

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



с 323  
В - 486

3538/2-76

13/12-76

P4 - 9839

С.И.Виницкий, Л.И.Пономарев

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ШРЕДИНГЕРА  
В АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ  
ЗАДАЧИ ТРЕХ ТЕЛ

**1976**

**P4 - 9839**

**С.И.Виницкий, Л.И.Пономарев**

**ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ШРЕДИНГЕРА  
В АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ  
ЗАДАЧИ ТРЕХ ТЕЛ**

*Направлено в ЖЭТФ*

## 1. В в е д е н и е

Для вычисления энергии связи трех частиц с зарядами и массами  $(Z_1, M_1)$ ,  $(Z_2, M_2)$  и  $(-Z_3, M_3)$  предложено и реализовано несколько методов<sup>/1-3/</sup>. С их помощью вычислены энергии мезомолекул  $pp\bar{m}$ ,  $p\bar{d}\bar{m}$  и т.д., а также электронно-позитронной системы  $e^+e^-e^+$ .

При вычислении энергии связи основного состояния системы трех тел, по-видимому, наиболее точный результат дают различные модификации вариационных методов расчета<sup>/1,2/</sup>, однако при переходе к возбужденным состояниям они значительно усложняются. Преимущество адиабатических расчетов состоит в их простоте и наглядности как в случае основного, так и в случае возбужденных состояний. Классическим примером адиабатических расчетов является метод Борна-Оппенгеймера в теории спектров молекул<sup>/4/</sup>.

Как известно<sup>/3,4/</sup>, в адиабатическом представлении задачи трех тел возникает параметр малости  $(2M)^{-1}$ , где

$$M = M_1 M_2 / M_3 (M_1 + M_2) + 1/4.$$

Приближение Борна-Оппенгеймера состоит в том, что в уравнениях, представляющих относительное движение ядер, отбрасываются все члены  $\sim (2M)^{-1}$ . Необходимость такого приближения была обусловлена недостаточным знанием адиабатического базиса, т.е. решение задачи двух центров квантовой механики<sup>/5/</sup>. Это же явилось одной из причин падения интереса к адиабатическому методу во-

обще<sup>x)</sup>. В настоящее время эти трудности в значительной мере преодолены<sup>7/</sup>, что позволяет расширить рамки приближения Борна-Оппенгеймера и построить последовательную схему расчетов в адиабатическом базисе, используя параметр малости  $(2M)^{-1}$ .

В настоящей работе изложен простой алгоритм, позволяющий вычислить энергию связи системы трех тел с точностью до членов  $\sim(2M)^{-3}$  включительно.

Напомним, что в адиабатическом представлении волновая функция  $|\Psi\rangle$  системы трех тел разлагается по полному набору  $|\Phi\rangle$  собственных функций гамильтониана  $\hat{W}$  задачи двух центров

$$\hat{W}|\Phi\rangle = W|\Phi\rangle \quad (1)$$

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle\langle\Phi|\Psi\rangle. \quad (2)$$

При этом исходное уравнение Шредингера для системы трех тел

$$(\hat{T} + \hat{W})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3)$$

переходит в эквивалентную ему бесконечномерную систему однородных интегро-дифференциальных уравнений для функций  $\langle\Phi|\Psi\rangle$  /4/:

$$\langle\Phi|\hat{T} + \hat{W}|\Phi\rangle\langle\Phi|\Psi\rangle = E\langle\Phi|\Psi\rangle. \quad (4)$$

---

x) Любопытно в этой связи сравнить между собой разделы, посвященные адиабатическому методу (или методу возмущенных стационарных состояний), в трех последовательных изданиях книги Мотта и Мэсси<sup>6/</sup>.

