alpha)^{-1} \Delta_{\vec{S}_\alpha} - (2M_\beta)^{-1} \Delta_{\vec{S}_\beta},$$

$$\mathcal{V}_B = -\frac{Z_\alpha Z_c}{|(1+\gamma_\alpha)\vec{S}_\alpha + \gamma_\beta \vec{S}_\beta|} - \frac{Z_\beta Z_c}{|(1+\gamma_\beta)\vec{S}_\beta + \gamma_\alpha \vec{S}_\alpha|} + \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{S}_\alpha - \vec{S}_\beta|}, \quad (7)$$

$$\gamma_p = (\alpha_c^{-1} - 1) M_p / (M_\alpha + M_\beta), \quad p = \alpha, \beta.$$

Здесь мы учли соотношение между стандартными геоцентрическими $\vec{r}_p = \vec{R}_p - \vec{R}_c$, $p = \alpha, \beta$, и барицентрическими \vec{S}_p координатами:

$$\begin{pmatrix} \vec{r}_\alpha \\ \vec{r}_\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1+\gamma_\alpha & \gamma_\beta \\ \gamma_\alpha & 1+\gamma_\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{S}_\alpha \\ \vec{S}_\beta \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Видно, что движение центра инерции в гамильтониане \mathcal{H} отделяется, поэтому Ψ представима в виде

$$\Psi = \exp\{i \vec{P}_0 \cdot \vec{R}_0\} \Psi(\vec{S}_\alpha, \vec{S}_\beta).$$

Здесь $\mathcal{E} = P_0^2/2M_0 + E$, \vec{P}_0 — сопряженный импульс относительного движения \vec{R}_0 центра инерции O . При переходе в систему центра инерции O (см. рис. 3) имеем

$$H_B \Psi = E \Psi, \quad (9)$$

где

$$H_B = T + \mathcal{V}_B = T + \mathcal{V}^{(0)} + \Delta \mathcal{V} = H^{(0)} + \Delta \mathcal{V}. \quad (10)$$

Оператор $H^{(0)}$ соответствует стандартному гамильтониану в приближении бесконечно тяжелого ядра [1]:

$$\begin{aligned} H^{(0)} &= T^{(0)} + \mathcal{V}^{(0)} = \sum_p T_{cp}^{(0)} + \mathcal{V}^{(0)}, \\ T^{(0)} &= \sum_p T_{cp}^{(0)}, \quad T_{cp}^{(0)} = -(2M_p)^{-1/2} \Delta \vec{S}_p, \quad p = \alpha, \beta, \\ \mathcal{V}^{(0)} &= -Z_\alpha Z_c |\vec{S}_\alpha|^{-1} - Z_\beta Z_c |\vec{S}_\beta|^{-1} + Z_\alpha Z_\beta |\vec{S}_\alpha - \vec{S}_\beta|^{-1}. \end{aligned} \quad (11)$$

Тогда поправка $\Delta \mathcal{V}$, обеспечивающая учет изотопического эффекта, равна

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{V} &= \mathcal{V}_B - \mathcal{V}^{(0)} = \sum_{p=\alpha, \beta} \Delta \mathcal{V}_{cp}, \\ \Delta \mathcal{V}_{cp} &= -Z_p Z_c (|\vec{S}_p + \gamma_\alpha \vec{S}_\alpha + \gamma_\beta \vec{S}_\beta|^{-1} - |\vec{S}_p|^{-1}). \end{aligned} \quad (12)$$

Очевидно, что добавка $\Delta \mathcal{V}$ к $H^{(0)}$ приводит к требуемому сдвигу энергии разьединенных атомов $(c\alpha)$ и $(c\beta)$. Действительно, для гамильтониана разьединенного атома ($e = \hbar = M_p = 1$):

$$H_{cp} = -(2m_p)^{-1/2} \Delta \vec{S}_p - Z_c Z_p |\vec{S}_p|^{-1} = T_{cp}^{(0)} + \mathcal{V}_{cp}^{(0)}, \quad (13)$$

где $m_p = (1 + M_c^{-1})^{-1}$ — приведенная масса (cp) -атома, соответствующая энергии равна

$$E_{cp} = -\frac{1}{2} \frac{(Z_c Z_p)^2}{2n^2} m_p = E_{cp}^{(0)} m_p. \quad (14)$$

В рамках принятой в спектроскопических расчетах точности $\sim 10^{-5}$ а.е. достаточно вычислить первую изотопическую поправку

$$E_{cp} = E_{cp}^{(0)} m_p \approx E^{(0)} (1 - M_c^{-1}) \quad (15)$$

В качестве примера рассмотрим атом $(c\alpha)$. Тогда при $S_\alpha/S_\beta \ll 1$ справедливо соотношение

$$|(1+\gamma_a)\vec{S}_a + \gamma_c\vec{S}_c|^{-1} - |\vec{S}_a|^{-1} = \{(1+\gamma_a)^{-1} - 1\}|\vec{S}_a|^{-1} + O(1). \quad (16)$$

Используя разложение

$$(1+\gamma_a)^{-1} - 1 = -(2M_c)^{-1} + O(M_c^{-2}), \quad (17)$$

с точностью $O(M_c^{-2})$ получаем

$$\Delta \mathcal{V}_{cp} = -(1/2)M_c^{-1} \mathcal{V}_{cp}^{(0)}. \quad (18)$$

Применяя теорему вириала $2T_{cp}^{(0)} = \mathcal{V}_{cp}^{(0)} [I]$:

$$\Delta \mathcal{V}_{cp} = -(M_c)^{-1} T_{cp}^{(0)}, \quad (19)$$

имеем требуемую изотопическую поправку к кинетической энергии

$$T_{cp} = T_{cp}^{(0)}(1 - M_c^{-1}) + O(M_c^{-2}). \quad (20)$$

2. Гиперсферический адиабатический базис

Переход от барисентрических координат к гиперсферическим осуществляется с помощью замены

$$S_a = M_a^{-1/2} R \cos \alpha, \quad S_b = M_b^{-1/2} R \sin \alpha. \quad (21)$$

В результате гамильтониан (10) приобретает вид

$$H_B = -\frac{1}{2R^5} \frac{\partial}{\partial R} R^5 \frac{\partial}{\partial R} + h_B(R). \quad (22)$$

Здесь $h_B(R)$ - угловая часть гамильтониана H_B , зависящая параметрически от R :

$$h_B(R) = -\frac{1}{2R^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \alpha} \frac{\partial}{\partial \alpha} \sin^2 \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} - \frac{\vec{l}_a^2}{\cos^2 \alpha} - \frac{\vec{l}_c^2}{\sin^2 \alpha} \right] + V_B(\alpha, \varphi_{ab}, R), \quad (23)$$

где

$V_B \equiv V_B(\alpha, \varphi_{ab}, R) = R^{-1} \tilde{V}_B(\alpha, \varphi_{ab}) = R^{-1} (\tilde{V}^{(0)} + \Delta \tilde{V})$ - полная потенциальная энергия, поправка $\Delta V = V_B - V^{(0)}$ определена в (12);

\vec{l}_p^2 - квадрат углового момента p -го электрона,

$\varphi_{ab} = \arccos(\vec{S}_a \vec{S}_b / |\vec{S}_a| |\vec{S}_b|)$ - угол между векторами \vec{S}_a и \vec{S}_b .

Явный вид операторов потенциальных энергий $V^{(0)}$ и V_B приведен в приложении А.

Потенциальная энергия V_B обращается в бесконечность в точке тройного соударения частиц $R=0$ и в точках парных столкновений

$$(ab) \quad \vartheta_{ab} = 0, \quad \alpha = \alpha_{ab}, \quad \alpha_{ab} = \text{arctg}((M_b/M_a)^{1/2}),$$

$$(ac) \quad \vartheta_{ab} = \pi, \quad \alpha = \alpha_{ac}, \quad \alpha_{ac} = \text{arctg}\left(\left(\frac{M_b}{M_a}\right)^{1/2} \frac{1+\gamma_a}{\gamma_a}\right),$$

$$(bc) \quad \vartheta_{ab} = \pi, \quad \alpha = \alpha_{bc}, \quad \alpha_{bc} = \text{arctg}\left(\left(\frac{M_b}{M_a}\right)^{1/2} \frac{\gamma_a}{1+\gamma_b}\right). \quad (24)$$

Волновая функция двухэлектронного атома $\Psi \in L^2\{\mathbb{R}^3, S^5(\Omega)\}$ определена в области $\{\mathbb{R}, \Omega\} = \{0 \leq \mathbb{R} < \infty, 0 \leq \alpha \leq \pi/2, 0 \leq \theta_p \leq \pi, 0 \leq \varphi_p \leq 2\pi, p=a, b\}$ и нормирована условием

$$\int \mathbb{R}^2 d\mathbb{R} d\Omega |\Psi(\mathbb{R}, \Omega)|^2 = 1,$$

где

$$d\Omega = d\omega \sin\theta_a \sin\theta_b d\theta_a d\theta_b d\varphi_a d\varphi_b, \\ d\omega = \tau d\alpha, \quad \tau = (M_a M_b)^{-3/2} \mathbb{R}^3 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha.$$

Определим HSA-базис $\{\Phi_j\}_{j=1}^{\infty} \in L^2(S^5)$ как полный набор решений спектральной задачи для уравнения

$$h_B(\mathbb{R}) \Phi_j(\Omega; \mathbb{R}) = E_j(\mathbb{R}) \Phi_j(\Omega; \mathbb{R}). \quad (25)$$

Собственные функции Φ_j удовлетворяют условиям нормировки

$$\langle j | j' \rangle = \int d\Omega \Phi_j^*(\Omega; \mathbb{R}) \Phi_{j'}(\Omega; \mathbb{R}) = \delta_{jj'}. \quad (25a)$$

Гамильтониан (23) имеет дискретный спектр. Собственные значения (энергии) $E_j(\mathbb{R})$ параметрически зависят от гиперрадиуса $\mathbb{R} = (M_a S_a^2 + M_b S_b^2)^{1/2}$.

L^2 Использование точных интегралов движения - полного орбитального L^2 и спинового S^2 моментов, их проекций M_L и M_S на ось Z неподвижной системы координат и полной четности P_{tot} позволяет выполнить парциальный анализ в представлении полного момента для задачи (25). Отделение четырех угловых переменных $\theta_p, \varphi_p, p=a, b$, осуществляется с помощью разложения HSA-функции $\Phi_j(\Omega; \mathbb{R})$ по стандартным биполярным гармоникам $y_{l_a l_b}^{L M_L}(\hat{S}_a, \hat{S}_b) \in L^2(S^2(\hat{S}_a) \times S^2(\hat{S}_b))$:

$$\Phi_j(\Omega; \mathbb{R}) = \sum_{l_a l_b} \Phi_{l_a l_b}^{(j)}(\alpha; \mathbb{R}) y_{l_a l_b}^{L M_L}(\hat{S}_a, \hat{S}_b). \quad (26)$$

Подстановка разложения (26) в уравнение (25) и усреднение по угловым переменным \hat{S}_p приводит к системе обыкновенных дифференциальных уравнений для коэффициентов $\Phi_{l_a l_b}^{(j)}(\alpha; \mathbb{R}) = \sin \alpha \cos \alpha \Phi_{l_a l_b}^{(j)}(\alpha; \mathbb{R})$, $\Phi_{l_a l_b}^{(j)}(\alpha; \mathbb{R}) \in L^2(S^1(\alpha))$:

$$\left[\frac{d^2}{d\alpha^2} - \frac{l_a(l_a+1)}{\cos^2 \alpha} - \frac{l_b(l_b+1)}{\sin^2 \alpha} - 2E_j(\mathcal{R})\mathcal{R}^2 \right] \varphi_{l_a l_b}^{(j)}(\alpha; \mathcal{R}) + \mathcal{R} \sum_{l'_a l'_b} V_{l_a l_b, l'_a l'_b}(\alpha) \varphi_{l'_a l'_b}^{(j)}(\alpha; \mathcal{R}) = 0, \quad (27)$$

где l_p - орбитальный момент p -электрона. Выражения для матричных элементов $V_{l_a l_b, l'_a l'_b}(\alpha)$ приведены в приложении Б. Система дифференциальных уравнений (27) дополняется граничными условиями [5]:

$$\begin{aligned} \varphi_{l_a l_b}^{(j)}(0; \mathcal{R}) &= 0, \\ \varphi_{l_a l_b}^{(j)}(\pi/4; \mathcal{R}) &= (-1)^{L+S+l_a+l_b} \varphi_{l_b l_a}^{(j)}(\pi/4; \mathcal{R}), \\ \frac{d\varphi_{l_a l_b}^{(j)}(\alpha; \mathcal{R})}{d\alpha} \Big|_{\alpha=\pi/4} &= (-1)^{L+S+l_a+l_b+1} \frac{d\varphi_{l_b l_a}^{(j)}(\pi/4; \mathcal{R})}{d\alpha} \Big|_{\alpha=\pi/4}. \end{aligned} \quad (28)$$

В конкретных расчетах ограничиваются первыми $N_\alpha = N_\alpha(l_a, l_b)$ членами в разложении (26), что приводит к краевой задаче (27)-(28) для системы N_α обыкновенных дифференциальных уравнений. В настоящее время имеются универсальные пакеты программ нсатом и всатом [20], позволяющие находить решения спектральной задачи (27)-(28) сеточными методами с заданной точностью.

Решение исходной спектральной задачи (25) может быть также реализовано методом разложения по подходящему базису $\Phi_j^{(0)}(\Omega) \in L^2(S^5)$:

$$\Phi_j(\Omega; \mathcal{R}) = \sum_{j'} g_{j'}^{(j)}(\mathcal{R}) \Phi_{j'}^{(0)}(\Omega). \quad (29)$$

Здесь $g_{j'}^{(j)}(\mathcal{R})$ - коэффициенты, подлежащие определению из соответствующей (25) алгебраической задачи на собственные значения:

$$\sum_{j'} \{ \langle j | h_B(\mathcal{R}) | j' \rangle - E_j(\mathcal{R}) \delta_{jj'} \} g_{j'}^{(j)}(\mathcal{R}) = 0. \quad (30)$$

В качестве такого базиса естественно использовать линейные комбинации

$$\Phi_j^{(0)}(\Omega) = \sum_{\{l_a, l_b\} \in \mathcal{K}} b_{\mathcal{K}}^{(j)} \Phi_{\mathcal{K}}(\Omega) \quad (31)$$

стандартных \mathcal{K} -гармоник $\Phi_{\mathcal{K}}(\Omega)$ из $L^2(S^5)$ - собственных функций оператора гипермомента \mathcal{K}^2 [3]:

$$\mathcal{K}^2 \Phi_{\mathcal{K}}(\Omega) = \mathcal{K}(\mathcal{K}+4) \Phi_{\mathcal{K}}(\Omega), \quad (32)$$

$$\Phi_{\mathcal{K}}(\Omega) = \phi_{k l_a l_b}(\alpha) y_{l_a l_b}^{LM_L}(\hat{s}_a, \hat{s}_b).$$

Здесь $\mathcal{K} = \{ \mathcal{K} l_a l_b \}$ - мультииндекс, $\mathcal{K} = l_a + l_b + 2k$ - гипермомент, $k=0, 1, \dots$ - число узлов "квезирадиальной" функции $\phi_{k l_a l_b}(\alpha)$ по переменной α :

$$\Phi_{klals} = N_{klals} \sin^{l_l} \alpha \cos^{l_a} \alpha P_k^{(l_a+1/2, l_a+1/2)}(\cos 2\alpha),$$

$$N_{klals} = \left\{ \frac{2(2k+l_a+l_l+2)\Gamma(k+1)\Gamma(k+l_a+l_l+2)}{\Gamma(k+l_a+3/2)\Gamma(k+l_l+3/2)} \right\}, \quad (33)$$

N_{klals} - нормировочный коэффициент, $P_k^{(l_a+1/2, l_a+1/2)}(\cos 2\alpha)$ - полином Якоби. Подобный алгебраический подход реализован в работах [21]. Для ускорения сходимости разложения (29) в этих работах предложена известная процедура выбора главной подпоследовательности по корням $\nu = \nu(l_a, l_l)$ алгебраической задачи (30) при фиксированном значении гипермомента \mathcal{K} . Указанная процедура преддиагонализации является необходимой при проведении конкретных расчетов, поскольку разложение по стандартным \mathcal{K} -гармоникам, как известно, медленно сходится [6, 7, 22]. С увеличением \mathcal{R} скорость сходимости, как метода \mathcal{K} -гармоник, так и указанной процедуры с преддиагонализацией, падает. При больших значениях \mathcal{R} следует использовать другой базис $\Phi_j^{(0)}(\Omega) \in L^2(S^5) \sim L^2(S^2 \times S^3)$, элементы которого при $\mathcal{R} \rightarrow \infty$ переходят в волновые функции разведенных атомов ($p\sigma$), $p = \alpha, \ell$:

$$\Phi_{j\rho}(\Omega; \mathcal{R}) = \sum_{j'} f_{j'\rho}^{(j)}(\mathcal{R}) \Phi_{j'\rho}^{(0)}(\Omega), \quad (34)$$

где

$$\Phi_{j\rho}^{(0)}(\Omega) = \sum_{\{n_2, |m_l|\} \in n} a_{\eta\rho}^{(j)} \varphi_{\eta\rho}(\Omega), \quad (35)$$

$$\varphi_{\eta\rho}(\Omega) = \varphi_{\eta\rho}^{(0)}(\mu, \nu) \mathcal{D}_{|m_l| M_L}^{L\lambda}(\Phi, \Theta, \varphi), \quad (36)$$

$$\mathcal{D}_{|m_l| M_L}^{L\lambda} = \mathcal{D}_{|m_l| M_L}^{L\lambda}(\Phi, \Theta, \varphi) = [(\mathcal{R}L+1)/16\pi^2(1+\delta_{m_0})]^{1/2} \times$$

$$\times [(-1)^m D_{m M_L}^L(\Phi\Theta\varphi) e^{im\varphi} + \delta D_{-m M_L}^L(\Phi\Theta\varphi) e^{-im\varphi}],$$

$$\mu = r_p + z, \quad \nu = r_p - z, \quad z = r_p \cos \Theta \alpha \ell,$$

$$\varphi_{\eta\rho}^{(0)}(\mu, \nu) = \frac{(z_c z_p)^{j/2}}{n^2} C_{n_2 n_2 m} \varphi_{n_2 m} \left(\frac{z_c z_p}{n} \mu \right) \varphi_{n_2 m} \left(\frac{z_c z_p}{n} \nu \right), \quad (37)$$

$$C_{n_2 n_2 m} = \{ 2 n_2! [(n_2 + |m_l|)!]^{-1} n_2! [(n_2 + |m_l|)!]^{-1} \}^{1/2},$$

$$\varphi_{n_j m}(x) = [(n_j + |m_l|)!]^{-1} x^{|m_l|/2} \exp(-x/2) L_{n_j + |m_l|}^{|m_l|}(x),$$

$$x = \mu, \nu, \quad n = n_1 + n_2 + m + 1, \quad n \approx n', \quad m \approx m', \quad n_j \approx n_j, \quad j = 1, 2.$$

Здесь $f_{j\rho}^{(j)}(\mathcal{R})$ - коэффициенты, подлежащие определению из соответствующей (25) алгебраической задачи на собственные значения

$$\sum_{j'} \{ \langle j | h_V(\mathcal{R}) | j' \rangle - E_j(\mathcal{R}) \delta_{jj'} \} f_{j'\rho}^{(j)}(\mathcal{R}) = 0, \quad (38)$$

$\eta_p = \{n_1^p, n_2^p, m^p\}$ - мультииндекс, $n^p \equiv n$ - главное квантовое число разведенного атома, $\Phi_{jpp}^{(0)}(\Omega)$ - правильные функции нулевого приближения, $\gamma_{\eta p}^{(0)}(\mu, \nu) \exp\{im\varphi\}/\sqrt{2\pi}$ - кулоновские параболлические функции в молекулярной системе координат xyz $\vec{e}_x = \vec{e}_0$, $\vec{e}_y = \vec{e}_\Phi$, $\vec{e}_z = \vec{e}_R$ (см. рис. 4) в представлении полного момента L , $L_{\kappa+m_1}(x)$ - полином Лагерра, $\mathcal{D}_{ML}^{\lambda}$ - симметризованная \mathcal{D} -функция Вигнера [19], m и M_L - собственные значения проекций L_z и L_z оператора полного орбитального момента $\vec{L} = \vec{L}_a + \vec{L}_b$ на молекулярную z и фиксированную Z оси, $\lambda = 6(-1)^L = (-1)^{\kappa} = (-1)^{L_a+L_b} = \pi$ и $\delta = \pm 1$ - собственные значения операторов P_{tot} - полной четности и P_{yz} - отражения в плоскости yz молекулярной системы координат: $\varphi \rightarrow \pi - \varphi$ (см. рис. 4). Введенные квантовые числа $\{L M_L \delta\}$ являются точными. Существенного ускорения сходимости разложения (34) можно достигнуть с помощью процедуры преддиагонализации - выбором главной подпоследовательности по корням $q = q(n_2, m)$ алгебраической задачи (38) при фиксированном значении главного квантового числа n .

2а. Классификация состояний при $R \rightarrow 0$

При $R \rightarrow 0$ состояния НСА-задачи (25) характеризуются набором квантовых чисел: $j = \{L M_L \pi \mathcal{K}\}$, где $\pi = (-1)^{L_a+L_b}$ - четность, а гипермомент \mathcal{K} фиксирует значение центробежной энергии $E_j^{(0)} = \mathcal{K}(\mathcal{K}+4)/2R^2$. В отсутствие взаимодействия орбитальные моменты электронов l_a и l_b являются хорошими квантовыми числами, т.е. по ним есть вырождение при фиксированном значении \mathcal{K} . При включении взаимодействия γ_B вырождение снимается. Тогда в качестве правильных функций нулевого приближения естественно использовать линейную комбинацию (31):

$$\Phi_j^{(0)}(\Omega) = \sum_{\{l_a, l_b\} \in \mathcal{K}} b_{\mathcal{K}}^{(j)} \Phi_{klal_b}^{(j)}(\alpha) y_{l_a l_b}^{L M_L}(\hat{s}_a, \hat{s}_b). \quad (39)$$

Здесь коэффициенты $b_{\mathcal{K}}^{(j)}$ определяются одновременно с первой поправкой $E_j^{(1)}$ к терму $E_j^{(0)}(R)$:

$$E_j(R) = E_j^{(0)} + E_j^{(1)} R^{-1} + E_j^{(2)} + O(R) \quad (40)$$

из соответствующего секулярного уравнения

$$\sum_{\{l_a, l_b\} \in \mathcal{K}} \left\{ \langle L M_L \pi \mathcal{K} l_a l_b | \tilde{V}_B(\alpha, \gamma_{ab}) | L M_L \pi \mathcal{K} l'_a l'_b \rangle - E_j^{(0)} \delta_{l_a l'_a} \delta_{l_b l'_b} \right\} b_{\mathcal{K}}^{(j)} = 0 \quad (41)$$

Тогда состояния НСА-базиса характеризуются набором квантовых чисел

$j = \{L M_L \pi \mathcal{K} \nu\}$, где значения $\nu \equiv \nu(l_a, l_b)$ переупорядочивают в порядке возрастания корни $E_j^{(1)}$ секулярного уравнения при фиксированных $\{L M_L \pi \mathcal{K}\}$.