Здесь  $\hat{T} = -(2M)^{-1} \Delta_{\vec{r}}$  - оператор кинетической энергии относительного движения одноименно заряженных частиц  $Z_1$  и  $Z_2$  (ядер),  $R$  - расстояние между ними, а  $E$  - полная энергия системы. Приближение Борна-Оппенгеймера в этой схеме соответствует отбрасыванию всех недиагональных матричных элементов в левой части уравнения (4), которые образуют матрицу возмущения, содержащую параметр малости  $(2M)^{-1}$ .

Метод теории возмущений, предложенный Шредингером<sup>/8/</sup> для решения задач на собственные значения типа (3), состоит в том, что исходная однородная задача

$$(\hat{H} - E) |\Psi\rangle = 0 \quad (5)$$

заменяется системой неоднородных уравнений

$$\begin{aligned} (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}) |\Psi^{(0)}\rangle &= 0 \\ (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}) |\Psi^{(1)}\rangle &= (E^{(1)} - \hat{V}) |\Psi^{(0)}\rangle \\ \dots \dots \dots \\ (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}) |\Psi^{(s)}\rangle &= (E^{(s)} - \hat{V}) |\Psi^{(s-1)}\rangle + \sum_{t=2}^s E^{(t)} |\Psi^{(s-t)}\rangle \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь положено:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^{(0)} + \hat{V}, \\ |\Psi\rangle &= \sum_{s=0} |\Psi^{(s)}\rangle, \quad E = \sum_{s=0} E^{(s)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Способ выделения эрмитового оператора возмущения  $\hat{V}$  определяется соображениями удобства вычислений<sup>/9/</sup>. Если волновые функции  $|\Psi^{(s)}\rangle$  нормированы условием промежуточной нормировки

$$\langle \psi^{(0)} | \psi^{(s)} \rangle = \delta_{0s} \quad (8)$$

и оператор возмущения  $\hat{V}$  эрмитов, то по формулам/10/

$$E^{(2s)} = \langle \psi^{(s)} | \hat{V} | \psi^{(s-1)} \rangle - \sum_{u=1}^s \sum_{t=1}^{s-1} E^{(2s-u-t)} \langle \psi^{(s)} | \psi^{(t)} \rangle \quad (9)$$

$$E^{(2s+1)} = \langle \psi^{(s)} | \hat{V} | \psi^{(s)} \rangle - \sum_{u=1}^s \sum_{t=1}^{s-1} E^{(2s+1-u-t)} \langle \psi^{(s)} | \psi^{(t)} \rangle$$

можно вычислить поправки  $E^{(2s+1)}$  через поправки  $|\psi^{(s)}\rangle$  порядка не выше  $S$ .

Таким образом, приближение первого порядка для волновой функции

$$|\psi\rangle \approx |\psi^{(0)}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle \quad (10)$$

позволяет определить энергию связи с точностью до членов третьего порядка включительно

$$E \approx E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} \quad (11)$$

Формулы (6)-(11) справедливы для произвольной квантовой системы и в любом представлении для ее решений. Конкретизируем их для случая адиабатического представления задачи трех тел.

## 2. Адиабатическое представление задачи трех тел

Уравнение Шредингера системы трех частиц: два ядра + электрон ( $\mu^-$ -мезон) с зарядами и массами  $(eZ_1, M_1), (eZ_2, M_2)$  и  $(-e, M_3)$  соответственно имеет вид

$$(\hat{H} - E_{n\tau})|n\tau\rangle = 0, \quad (I2)$$

где  $\hat{H}$  - полный гамильтониан системы в единицах  $e = \hbar = m^* = 1 / \text{II}$ ;