Как показано в работе [23], общая классификация состояний трехчастичных систем в НСА-представлении однозначно устанавливается в молекулярной системе координат. Принимая во внимание это обстоятельство, преобразуем волновую функцию $\Psi^{L M_L \pi}(\vec{S}_a, \vec{S}_b)$ двухэлектронного атома, заданную в системе координат XYZ с началом в точке B и фиксированной осью Z , в молекулярную - xyz с осью z , соединяющей электрон b с электроном a :

$$\Psi^{L M_L}(\vec{S}_a, \vec{S}_b) = \sum_{|m|=(L-\mathcal{G})/2}^{L} \Psi_{|m|}^{L \mathcal{G}}(\mathcal{Q}, \alpha, \nu) \mathcal{D}_{|m| M_L}^{L \lambda}(\Phi, \Theta, \Psi). \quad (42)$$

Здесь $\Psi_{|m|}^{L \mathcal{G}}$ - волновая функция двухэлектронного атома в молекулярной системе координат $\vec{e}'_x = \vec{e}_\theta, \vec{e}'_y = \vec{e}_\phi, \vec{e}'_z = \vec{e}_r$ (см. рис. 4). Напомним, что квантовые числа $\{L M_L \mathcal{G}\}$ являются точными. Переход в молекулярное представление позволяет определить кратность вырождения по l_a и l_b при фиксированных значениях точных $\{L M_L \mathcal{G}\}$ и приближенного $\mathcal{K} = \mathcal{K}_0$ квантовых чисел. Заметим, что полная четность $\lambda = \mathcal{G}(-1)^L = (-1)^{\mathcal{K}}$. Так, для состояний с $\mathcal{G} = +1$ имеем $\mathcal{K} = L + 2s$, где $s = 0, 1, 2, \dots$ и кратность вырождения ν_{max} по l_a и l_b равна $\nu_{max} = (s+1)(L+1)$, а для $\mathcal{G} = -1$ соответственно: $\mathcal{K} = L + 2s + 1$, где $s = 1, 2, \dots$ и $\nu_{max} = L(s+1)$. При суммировании по l'_a и l'_b в секулярном уравнении (41) следует учесть условия:

$$(1-\mathcal{G})/2 \leq l'_a \leq L + s, \quad l'_b \leq \mathcal{K} - l'_a, \quad \mathcal{G} = (-1)^{L-l'_a-l'_b}. \quad (43)$$

Итак, в молекулярном представлении возникнет однозначная классификация состояний $j = \{L M_L \mathcal{G} \mathcal{K} \nu\}$ в окрестности канонической точки Реддау $\mathcal{Q} = 0$.

При перестановке тождественных частиц a и b (электронов) имеет место соотношение

$$\mathcal{G}(-1)^L (-1)^S = p = \begin{cases} +1 - g(\text{even}) \\ -1 - u(\text{ngerade}) \end{cases}, \quad (44)$$

которое связывает g (четные) и u (нечетные) молекулярные состояния со значением спина $\vec{S} = \vec{S}'_a + \vec{S}'_b$ при фиксированных значениях полной четности $\lambda = \mathcal{G}(-1)^L = \pi$. Это позволяет при фиксированных значениях S и λ указать дополнительную g или u четность базисных НСА-функций. Тем самым отпадает необходимость вводить дополнительное квантовое число $A = \pi(-1)^{S+|m|}$ [24, 25], поскольку $|m|$ - проекция \vec{L} на молекулярную ось z не сохраняется. Таким образом, полная клас-

сификация HSA-базиса при $\mathcal{R} = 0$ однозначно определяется набором квантовых чисел $j = \{L, M_L, \pi, \mathcal{K}, \nu, S\}_{(p)}$.

26. Классификация состояний при $\mathcal{R} \rightarrow \infty$

Исследование асимптотик термов и состояний HSA-базиса (25) достаточно провести для гамильтониана $H^{(0)}$ (II). При этом возмущение $\Delta \mathcal{Y}$ (I2) можно учесть, применяя теорему вириала (I9). Рассмотрим для определенности разведенный атом $(c, p = a)$ с зарядом ядра $Z_c \equiv Z$ в поле удаленного электрона b . При $\mathcal{R} \rightarrow \infty$ молекулярную ось квантования \mathbf{z} можно направить вдоль вектора $\vec{R} \equiv \vec{S}_a$ и выбрать в качестве независимых переменных [26]

$$\vec{R} = \mathcal{R} \vec{e}_z, \quad \mathcal{R} = \sqrt{\rho} R = (R^2 + S_a^2)^{1/2}, \quad \vec{z}' = D(\Theta\Phi) \vec{S}_a / \mathcal{R}. \quad (45)$$

Компоненты векторов \vec{z}' и \vec{R} определены во вращающейся системе координат с осью \mathbf{z} , направленной по $\vec{R} = R \vec{e}_R$, и осями x и y , направленными по сферическим ортам \vec{e}_θ и \vec{e}_ϕ . Переход из неподвижной системы координат XYZ во вращающуюся осуществляется с помощью матрицы поворота $D(\Theta\Phi)$, определенной в [I9]. Уравнение Шредингера в естественных переменных (45) имеет вид

$$H \Psi' = E \Psi', \quad H = -\frac{1}{2} \frac{1}{\mathcal{R}^5} \frac{\partial}{\partial \mathcal{R}} \mathcal{R}^5 \frac{\partial}{\partial \mathcal{R}} + h_p(\mathcal{R}), \quad (46)$$

где

$$h_p(\mathcal{R}) = -\frac{1}{2} \frac{\rho^2}{\mathcal{R}^2} \Delta_{\vec{z}'} + \frac{\rho}{\mathcal{R}^2} \vec{z}' \cdot \nabla_{\vec{z}'} + V + \rho \frac{\vec{L}^2 - 2\vec{L}_p \vec{L}}{2\mathcal{R}^2}, \quad (47)$$

$$V = \frac{\sqrt{\rho}}{\mathcal{R}} \left(-\frac{Z}{z'} - \frac{Z}{\mathcal{R}} + \frac{1}{|\vec{z}' - \vec{e}_R|} \right), \quad \rho = (1 + z'^2).$$

Перейдем от волновой функции Ψ' к $\tilde{\Psi}' = \rho^{3/2} \mathcal{R} \Psi'$, тогда $\tilde{H} \tilde{\Psi}' = E \tilde{\Psi}'$:

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= -\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{R}^2} + \frac{3}{\mathcal{R}} \frac{\partial}{\partial \mathcal{R}} \right\} + \tilde{h}_p + \frac{3}{2} \mathcal{R}^{-2}, \\ \tilde{h}_p &= -\frac{1}{2} \frac{\rho^2}{\mathcal{R}^2} \Delta_{\vec{z}'} + \frac{2\rho}{\mathcal{R}} Q^{(0)} + \rho \frac{\vec{L}^2 - 2\vec{L}_p \vec{L}}{2\mathcal{R}^2} - \frac{3}{2} \mathcal{R}^2, \\ Q^{(0)} &= -\left(3/2 + z' \cdot \nabla_{z'} \right). \end{aligned} \quad (48)$$

При этом собственные функции $\tilde{\Phi}_{i,p}(\vec{S}_2; \mathcal{R})$ гамильтониана \tilde{h}_p нормированы с элементом объема $d\tilde{\Omega} = \mathcal{R}^3 d^3 z' \sin \theta d\theta d\phi$, а полный элемент объема $d\tilde{v} = d\mathcal{R} d\tilde{\Omega}$. Перейдем от безразмерной переменной \vec{z}' к $\vec{z} = \mathcal{R} \vec{z}'$, тогда асимптотический гамильтониан \tilde{h}_p с точностью до членов $O(\mathcal{R}^{-1})$ переходит в гамильто-

ниан разьединенного атома ($c, p = a$)

$$\begin{aligned}
 h_{as} = & -\frac{1}{2} \left(1 + \frac{z^2}{\mathcal{R}^2}\right) \Delta_{\vec{z}} + \frac{2}{\mathcal{R}^2} \left(1 + \frac{z^2}{\mathcal{R}^2}\right) Q^{(0)} - \\
 & - \left(1 + \frac{z^2}{\mathcal{R}^2}\right)^{1/2} \left\{ \frac{z}{r} + \frac{z}{\mathcal{R}} - \frac{1}{|\vec{z} - \mathcal{R}\vec{e}_R|} \right\} + \\
 & + \left(1 + \frac{z^2}{\mathcal{R}^2}\right) \frac{\vec{L}^2 - 2\vec{L}_p\vec{L}}{\mathcal{R}^2} - 3/2 \mathcal{R}^2.
 \end{aligned} \tag{49}$$

Соответствующий элемент объема равен $d\tau_{as} = d^3z \sin\theta d\theta d\Phi$.

Уравнение Шредингера для $\Psi_{as}(\vec{z}, \vec{R})$ приобретает вид

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{R}^2} + \frac{Q^{(0)}}{\mathcal{R}} \frac{\partial}{\partial \mathcal{R}} + \frac{4+K^{(0)}}{2\mathcal{R}^2} + h_{as} - E \right\} \Psi_{as} = 0, \tag{50}$$

где

$$K^{(0)} = -1 - [(\vec{z} \cdot \nabla_{\vec{z}}) + 2(\vec{z} \cdot \nabla_{\vec{z}})] \tag{51}$$

Рассмотрим асимптотику термов $E_{ip}(\mathcal{R})$ и решений $\Phi_{ip}(\vec{z}, \theta, \Phi; \mathcal{R})$ уравнения

$$\{h_{as} - E_{ip}(\mathcal{R})\} \Phi_{ip}(\vec{z}, \theta, \Phi; \mathcal{R}) = 0. \tag{52}$$

Используя разложение гамильтониана (49) по обратным степеням \mathcal{R}^{-1} при $z^{-1}\mathcal{R} \gg 1$

$$h_{as} = h^{(0)} - (z-1)\mathcal{R}^{-1} + V^{(2)}\mathcal{R}^{-2} + o(\mathcal{R}^{-3}), \tag{53}$$

где

$$h^{(0)} = -1/2 \Delta_{\vec{z}} - z/2,$$

$$V^{(2)} = z - z^2 \Delta_{\vec{z}} - 1/2 z^2 + 2 Q^{(0)} - 3/2, \quad z = z \cos \vartheta_{ad},$$

будем искать решения (52) в виде

$$\begin{aligned}
 E_{ip}(\mathcal{R}) = & E_{ip}^{(0)} + E_{ip}^{(1)}\mathcal{R}^{-1} + E_{ip}^{(2)}\mathcal{R}^{-2} + \dots, \\
 \Phi_{ip}(\Omega; \mathcal{R}) = & \Phi_{ip}^{(0)}(\Omega) + \mathcal{R}^{-1} \Phi_{ip}^{(1)}(\Omega) + \dots,
 \end{aligned} \tag{54}$$

где $E_{ip}^{(0)} = -z^2/2n^2$, $E_{ip}^{(1)} = -(z-1)$ и $\Phi_{ip}^{(0)}(\Omega)$ — соответственно энергия и правильная функция нулевого приближения атома (cp) с фиксированным главным квантовым числом n . Для построения классификации состояний необходимо учесть в разложении (54) члены $\sim \mathcal{R}^{-2}$, которые снимают кулоновское вырождение в слое параболических состояний

$|n_1 n_2 m\rangle$ с фиксированным главным квантовым числом $n = n_1 + n_2 + m + 1$, $m \equiv |m|$. Эквивалентный оператор, соответствующий возмущению

нию $\sim \mathcal{Q}^{-2}$, имеет вид

$$\tilde{\Lambda}_p^{(0)} = -\frac{3}{2} \frac{n}{Z} A_z + \frac{1}{2} \left[\frac{3}{2} \vec{\ell}_p^2 - \left(\frac{1}{2} n^2 + 4 \right) \right] + \frac{\vec{L}^2 - 2\vec{\ell}_p \vec{L}}{2}. \quad (55)$$

Здесь A_z - проекция на ось z вектора Рунге-Ленца. Собственные значения и собственные функции эквивалентного оператора $\tilde{\Lambda}^{(0)}$ представляют искомые поправки $E_{ip}^{(2)}$ в разложении (54) и правильные функции нулевого приближения $\Phi_{ip}^{(0)}(\Omega)$. Последние будем искать в виде линейной комбинации

$$\Phi_{ip}^{(0)}(\Omega) = \sum_{m=(\lambda-6)/2}^{\min(L, n-1)} \sum_{n_2=0}^{n-m-1} a_{n_2 m}^{ip} \Psi_{n_1 n_2 m}^{L m \lambda}(\Omega), \quad (56)$$

$$\Psi_{n_1 n_2 m}^{L m \lambda}(\Omega) = \varphi_{n_1 n_2 m}^{(0)}(\mu, \nu) \mathcal{D}_{m M_L}^{L \lambda}(\Phi, \Theta, \varphi),$$

кулоновских параболических функций $\varphi_{n_1 n_2 m}^{(0)}(\mu, \nu)$, $\mu = z+z$, $\nu = z-z$, во вращающейся системе координат в представлении полного момента L . Коэффициенты $a_{n_2 m}^{ip}$ находятся из решения секулярного уравнения

$$\sum_{m'=(\lambda-6)/2}^{\min(L, n-1)} \sum_{n_2=0}^{n-m-1} \left[\langle n_1 n_2 m L M_L \lambda | \tilde{\Lambda} | n_1' n_2' m' L M_L \lambda \rangle - E_{ip}^{(2)} \delta_{n_2 n_2'} \delta_{m m'} \right] a_{n_2' m'}^{ip} = 0. \quad (57)$$

Здесь состояния характеризуются набором квантовых чисел ip : $i = \{L M_L \sigma n q\}_{(0)}$, где значения q нумеруют в порядке возрастания корни $E_{ip}^{(0)}$ секулярного уравнения (57) при фиксированных $L M_L \lambda n$. При $L \geq n-1$ число корней (57) равно n^2 , причем $n(n+1)/2$ - имеет четность $\lambda = +(-1)^L$, а $n(n-1)/2$ - $\lambda = -(-1)^L$. Последние вырождены с состояниями противоположной четности. Таким образом, всего имеется $n(n+1)/2$ невырожденных корней (57) при фиксированных $L M_L n$ (стандартное $(2L+1)$ -кратное вырождение M_L остается). Решая секулярное уравнение (57), получаем выражение для термина (54) с точностью $O(\mathcal{Q}^{-2})$.

Принимая во внимание, что матричные элементы операторов $Q^{(0)}$ и $K^{(0)}$ в уравнении (50) равны

$$\langle \Phi_{ip} | Q^{(0)} | \Phi_{jp} \rangle = 0, \quad Q_{ipjp}^{(0)} = \frac{1}{2} (E_{ip}^{(0)} - E_{jp}^{(0)}) \langle \Phi_{ip} | z^2 | \Phi_{jp} \rangle, \quad (58)$$

$$\langle \Phi_{ip}^{(0)} | K^{(0)} | \Phi_{jp} \rangle = \langle \Phi_{ip}^{(0)} | -\frac{1}{2} \vec{\ell}_p^2 + \frac{1}{2} n^2 | \Phi_{jp} \rangle,$$

имеем следующее выражение для эффективного потенциала с точностью $O(\mathcal{Q}^{-2})$:

$$U_{ipip} = -\frac{Z^2}{n^2} - 2(Z-1)\mathcal{Q}^{-1} + \Lambda_p \mathcal{Q}^{-2}. \quad (59)$$

Здесь Λ_p - собственное значение оператора

$$\Lambda_p = -3 \frac{n}{Z} A_z + (\vec{L} - \vec{L}_p)^2 \quad (60)$$

- дипольного интеграла движения [27, 28]. Для разьединенного атома $(c, p = \ell)$ с зарядом ядра $Z_c \equiv Z$ в поле электрона a справедливо аналогичное представление. В результате имеем полную классификацию состояний HSA-базиса $i_p = \{L M_L \pi n_p q_p S\}_{(p)}$, $p = a, b$, $\lambda = 5(-1)^L = \pi$. Состояния $p = a, b$ в пределе разьединенных атомов вырождены по четности $p = g, u$. Поэтому для описания рассеяния электрона на одноэлектронном атоме естественно перейти к (a, b) -представлению

$$\begin{aligned} |a\rangle &= 2^{-4/2} (|g\rangle + |u\rangle), \\ |b\rangle &= 2^{-4/2} (|g\rangle - |u\rangle). \end{aligned} \quad (61)$$

2в. Корреляционные диаграммы

Полная классификация HSA-состояний определяется следующими наборами квантовых чисел: $\{L M_L \pi X \nu S\}_{(p)}$ (при $R \rightarrow 0$) и $\{L M_L \pi n_p q_p S\}_{(p)}$ (при $R \rightarrow \infty$). При фиксированных значениях точных квантовых чисел L, S и π нет пересечений термов и существует однозначная связь между наборами $\{X \nu\}$ и $\{n q\}$. Поэтому имеется наглядное соответствие между классификацией состояний $\{n q\}$ разьединенных атомов ($R \rightarrow \infty$) с состояниями $\{X \nu\}$ в окрестности точки тройного соударения ($R \rightarrow 0$). Оно устанавливается с помощью корреляционных диаграмм - сравнением термов, полученных по формулам (40) ($R \rightarrow 0$) и (54) ($R \rightarrow \infty$) с численными термами. На рис. 5 схематически изображена корреляционная диаграмма для $^2S^e$ ($p = g$) состояний двухэлектронных атомов. Можно установить также соответствие между HSA-классификацией через $i = \{X \nu\}$ со стандартной адиабатической $i = \{N l m\}$ [19]. Здесь N - главное квантовое число в пределе объединенного атома, а $l = l_a = l_b$. Отождествляя число узлов k по переменной α с радиальным квантовым числом $n_2 = N - l - 1$, получаем $X = 2(N-1)$. В таблице I выполнено сопоставление HSA-классификаций $i = \{X \nu\}$ и $i = \{n q\}$ со стандартной адиабатической $i = \{N l m\}$, с классификацией разьединенного атома $i = \{n_1 n_2 m\}$ [19], а также с $i = \{n K T\}$ классификацией Геррика и Синаноглу [32]. Здесь n - главное квантовое число разьединенного атома, n_1, n_2, m - параболические квантовые числа, $K = n_2 - n_1$, а $T = m$. В таблице приведены также значения корней $E_{X \nu}^{(a)}$ и $E_{n q}^{(b)}$ секулярных уравнений (41) и (57) для системы H^- , использованные при составлении корреляционной диаграммы. Другой пример корреляционной диаграммы для $^1P^o$ -состояний приведен на

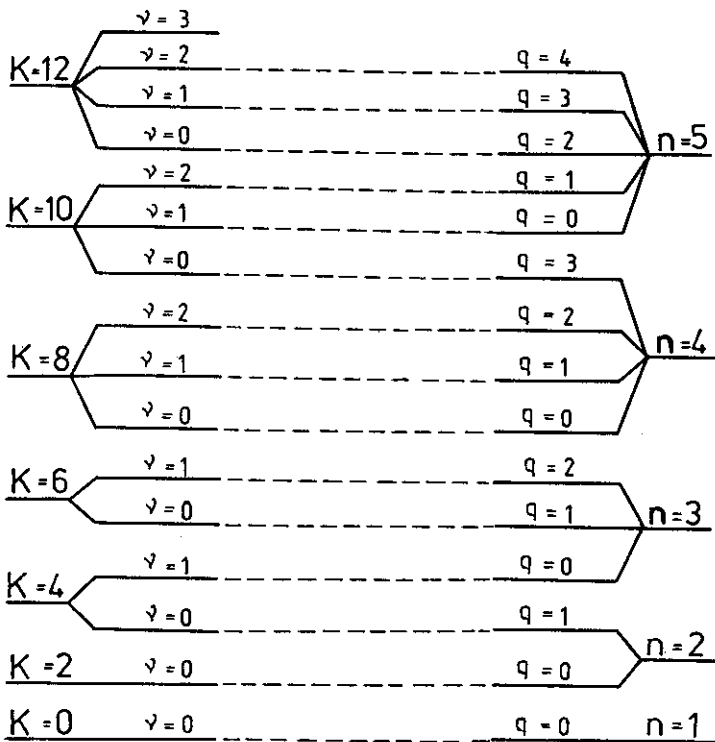


Рис. 5. Корреляционная диаграмма для ${}^2S^e$ -состояний двухэлектронных систем.

рис. 6. Отметим, что в HSA-представлении имеются точки квазипересечений [6,7,10,12]. В окрестности этих точек радиальные матричные элементы неadiaбатической связи имеют ярко выраженные максимумы [9,12]. Точки квазипересечения термов соответствуют точкам точного пересечения термов стандартной задачи двух центров с разделяющимися переменными [19]. Сингулярное поведение матричных элементов в точках квазипересечений можно устранить с помощью перехода к гиперсферическому (HSD) базису (см., напр., [9]). При переходе к HSD-представлению квазипересечения становятся точными пересечениями, а термы теперь напоминают [33] соответствующие термы задачи двух центров (см. [12,19]). В этом случае необходимо внести соответствующие изменения в корреляционные диаграммы, связывающие $\mathcal{R}=0$ и $\mathcal{R}=\infty$.

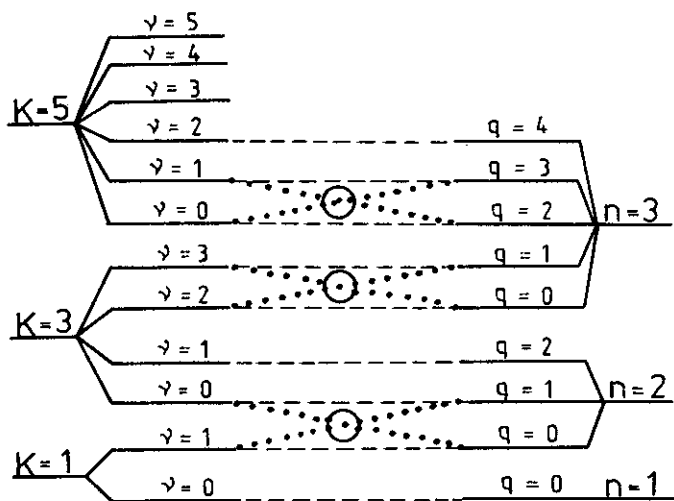


Рис. 6. Корреляционная диаграмма для $^1P^0$ -состояний двухэлектронных систем. Переход к диабатическому представлению отмечен на рис. пунктирными линиями. Точки квазипересечений обведены кружками.

Для этого нужно поменять местами отвечающую рассматриваемой точке квазипересечения пару состояний $i = \{nq\}$ при $\lambda \rightarrow \infty$ в соответствии с корреляционной диаграммой стандартной задачи двух центров. На рис. 6 эта перестановка отмечена пунктирными линиями для точек квазипересечений $^1P^0$ термов, обведенных кружками. Аналогично могут быть построены корреляционные диаграммы и для других состояний. Таким образом, HSA -базис по сути соответствует диабатическому базису для стандартной задачи двух центров с разделяющимися переменными. Более подробному исследованию корреляционных диаграмм будет посвящена отдельная работа.