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W}, \quad \hat{W} = H_0 + \frac{Z_1 Z_2}{R}, \quad (I3)$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2M} \left[ \Delta_{\vec{R}} + \frac{\alpha}{2} (\nabla_{\vec{R}} \nabla_{\vec{r}} + \nabla_{\vec{r}} \nabla_{\vec{R}}) \right],$$

$$H_0 = -\frac{1}{2} \Delta_{\vec{r}} - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2}, \quad (I4)$$

$$M = M_a / m^*, \quad \alpha = (M_2 - M_1) / (M_2 + M_1),$$

$$M_a^{-1} = M_1^{-1} + M_2^{-1}, \quad m_a^{-1} = M_3^{-1} + (M_1 + M_2)^{-1},$$

$$m^{*-1} = m_a^{-1} + \alpha^2 (4M_a)^{-1} = M_3^{-1} + (4M_a)^{-1}.$$

Здесь введены обозначения:  $\vec{R}$  - вектор, соединяющий заряды  $Z_1$  и  $Z_2$ ,  $r_1, r_2$  и  $r$  - расстояния от ядер  $Z_1$  и  $Z_2$  и середины отрезка  $R$  до электрона;

$E_{n\tau} < 0$  - полная энергия системы трех частиц в состоянии, определяемом наборами квантовых чисел  $n$  и  $\tau$ ;

$|n\tau\rangle$  - волновая функция системы:

$$|n\tau\rangle = |\Psi\rangle = \langle \vec{r}, \vec{R} | n\tau \rangle = \Psi_{n\tau}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (I5)$$

нормированная условием

$$\langle n'\tau' | n\tau \rangle = \int d\vec{R} d\vec{r} \Psi_{n'\tau'}^*(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{n\tau}(\vec{r}, \vec{R}) = \delta_{n'n} \delta_{\tau'\tau}. \quad (I6)$$

Адиабатический базис

$$|j\rangle = |j^m\rangle = \langle \vec{r}, R | j \rangle = \phi_j(\vec{r}; R) = \phi_{j^m}(\vec{r}; R) \quad (I7)$$

(индекс  $m$  мы будем, как правило, опускать) определяется как полный набор собственных функций гамильтониана  $H$  задачи двух центров<sup>/5/</sup>

$$H |j\rangle = E_j(R) |j\rangle, \quad (18)$$

где  $E_j(R)$  - термы задачи двух центров, а волновые функции нормированы условиями:

$$\langle j | j \rangle = \int d\vec{r} \Phi_j^*(\vec{r}; R) \Phi_j(\vec{r}; R) = \begin{cases} \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}, E_j(R) < 0 \\ \delta(k-k') \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}, E_j(R) > 0. \end{cases} \quad (19)$$

Для случая  $E_j(R) < 0$  индекс представления  $j \equiv jlm = (N\ell m)$  есть набор трех квантовых чисел:  $N$  - главное,  $\ell$  - орбитальное и  $m$  - магнитное квантовые числа (по классификации объединенного атома<sup>/5/</sup>); в случае  $E_j(R) = k^2/2 > 0$  смысл квантовых чисел  $\ell$  и  $m$  остается прежним, а вместо дискретного числа  $N$  индекс представления  $j \equiv jlm = (k\ell m)$  характеризуется значениям импульса  $k$  задачи двух центров.

Связанное состояние  $|n\tau\rangle$  системы трех тел ( $E_{n\tau} < 0$ ) характеризуется набором семи квантовых чисел и разлагается по адиабатическому базису  $j \equiv |jlm\rangle$  следующим образом:

$$|n\tau\rangle = |n\nu JM\lambda\rangle = |jlm\rangle \langle jlm | n\nu JM\lambda\rangle. \quad (20)$$

Индекс состояния  $n$  так же, как и индекс представления  $j$ , определяется тремя квантовыми числами задачи двух центров, индекс состояния  $\tau = (\nu JM\lambda)$  характеризует относительное движение ядер  $(\nu JM)$  и полную четность  $\lambda$  системы трех частиц. Квантовые числа  $J$  и  $M$  определяются как соб-



ственные значения операторов полного момента системы  $\hat{J}^2$  и его проекции  $\hat{J}_Z$  на ось  $Z$  неподвижной системы координат, а четность  $\lambda$  — как собственное значение оператора полной инверсии координат

$$\hat{P}_{tot} \Psi_{\kappa\epsilon}(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{\kappa\epsilon}(-\vec{r}, -\vec{R}) = \lambda \Psi_{\kappa\epsilon}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (21)$$