Таблица I. Сопоставление HSA-классификаций $i=\{X_{\nu}\}$ ($R \rightarrow 0$) и $i=\{nq\}$ ($R \rightarrow \infty$) со стандартной адиабатической $i=\{Nlm\}$ [19], с классификацией разьединенного атома $i=\{n_1 n_2 m\}$ [19], а также с классификацией $i=\{nkt\}$ Геррика и Синаноглу [32]. $E_{X_{\nu}}^{(1)}$ и $E_{nq}^{(2)}$ - значения корней секулярных уравнений (4I) и (57) для H^- . Используемые квантовые числа пояснены в тексте.

N l m	$E_{X_{\nu}}^{(1)}$	X_{ν}	nq	$E_{nq}^{(2)}$	n_1 n_2 m	n k T
1 0 0	4,3698	0 0	10	-0,5	0 0 0	1 0 0
2 0 0	3,1904	2 0	20	-6,6847	0 1 0	2 1 0
3 2 0	2,7437	4 0	21	5,6847	1 0 0	2 -1 0
3 0 0	7,3319	4 1	30	-19,9250	0 2 0	3 2 0
4 2 0	2,4489	6 0	31	1,3383	1 1 0	3 0 0
4 0 0	5,0187	6 1	32	17,0867	2 0 0	3 -2 0
5 4 0	2,2363	8 0	40	-40,1747	0 3 0	4 3 0
5 2 0	4,5893	8 1	41	-10,2874	1 2 0	4 1 0
5 0 0	8,5405	8 2	42	14,8536	2 1 0	4 -1 0
6 4 0	2,0634	10 0	43	33,6085	3 0 0	4 -3 0
6 2 0	4,1697	10 1	50	-67,4277	0 4 0	5 4 0
6 0 0	6,3559	10 2	51	-28,3834	1 3 0	5 2 0
7 6 0	1,9212	12 0	52	5,0036	2 2 0	5 0 0
7 4 0	3,8896	12 1	53	33,6971	3 1 0	5 -2 0
7 2 0	5,4889	12 2	54	55,2104	4 0 0	5 -4 0

3. Система радиальных уравнений

HSA-разложение для волновой функции $\Psi(\rho, \Omega)$ двухэлектронного атома имеет вид

$$\Psi(\rho, \Omega) = \rho^{-1} \sum_j X_j(\rho) \Phi_j(\Omega; \rho) \quad (62)$$

Подстановка этого разложения в уравнение Шредингера (9) и усреднение по HSA-базису приводит к системе обыкновенных дифференциальных уравнений для радиальных функций $X = X(\rho)$:

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + 2E - U_{jj} \right) X_j = \sum_{j' \neq j} U_{jj'} X_{j'} \quad (63)$$

$$X_j(0) = X_j(\infty) = 0 \quad (64)$$

Здесь $\{U_{jj'}\}_{j,j'=1}^{\infty}$ - квадратная матрица, определяемая соотношениями

$$U_{jj'} = W_j \delta_{jj'} + K_{jj'} + 2Q_{jj'} \frac{d}{d\rho}, \quad (65)$$

$$W_j = 2E_j + 4\rho^{-2}$$

$$K_{jj'} = \langle \Phi_j | -\frac{\partial^2}{\partial \mathcal{R}^2} - \frac{3}{\mathcal{R}} \frac{\partial}{\partial \mathcal{R}} | \Phi_{j'} \rangle - \mathcal{R}^{-2} \delta_{jj'} ,$$

$$Q_{jj'} = \langle \Phi_j | -\frac{\partial}{\partial \mathcal{R}} | \Phi_{j'} \rangle - 3/2 \mathcal{R}^{-1} \delta_{jj'} .$$

Матрица $K_{jj'}$ представима в виде суммы симметричных и антисимметричных матриц

$$K_{jj'} = H_{jj'} + \left(\frac{d}{d\mathcal{R}} Q_{jj'} \right) - 1/4 \mathcal{R}^{-2} \delta_{jj'} ,$$

$$H_{jj'} = H_{j'j} = \int d\Omega \frac{\partial \Phi_j}{\partial \mathcal{R}} \frac{\partial \Phi_{j'}}{\partial \mathcal{R}} - 3/4 \mathcal{R}^{-2} \delta_{jj'} , \quad (66)$$

$$K_{jj'} - K_{j'j} = 2 \left(\frac{d}{d\mathcal{R}} Q_{jj'} \right) , \quad Q_{jj'} = -Q_{j'j} .$$

Тогда матрицу "потенциалов" U можно представить в явно самосопряженной форме

$$U = W + H - 1/4 \mathcal{R}^{-2} I + Q \frac{d}{d\mathcal{R}} + \frac{d}{d\mathcal{R}} Q . \quad (67)$$

Матричные элементы (67) имеют простую структуру и вычисляются через коммутатор

$$[\partial/\partial \mathcal{R} , h_B] = -2 \mathcal{R}^{-1} h_B + \mathcal{R}^{-1} \gamma_B ,$$

$$Q_{jj'} = [\mathcal{R}(E_j - E_{j'})]^{-1} \langle j | \gamma_B | j' \rangle , \quad (68)$$

$$H_{jj'} = -\sum_{j''} Q_{jj''} Q_{j''j'} , \quad H = -Q^2 .$$

При $j = j'$ (68) приводит к теореме Гельмана-Вейнмана

$$\langle j | \gamma_B | j' \rangle = \mathcal{R} \frac{d}{d\mathcal{R}} E_j + 2E_j . \quad (69)$$

Рассмотрим асимптотику радиальных решений системы уравнений (63) в окрестности точки $\mathcal{R} = 0$ - бариецентра B :

$$\left\{ \frac{d^2}{d\mathcal{R}^2} + 2E - W_i + \frac{1}{4\mathcal{R}^2} - \tilde{K}_{ii} \right\} \chi_i - \sum_{j \neq i} (K_{ij} + 2Q_{ij} \frac{d}{d\mathcal{R}}) \chi_j = 0 . \quad (70)$$

Здесь $\tilde{K}_{ij} = K_{ij} + 1/4 \mathcal{R}^{-2} \delta_{ij}$, Q_{ij} - регулярные в нуле матричные элементы (65), а $W_i = W_i^{(0)} \mathcal{R}^{-2} + 2E_i^{(1)} \mathcal{R}^{-1} + 2E_i^{(2)} + \dots$,

где $W_i^{(0)} = \mathcal{X}(\mathcal{X}+4) + 4 = (\mathcal{X}+2)^2$. Решение (70) ищем в виде

$$\chi_j(\mathcal{R}) = \sum_{i_0} \mathcal{R}^{\mathcal{X}_0 + 5/2} F_{ji_0}(\mathcal{R}) , \quad (71)$$

что позволяет выделить ведущую особенность $\sim \mathcal{R}^{-2}$:

$$\left\{ \frac{d^2}{d\mathcal{R}^2} + 2E - W_i + \frac{1}{4\mathcal{R}^2} + \frac{(\mathcal{K}_o + 5/2)(\mathcal{K}_o + 3/2)}{\mathcal{R}^2} \right\} F_{i i_o} +$$

$$+ \sum_j \left\{ \tilde{K}_{ij} + 2(\mathcal{K}_o + 5/2) Q_{ij} \mathcal{R}^{-1} + 2[-(\mathcal{K}_o + 5/2) \mathcal{R}^{-1} \delta_{ij} + Q_{ij}] \frac{d}{d\mathcal{R}} \right\} F_{j i_o} = 0. \quad (72)$$

Решение системы (72) ищем, следуя В.А.Фоку [4], в виде разложения

$$F_{j i_o}(\mathcal{R}) = \sum_{t=0} F_{j i_o}^{(t)} \mathcal{R}^t + \sum_{t=2} \sum_{s=1} F_{j i_o}^{(t,s)} \mathcal{R}^t (\ln \mathcal{R})^s. \quad (73)$$

Первые члены этого разложения определяются соотношениями [23]:

$$F_{j i_o}^{(0)} = \delta_{j i_o}, \quad F_{i_o i_o}^{(1)} = E_{i_o}^{(1)} / (\mathcal{K}_o + 5/2),$$

$$F_{j i_o}^{(1)} = \frac{[2(\mathcal{K}_o + 2) + 1] Q_{j i_o}(0)}{(\mathcal{K}_o + 3)^2 - (\mathcal{K}_j + 2)^2},$$

$$F_{j i_o}^{(2)} = \frac{B_{j i_o}}{(\mathcal{K}_o + 4)^2 - (\mathcal{K}_j + 2)^2},$$

$$B_{j i_o} = \sum_{j'} \left\{ [2(\mathcal{K}_o + 2) + 3] Q_{j j'}(0) + 2E_j^{(1)} \delta_{j j'} \right\} F_{j' i_o}^{(1)} +$$

$$+ [2(\mathcal{K}_o + 2) + 1] \frac{d}{d\mathcal{R}} Q_{j i_o}(0) + K_{j i_o}(0) - (2E - 2E^{(0)}) \delta_{j i_o}.$$

Поскольку состояния с четными и нечетными \mathcal{K} не связаны между собой вследствие сохранения полной четности $\lambda = (-1)^L \sigma$, коэффициенты $F_{j i_o}^{(1)}$ регулярны, а знаменатель коэффициентов $F_{j i_o}^{(2)}$ обращается в нуль при $\mathcal{K}_j = \mathcal{K}_o + 2$. Поэтому такие коэффициенты необходимо считать равными нулю:

$$F_{j i_o}^{(2)} = 0 \quad \text{при } j \in \{\mathcal{K}_j = \mathcal{K}_o + 2\}$$

и вместо них вводить коэффициенты

$$F_{j i_o}^{(2,1)} = \left(\frac{B_{j i_o}}{2(\mathcal{K}_o + 4)} \right)_{j \in \{\mathcal{K}_j = \mathcal{K}_o + 2\}}.$$

Последующие члены разложения (73) также могут быть вычислены.

Таким образом, решения системы уравнений (70) по медленной переменной \mathcal{R} содержит нетривиальную логарифмическую часть, начиная с члена $F_{j i_o}^{(2,1)} \mathcal{R}^2 \ln \mathcal{R}$ при $j \in \{\mathcal{K}_j = \mathcal{K}_o + 2\}$, тогда как для

адиабатического базиса и термов задачи (25) имеют место стандартные степенные разложения по \mathcal{Q} . При этом характер логарифмической особенности оказывается явным образом связан с сохранением полной четности трехчастичной системы.

4. Классификация дивжды возбужденных состояний двухэлектронных систем

Начиная со времени экспериментального обнаружения дивжды возбужденных состояний (ДВС) He в 1963 году [29], не прекращаются попытки построения классификационной схемы для таких состояний. Сразу выяснилось [30], что известная классификация для однократно возбужденных состояний, базирующаяся на модели независимых частиц, не в состоянии адекватно описать ДВС, поскольку наличие электронных корреляций приводит к сильному перемешиванию различных конфигураций. Тем не менее для некоторых случаев оказалось возможным построить специальные линейные комбинации из произведений одноэлектронных состояний, позволяющие приближенно описать ДВС. Это так называемая "+" и "-" классификация Кулера, Фано и Прэтса [30]. Альтернативная эмпирическая схема была предложена в работе [31]. В этой схеме на основе анализа резонансных волновых функций, квантовых дефектов и приведенных ширин предложено классифицировать ДВС символом $(n, \tilde{n}, \alpha)^{2S+1} L^{\pi}$, где квантовое число n ассоциируется с порогом канала, \tilde{n} - главное квантовое число внешнего электрона, индекс $\alpha = a, b, c$ обозначает различные резонансные серии, S и L - полный спин и полный орбитальный угловой момент, π - четность состояния. Еще одна классификация ДВС была предложена в работе [32] на основе теоретико-группового $SU(4) \times SU(4)$ подхода. В дополнение к обычным главным квантовым числам n_1 и n_2 электронов были введены два новых числа K и T , полученные диагонализацией $\vec{A}_1 - \vec{A}_2$, где \vec{A}_1 и \vec{A}_2 есть векторы Рунге-Ленца двух электронов. Эти числа позволяют, однако, описать только угловые корреляции электронов [24]. Для описания радиальных корреляций Лин [24] на основе исследования поведения NSA функций по гиперуглу α ввел дополнительное число $A = +1, -1$ или 0 . В его схеме ДВС классифицируются символом $2S+1 L^{\pi} \tilde{n} (K, T)_n^A$. В работе [25] в рамках ровибрационной модели был рассмотрен молекулярный аналог двухэлектронного атома - трехатомная линейная молекула и дана соответствующая интерпретация квантовых чисел K , T и A . В недавней работе [33] была введена молекулярная классификация ДВС на основе метода молекулярных орбиталей (ММО) и установлена связь с другими классификациями. Очевидно, что в ММО случай $A=0$ не возникает. В качестве адиабатической переменной в ММО используется межэлектронное расстояние $|\vec{R}| = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. В ММО ДВС клас-

Таблица 2. Соответствие между различными классификациями ДВС двухэлектронных систем ниже $n=2$ порога. Обозначения поясняются в тексте.

Состояние $2S+1 \pi$ L	Наименьший номер \tilde{n} серии	Cooper, Fano and Prats [30]	Lipsky and Connolly [31] (n, \tilde{n}, α)	Lin [24] $\tilde{n}(K, T)_n^A$	Feagin and Briggs [33] $v(Nlm_p)$	Данная работа $v(n, q)_p$
$1S^e$	2	$2s\tilde{n}s+2p\tilde{n}p$	(2, \tilde{n} , a)	$\tilde{n}(1, 0)_2^+$	$v(3d6_g)$	$v(2, 0)_g$
	2	$2s\tilde{n}s-2p\tilde{n}p$	(2, \tilde{n} , b)	$\tilde{n}(-1, 0)_2^+$	$v(2s6_g)$	$v(2, 1)_g$
$3S^e$	3	$2s\tilde{n}s+2p\tilde{n}p$	(2, \tilde{n} , a)	$\tilde{n}(1, 0)_2^-$	$v(4f6_u)$	$v(2, 0)_u$
	3	$2s\tilde{n}s-2p\tilde{n}p$	(2, \tilde{n} , b)	$\tilde{n}(-1, 0)_2^-$	$v(3p6_u)$	$v(2, 1)_u$
$1P^o$	2	$2s\tilde{n}p+\tilde{n}s2p$	(2, \tilde{n} , a)	$\tilde{n}(0, 1)_2^+$	$v(2p\pi_u)$	$v(2, 0)_u$
	3	$2s\tilde{n}p-\tilde{n}s2p$	(2, \tilde{n} , b)	$\tilde{n}(1, 0)_2^-$	$v(4f6_u)$	$v(2, 1)_u$
	3	$2p\tilde{n}d$	(2, \tilde{n} , c)	$\tilde{n}(-1, 0)_2^o$	$v(3p6_u)$	$v(2, 2)_u$
$3P^o$	2	$2s\tilde{n}p+\tilde{n}s2p$	(2, \tilde{n} , a)	$\tilde{n}(1, 0)_2^+$	$v(3d6_g)$	$v(2, 0)_g$
	3	$(2s\tilde{n}p-\tilde{n}s2p)+2p\tilde{n}d$	(2, \tilde{n} , b)	$\tilde{n}(0, 1)_2^-$	$v(3d\pi_g)$	$v(2, 1)_g$
	3	$(2s\tilde{n}p-\tilde{n}s2p)-2p\tilde{n}d$	(2, \tilde{n} , c)	$\tilde{n}(-1, 0)_2^-$	$v(2s6_g)$	$v(2, 2)_g$

сифицируются символом $2S+1 \pi L v(Nlm_p)$. Здесь v - вибрационное квантовое число, нумерующее последовательность уровней энергии в заданном МО потенциале, m - проекция полного орбитального момента на межэлектронную ось, $p = g$ или u .

В данной работе предлагается полная классификация ДВС, базирующаяся на молекулярной классификации состояний HSA-базиса. В пределе объединенного атома соответствующий набор квантовых чисел будет $2S+1 \pi v(X, \nu)_p$, $p = g$ или u , а в пределе разведенных атомов - $2S+1 \pi v(n, q)_p$, где $p = g$ или u , если рассматривается задача на связанные состояния и $p = a$ или b - в задаче рассеяния. Здесь ν имеет смысл вибрационного квантового числа. Корреляционные диаграммы устанавливают взаимно однозначную связь между парами чисел $\{X\nu\}$ и $\{nq\}$. Это позволяет пользоваться обеими классификациями для обозначения одного и того же состояния. Числа $\{nq\}$ удобны для описания процессов возбуждения атомов или ионов электронным ударом,

тогда как числа $\{X\nu\}$ полезны при рассмотрении процессов двухэлектронной ионизации. Обе классификации можно объединить одним символом

$$\left| \nu \left[\begin{matrix} 2S+1 \\ \pi \end{matrix} \right] \begin{matrix} (X, \nu)_p \\ (n, q)_p \end{matrix} \right\rangle.$$

Для классификации ДВС удобнее пользоваться $\nu(n, q)_p, p=g, u$, классификацией. В таблице 2 приведено соответствие между различными классификациями ДВС двухэлектронных систем ниже $n=2$ порога. Более подробное обсуждение классификации ДВС в HSA-подходе будет дано в отдельной работе.

5. Расчет основного состояния отрицательного иона водорода с учетом конечности массы ядра

Вычисление энергии основного состояния H^- в HSA-подходе сводится к нахождению термов $E_i(\mathcal{R})$ и собственных функций $\varphi_{l_a l_b}^{(i)}(\alpha; \mathcal{R})$ задачи (27), (28), вычислению эффективных потенциалов $U_{ij}(\mathcal{R})$ (67) и, наконец, решению задачи (63), (64).

Задача Штурма-Лиувилля (27), (28) аппроксимировалась конечно-разностными формулами второго порядка точности относительно шага сетки h_α . Построение сетки, аппроксимация и решение алгебраической задачи на собственные значения осуществлялись алгоритмами и программами, разработанными в [20].

Для изучения роли угловых и радиальных корреляций и обеспечения требуемой точности ($\sim 10^{-5}$ а.е.) вычисления термов $E_i(\mathcal{R})$ и функций $\varphi_{l_a l_b}^{(i)}(\alpha; \mathcal{R})$ необходимо исследовать зависимость $E_i(\mathcal{R})$ и $\varphi_{l_a l_b}^{(i)}(\alpha; \mathcal{R})$ от числа уравнений N_α системы (27) и числа узлов n_α конечно-разностной сетки по α для различных значений гиперрадиуса \mathcal{R} . В таблицах 3 и 4 приведена зависимость значений термов $E_i(\mathcal{R}), i=1,3$, от параметров N_α и n_α для двух значений гиперрадиуса $\mathcal{R}=1$ и 15. Из этих таблиц видно, что с ростом \mathcal{R} сходимость значений термов в зависимости от числа уравнений N_α (числа бисферических гармоник) существенно улучшается. С увеличением числа узлов n_α конечно-разностной сетки значения термов $E_i(\mathcal{R})$ в зависимости от \mathcal{R} меняются незначительно. Быстрая сходимость разложения базисных HSA-функций по бисферическим гармоникам с ростом \mathcal{R} свидетельствует о том, что функции $\Phi_i(\Omega; \mathcal{R})$ образуют удобный базис для описания процессов возбуждения и ионизации в двухэлектронных системах. Заметим, что разложение HSA-функций по \mathcal{K} -гармоникам (32) с увеличением \mathcal{R} сходится очень медленно [7, 10, 22]. Такое различие в поведении базисных HSA-функций обусловлено тем обстоятельством, что мы решаем систему дифференциальных уравнений (27)

Таблица 3. Зависимость значений термов $E_i(\mathcal{R})$, $i=1,3$, от числа уравнений N_{α} системы (23) при фиксированном числе узлов сетки $n_{\alpha} = 100$ для значений гиперрадиуса $\mathcal{R} = 1$ и 15.

N_{α}	$E_1(\mathcal{R}=1)$	$E_3(\mathcal{R}=1)$	$E_1(\mathcal{R}=15)$	$E_3(\mathcal{R}=15)$
1	-0,542798	91.258550	-0,998212	-0,105011
2	-0,607284	28.558064	-0,998364	-0,218245
3	-0,613780	28.514950	-0,998365	-0,228352
4	-0,615385	28.513460	-0,998365	-0,228323
5	-0,615960	28.512943	-0,998365	-0,228342
6	-0,616215	28.512713	-0,998365	-0,228348
7	-0,616345	28.512594	-0,998365	-0,228351
8	-0,616417	28.512526	-0,998365	-0,228352
9	-0,616461	28.512485	-0,998365	-0,228353
10	-0,616489	28.512459	-0,998365	-0,228354

Таблица 4. Зависимость значений термов $E_i(\mathcal{R})$, $i=1,3$, от числа узлов конечно-разностной сетки n_{α} при фиксированном числе уравнений $N_{\alpha} = 3$ для значений гиперрадиуса $\mathcal{R} = 1$ и 15.

n_{α}	$E_1(\mathcal{R}=1)$	$E_3(\mathcal{R}=1)$	$E_1(\mathcal{R}=15)$	$E_3(\mathcal{R}=15)$
100	-0,613780	28,514950	-0,998365	-0,228252
200	-0,613843	28,519087	-1,000938	-0,228247
300	-0,613855	28,519853	-1,001418	-0,228246
400	-0,613859	28,520121	-1,001586	-0,228245
500	-0,613861	28,520245	-1,001664	-0,228245
600	-0,613862	28,520312	-1,001707	-0,228245
700	-0,613863	28,520353	-1,001732	-0,228245

по переменной \mathcal{L} численно с заданной точностью, а не разлагаем решение, как в методе \mathcal{K} -гармоник, по полиномам Якоби, что имеет смысл лишь в окрестности точки тройного соударения $\mathcal{R} = 0$. В таблице 5 приведены термы $E_i^{\infty}(\mathcal{R})$ для ряда значений N_{α} и n_{α} , вычисленные без учета изотопических поправок. Сравнение значений термов $E_i(\mathcal{R})$ и $E_i^{\infty}(\mathcal{R})$ показывает, что разница между ними колеблется в пределах от нескольких тысячных до нескольких десятитысячных Ry .

Применяемая в настоящем расчете конечно-разностная сетка содержит 500 узлов. Число уравнений $N_{\alpha} = 9$. Эти параметры обеспечивают точность вычисления термов $E_i(\mathcal{R})$ и функций $\Psi_{\alpha\beta\gamma}^{(i)}(\alpha; \mathcal{R})$ порядка

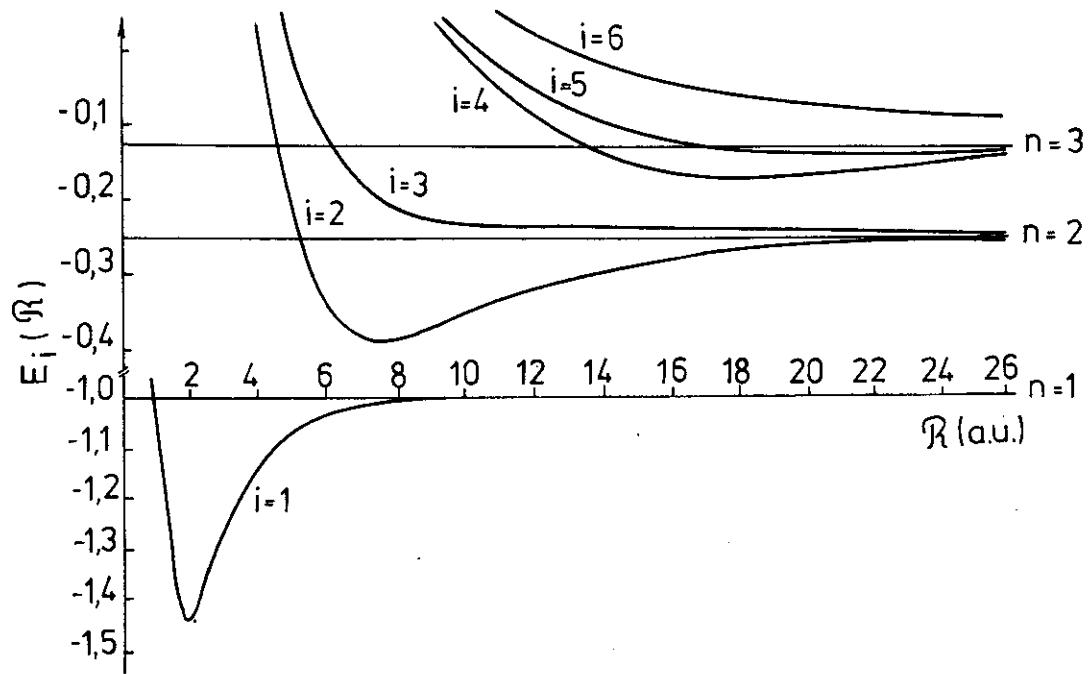


Рис. 7. Термы $E_i(R)$, $i = 1, 2, \dots, 6$, системы H^- .

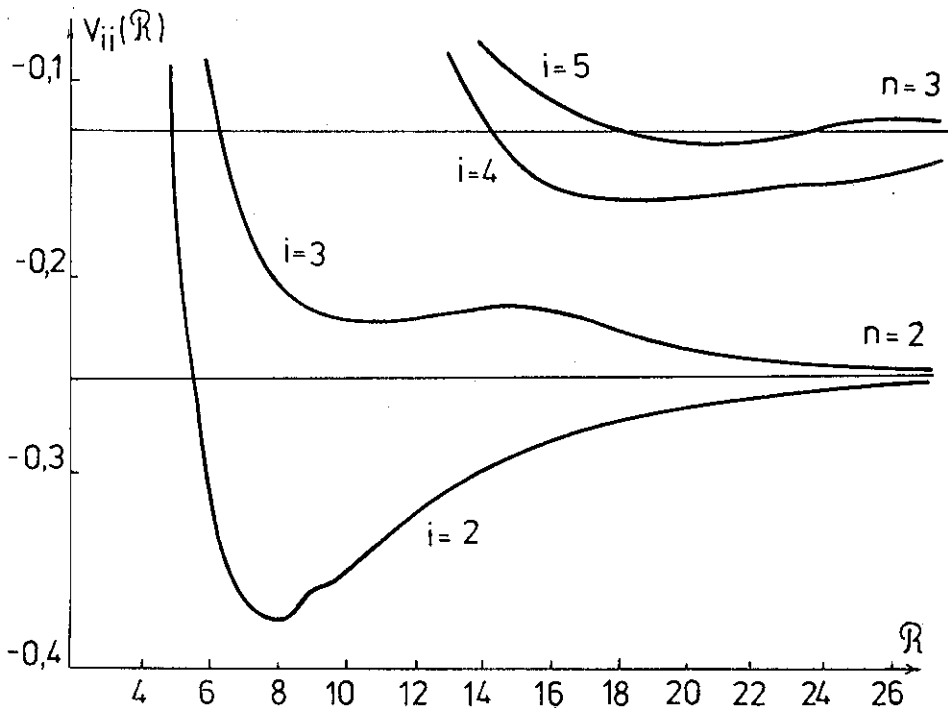


Рис. 8. Эффективные потенциалы $V_{ij}(R) = W_{ij}(R) + H_{ij}(R) - 0,25R^{-2}$, $i=2, \dots, 5$.

10^{-5} а.е. В каждой точке по R одновременно вычислялись первые шесть термов и соответствующих им собственных функций задачи (27), (28). Расчеты проводились в следующих точках по гиперрадиусу R : 0.2(0.2) I (0.1)15 (0.2)25(0.25)30 (в круглых скобках указан шаг). Производные $d\psi_{a, l, i}^{(6)}(\alpha; R)/dR$ вычислялись по формуле четвертого порядка точности. Потенциалы V_{ij} интерполировались с помощью кубической сплайн-интерполяции. Графики термов $E_i(R)$, $i=1, 2, \dots, 6$, показаны на рис. 7. На рис. 8 приведены графики матричных элементов $V_{ij}(R) = W_{ij} + H_{ij} - 0,25R^{-2}$, $i=2, 3, \dots, 5$.

Рассмотрим теперь численное решение задачи (63), (64). Эта задача решалась с помощью метода конечных элементов с использованием схем высокого порядка точности [34]. В данном расчете были использованы изопараметрические лагранжевы элементы четвертого порядка, обеспечивающие точность $O(h_x^5)$ относительно собственных чисел. (Здесь h_x - длина элемента). В таблице 6 приведены значения энергии E (в а.е.) основного

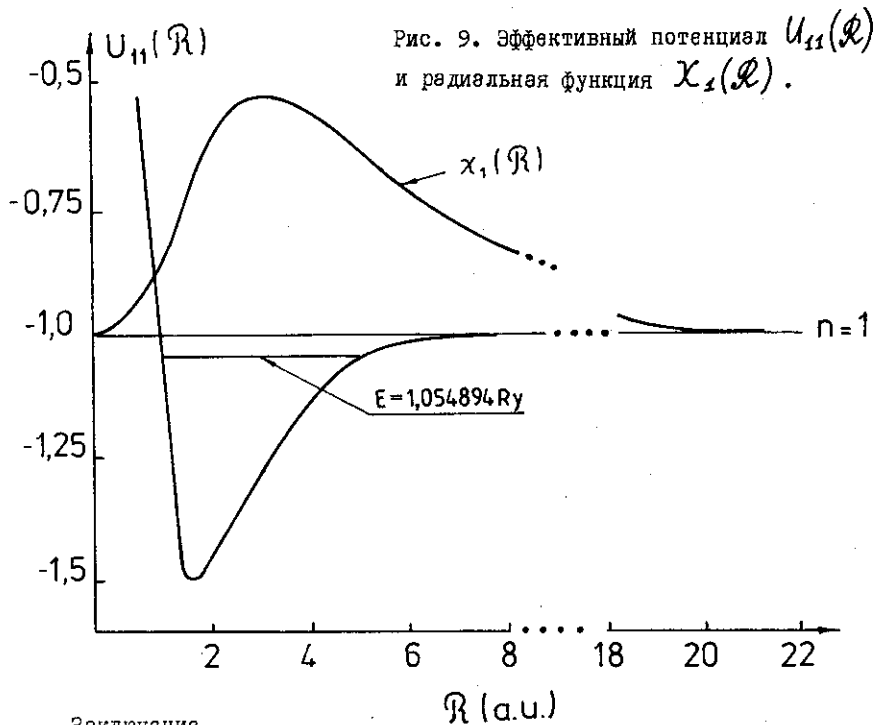
Таблица 5. Значения термов $E_1^\infty(\mathcal{R})$, $i=1,2$, для некоторых значений $N_{\mathcal{R}}$ и $n_{\mathcal{R}}$ и \mathcal{R} , вычисленные без учета изотопических поправок.

$N_{\mathcal{R}}$	$n_{\mathcal{R}}$	$E_1(\mathcal{R}=1)$	$E_2(\mathcal{R}=1)$	$E_1(\mathcal{R}=15)$	$E_2(\mathcal{R}=15)$
3	100	-0,615006	28,612458	-0,998666	-0,228384
6	100	-0,617043	28,610218	-0,998586	-0,228431
9	100	-0,618189	28,609091	-0,998586	-0,228466
3	200	-0,616570	28,616895	-1,001461	-0,228078
3	400	-0,615586	28,617629	-1,002109	-0,228377
3	600	-0,615589	28,617821	-1,002229	-0,228376

Таблица 6. Зависимость энергии основного состояния H^- (в а.е.) от числа радиальных уравнений $N_{\mathcal{R}}$ и числа элементов $n_{\mathcal{R}}$. Значение правой границы интервала интегрирования $\mathcal{R}_{\max}=24$ а.е.

$N_{\mathcal{R}}$	$n_{\mathcal{R}}=60$	$n_{\mathcal{R}}=120$	$n_{\mathcal{R}}=240$
1	-0,5257580	-0,5257469	-0,5257466
2	-0,5268788	-0,5268676	-0,5268673
3	-0,5274295	-0,5274182	-0,5274179
4	-0,5274368	-0,5274254	-0,5274251
5	-0,5274467	-0,5274353	-0,5274350
6	-0,5274531	-0,5274477	-0,5274474

состояния H^- в зависимости от числа $N_{\mathcal{R}}$ уравнений в системе (63) и числа элементов $n_{\mathcal{R}}$. На рис. 9 представлены графики эффективного потенциала $U_{11}(\mathcal{R})$ и радиальной функции $\chi_1(\mathcal{R})$. Поскольку точность расчета при каждом $N_{\mathcal{R}}$ составляет $O(h_{\mathcal{R}}^3)$, а базовый шаг сетки равен 0,1, то результаты имеют погрешность в четвертом-пятом знаке (с учетом ошибки, вносимой за счет сплайн-интерполяции табличных потенциалов). Вычисленное нами значение энергии основного состояния H^- $E=-0,527447 \pm 0,00001$ а.е. Выполненный недавно вариационный расчет $E^{var}=-0,5274459$ а.е. [35] с использованием 225 пробных функций экспоненциального базиса [36] хорошо согласуется с нашим результатом, полученным в шестиканальном приближении. Проведенные в данной работе численные исследования указывают на высокую скорость сходимости NSR-разложения волновой функции в барцентрических координатах.



Заключение

Проведенные исследования и расчеты открывают возможности широкого использования наряду с другими известными методами HSA-представления в барицентрических координатах для расчетов спектров гелиеподобных систем. Предложенная классификация позволяет единым образом классифицировать состояния двухэлектронных систем как в процессах возбуждения атомов и ионов электронным ударом, так и в процессах двухэлектронной ионизации. Большой интерес представляет использование HSA-представления для корректной адиабатической формулировки многоканальной задачи рассеяния в системе трех заряженных частиц с учетом перераспределения и резвала. Развитый подход можно применить в расчетах спектров мезомолекул и трехатомных молекул. Его важным достоинством является возможность прямого обобщения на случай N -электронного атома или иона. Таким образом, предложенное в данной работе HSA-представление с использованием барицентрических координат весьма перспективно в теории атомных и молекулярных столкновений.

Приложение А

Выражения для операторов потенциальной энергии $V^{(e)}$ и V_B в гиперсферических координатах имеют следующий вид:

$$V^{(0)}(\alpha, \vartheta_{ab}, \beta) = \mathcal{R}^{-1} \tilde{V}^{(0)}(\alpha, \vartheta_{ab}), \quad (\text{A1})$$

$$V_B(\alpha, \vartheta_{ab}, \beta) = \mathcal{R}^{-1} \tilde{V}_B(\alpha, \vartheta_{ab}), \quad (\text{A2})$$

где

$$\tilde{V}^{(0)}(\alpha, \vartheta_{ab}) = \tilde{V}_{ac}^{(0)}(\alpha) + \tilde{V}_{bc}^{(0)}(\alpha) + \tilde{V}_{ab}^{(0)}(\alpha, \vartheta_{ab}), \quad (\text{A3})$$

$$\tilde{V}_{ac}^{(0)}(\alpha) = -\sqrt{M_a} Z_a Z_c / \cos \alpha, \quad \tilde{V}_{bc}^{(0)}(\alpha) = -\sqrt{M_b} Z_b Z_c / \sin \alpha,$$

$$\tilde{V}_{ab}^{(0)}(\alpha, \vartheta_{ab}) = \begin{cases} \frac{\sqrt{M_a} Z_a Z_b}{\cos \alpha} \left[1 + (\operatorname{tg} \alpha \beta_{ab}^{-1})^2 - 2 \cos \vartheta_{ab} \operatorname{tg} \alpha \beta_{ab}^{-1} \right]^{-1/2}, & \beta_{ab} > \operatorname{tg} \alpha, \\ \frac{\sqrt{M_b} Z_a Z_b}{\sin \alpha} \left[1 + (\operatorname{ctg} \alpha \beta_{ab})^2 - 2 \cos \vartheta_{ab} \operatorname{ctg} \alpha \beta_{ab} \right]^{-1/2}, & \beta_{ab} < \operatorname{tg} \alpha, \end{cases}$$

$$\tilde{V}_B(\alpha, \vartheta_{ab}) = \tilde{V}_{ac}(\alpha, \vartheta_{ab}) + \tilde{V}_{bc}(\alpha, \vartheta_{ab}) + \tilde{V}_{ab}(\alpha, \vartheta_{ab}), \quad (\text{A4})$$

$$\tilde{V}_{pc}(\alpha, \vartheta_{ab}) = \begin{cases} -g_{pc} \frac{Z_p Z_c}{\cos \alpha} \left[1 + (\operatorname{tg} \alpha \beta_{pc}^{-1})^2 + 2 \cos \vartheta_{ab} \operatorname{tg} \alpha \beta_{pc}^{-1} \right]^{-1/2}, & \beta_{pc} > \operatorname{tg} \alpha, \\ -g_{pc} \frac{Z_p Z_c}{\sin \alpha} \left[1 + (\operatorname{ctg} \alpha \beta_{pc})^2 + 2 \cos \vartheta_{ab} \operatorname{ctg} \alpha \beta_{pc} \right]^{-1/2}, & \beta_{pc} < \operatorname{tg} \alpha, \end{cases}$$

$$\tilde{V}_{ab}(\alpha, \vartheta_{ab}) \equiv \tilde{V}_{ab}^{(0)}(\alpha, \vartheta_{ab}), \quad p = a, b,$$

$$g_{ac} = \begin{cases} \sqrt{M_a} (1 + \gamma_a)^{-1}, & \beta_{ac} > \operatorname{tg} \alpha, \\ \sqrt{M_b} \gamma_c^{-1}, & \beta_{ac} < \operatorname{tg} \alpha, \end{cases} \quad g_{bc} = \begin{cases} \sqrt{M_a} \gamma_a^{-1}, & \beta_{bc} > \operatorname{tg} \alpha, \\ \sqrt{M_b} (1 + \gamma_c)^{-1}, & \beta_{bc} < \operatorname{tg} \alpha, \end{cases}$$

$$\beta_{ac} = \sqrt{\frac{M_b}{M_a}} \frac{(1 + \gamma_a)}{\gamma_c}, \quad \beta_{ab} = \sqrt{\frac{M_b}{M_a}}, \quad \beta_{bc} = \sqrt{\frac{M_b}{M_a}} \frac{\gamma_a}{(1 + \gamma_c)}.$$

Приложение Б

Матричные элементы $V_{l_a l_b, l'_a l'_b}(\alpha)$ имеют следующий вид:

$$V_{l_a l_b, l'_a l'_b}(\alpha) = V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{(0)}(\alpha) + \Delta V_{l_a l_b, l'_a l'_b}(\alpha), \quad (\text{B1})$$

где

$$V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{(0)}(\alpha) = \left\langle \mathcal{Y}_{l_a l_b}^{LM_L}(\hat{S}_a, \hat{S}_b) \middle| \tilde{V}^{(0)}(\alpha, \vartheta_{ab}) \middle| \mathcal{Y}_{l'_a l'_b}^{LM_L}(\hat{S}_a, \hat{S}_b) \right\rangle, \quad (\text{B2})$$

$$\Delta V_{l_a l_b, l'_a l'_b}(\alpha) = V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^B(\alpha) - V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{(0)}(\alpha), \quad (\text{B3})$$

$$V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^B(\alpha) = \langle Y_{l_a l_b}^{LM_L}(\hat{S}_a, \hat{S}_b) | \sqrt{V_B(\alpha, \vartheta_{ab})} | Y_{l'_a l'_b}^{LM_L}(\hat{S}_a, \hat{S}_b) \rangle.$$

Здесь

$$Y_{l_a l_b}^{LM_L}(\hat{S}_a, \hat{S}_b) = \sum_{m_a m_b} C_{l_a m_a l_b m_b}^{LM_L} Y_{l_a m_a}(\hat{S}_a) Y_{l_b m_b}(\hat{S}_b) \quad (B4)$$

- биполярная гармоника, $Y_{l_p m_p}(\hat{S}_p)$ - сферическая гармоника, $C_{l_a m_a l_b m_b}^{LM_L}$ - коэффициент Клебшэ-Гордана. После интегрирования по угловым переменным \hat{S}_a и \hat{S}_b выражения (B2) и (B3) принимают вид

$$V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{(c)}(\alpha) = V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{(c)(ac)}(\alpha) + V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{(c)(bc)}(\alpha) + V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{(c)(ab)}(\alpha), \quad (B5)$$

$$V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{(c)(ac)}(\alpha) = -\sqrt{M_a} Z_a Z_c / \cos \alpha, \quad (B5a)$$

$$V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{(c)(bc)}(\alpha) = -\sqrt{M_b} Z_b Z_c / \sin \alpha, \quad (B5b)$$

$$V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{(c)(ab)}(\alpha) = \begin{cases} \sqrt{M_a} Z_a Z_c \sum_k \cos^{-1} \alpha (\operatorname{tg} \alpha \beta_{ab}^{-1})^k B_k, & \alpha < \alpha_{ab}, \\ \sqrt{M_b} Z_a Z_c \sum_k \sin^{-1} \alpha (\operatorname{ctg} \alpha \beta_{ab})^k B_k, & \alpha > \alpha_{ab}, \end{cases} \quad (B5c)$$

$$V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^B(\alpha) = V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{B(ac)}(\alpha) + V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{B(bc)}(\alpha) + V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{B(ab)}(\alpha), \quad (B6)$$

$$V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{B(pc)}(\alpha) = \begin{cases} -q_{pc} Z_p Z_c \sum_k \cos^{-1} \alpha (-\operatorname{tg} \alpha \beta_{pc}^{-1})^k B_k, & \alpha < \alpha_{pc}, \\ -q_{pc} Z_p Z_c \sum_k \sin^{-1} \alpha (-\operatorname{ctg} \alpha \beta_{pc})^k B_k, & \alpha > \alpha_{pc}, \end{cases} \quad (B6a)$$

$$V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{B(ab)}(\alpha) = V_{l_a l_b, l'_a l'_b}^{(c)(ab)}(\alpha), \quad (B6b)$$

$$B_k = (-1)^{l_a + l'_a + l} [(2l_a + 1)(2l'_a + 1)]^{1/2} C_{k l_a 0}^{l_a 0} C_{k l_b 0}^{l_b 0} \begin{Bmatrix} l'_a & l_a & k \\ l_b & l'_b & L \end{Bmatrix}. \quad (B7)$$

Здесь $\{ \dots \}$ - 6J-символ.

Л и т е р а т у р а

1. Bethe H.A., Salpeter E.E. Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms. Plenum, New York, 1977.
2. Pekeris C.L.-Phys. Rev., 126 (1962) 1470.
3. Морс Ф.М., Фешбах Г. Методы теоретической физики. Т. 2, ИЛ, Москва, 1958.
4. Фок В.А.-Изв. АН СССР, сер. физ., 18 (1954) 161;
Fock V.A.-Norsk. Vidensk. Selsk. Forh. 31 (1958) 138.
5. Macek J.-J.Phys. B, 1 (1968) 831.
6. Fano U.-Rep. Prog. Phys., 46 (1983) 97.
7. Lin C.D.-Adv. Atom. Mol. Phys., 22 (1986) 77.
8. Greene C.H.-Phys. Rev. A, 23 (1981) 661.

9. Christensen-Dalsgaard B.L.-Phys. Rev. A, 39 (1984) 470; 2242.
10. Hood D.M. and Kuppermann A. In Theory of Chemical Reaction Dynamics, ed. by D.C.Clery. D.Reidel Publ. Co., Boston, 1986, pp. 193-214.
11. Abrashkevich A.G. et al.-Phys. Lett., 136A (1988) 140.
12. Абрашкевич А.Г., Биницкий С.И., Касчиев М.С., Пузынин И.В. -ЯФ, 48 (1988) 945.
13. Абрашкевич А.Г. и др. Препринт ОИЯИ Р4-88-640, Р4-88-746, Дубна, 1988.
14. Wintner A. The Analytical Foundations of Celestial Mechanics. Princeton Univ. Press, Princeton, 1947, pp. 287-360.
15. Jacobi C.J.G.-Acad. Sci., 15(1842)236.
16. King W.H. Isotope Shifts in Atomic Spectra. Plenum, New York, 1984.
17. Smith F.T.-Phys. Rev. Lett., 45 (1980) 1157.
18. Radau R.-Ann. Sci. Ecole Normale Superior, 5(1868) 311.
19. Биницкий С.И., Пономарев Л.И.-ЗЧАН, 13 (1982) 556.
20. Абрашкевич А.Г. и др. Препринт ОИЯИ, ПИ-88-745, Дубна, 1988.
21. Botero J., Greene C.H.-Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 1366; Botero J.,-Phys. Rev., 435 (1987) 36.
22. Haftel M.I., Mandelzweig V.B.-Ann. Phys., 150(1988) 48.
23. Kadomtsev M.B., Vinitzky S.I.-J. Phys. B, 20 (1987) 5723.
24. Lin C.D.-Phys. Rev. A, 29 (1984) 1019.
25. Watanabe S., Lin C.D.-Phys. Rev. A, 34 (1986) 823.
26. Soloviev L.S., Vinitzky S.I.-J. Phys. B, 18 (1985) L557.
27. Kadomtsev M.B., Vinitzky S.I., Vukajlovich F.P. -Phys. Rev. A, 36 (1987) 4652.
28. Nikitin S.I., Ostrovsky V.N.-J.Phys. B, 11 (1978) 1681.
29. Madden R.P., Codling K.-Phys. Rev. Lett., 10 (1963) 516; Astrophys. J., 141 (1965) 364.
30. Cooper J.W., Fano U. and Prats F.-Phys. Rev. Lett., 10 (1963) 518
31. Lipsky L., Anania R. and Connelly M.J.-At. Data Nucl. Data Tables, 20 (1977) 127.
32. Herrick D.R., Sinanoglu O.-Phys. Rev. A, 11 (1975) 97; Herrick D.P.-Phys. Rev. A, 12 (1975) 413.
33. Feagin J.M., Briggs J.S.-Phys. Rev. A, 37(1988)4599.
34. Абрашкевич А.Г., Касчиев М.С., Пузынин И.В., Препринт ОИЯИ ПИ-88-744, Дубна, 1988.
35. Frolov A.M.-Z. Phys. D, 2 (1986) 61.
36. Thakkar A.J. and Smith V.H., Jr.-Phys.Rev. A, 15(1977)1; 16.

Рукопись поступила в издательский отдел

4 мая 1989 года.