Отделяя угловые переменные  $(\theta, \Phi)$  вектора  $\vec{R}$ , от разложения (20) приходим к разложению<sup>/II/</sup>

$$\begin{aligned} |n\nu JM\lambda\rangle &= \frac{1}{R} |jm JM\lambda\rangle \langle jm | n\nu JM\lambda\rangle = \\ &= \frac{1}{R} \sum_{\ell, m=0}^{\infty} \left[ \sum_{N=1}^{\infty} |N\ell m JM\lambda\rangle \langle N\ell m | n\nu JM\lambda\rangle + \right. \\ &\quad \left. + \sum_0^{\infty} |k\ell km JM\lambda\rangle \langle k\ell m | n\nu JM\lambda\rangle \right], \end{aligned} \quad (22)$$

где суммирование по  $\ell$  и  $m$  в случае  $E_j(R) < 0$  проводится до  $N-1$ , а в случае  $E_j(R) = k^2/2 > 0$  — до  $\infty$ . Функции  $|jm JM\lambda\rangle = |jm JM(\pm)\rangle$ , соответствующие значениям  $\lambda = \pm(-)^J$ , определяются соотношениями:

$$\begin{aligned} |jm JM(\pm)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [ |jm JM\rangle \pm |j(-m) JM\rangle ], \\ |j0 JM(+)\rangle &= |j0 JM\rangle, \quad |j0 JM(-)\rangle \equiv 0, \\ |j(\pm m) JM\rangle &= \Phi_{j(\pm m)}(\vec{r}; R) D_{(\pm m)M}^J(\Phi, \theta, 0), \end{aligned} \quad (23)$$

где  $D$  — функции нормированы условием:

$$\int \sin\theta d\theta d\Phi D_{mM}^{J*}(\Phi, \theta, 0) D_{mM}^J(\Phi, \theta, 0) = \delta_{JJ'} \delta_{mM'} \quad (23a)$$

Функции  $\langle jm | n\nu JM\lambda\rangle = X_{j\nu}^{J\lambda}(R)$  зависят только от

радиальной переменной  $R$  и удовлетворяют соотношениям ортогональности

$$\begin{aligned} \langle n'v'J\lambda' | n\nu J\lambda \rangle &= \langle n'v'J\lambda' | j \rangle \langle j | n\nu J\lambda \rangle = \\ &= \sum_{\ell, m=0}^{\infty} \left[ \sum_{N=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dR X_{N\ell m n'v'}^{J\lambda'}(R) X_{N\ell m n\nu}^{J\lambda}(R) + \right. \\ &+ \left. \int_0^{\infty} dk \int_0^{\infty} dR X_{k\ell m n'v'}^{J\lambda'}(R) X_{k\ell m n\nu}^{J\lambda}(R) \right] = \delta_{nn'} \delta_{\nu\nu'} \delta_{J'J} \delta_{\lambda\lambda'}, \end{aligned} \quad (24)$$

которые следуют из соотношений (16), (19), (23а). Вибрационное квантовое число  $\nu$  равно числу нулей волновой функции  $X_{j\nu}^{J\lambda}(R)$  на полуоси  $0 < R < \infty$ .

Подстановка разложения (22) в уравнении (12) и усреднение по координатам  $\vec{r}, \theta, \Phi$  с функциями  $\langle imJM\lambda |$  приводит к бесконечномерной системе однородных интегродифференциальных уравнений для радиальных функций:

$$\sum_j \left[ \left( \frac{d^2}{dR^2} + 2ME_{n\nu J\lambda} \right) \delta_{ij} - V_{ij}^{J\lambda}(R) \right] X_{j\nu}^{J\lambda}(R) = 0, \quad (25)$$

где

$$\begin{aligned} \sum_j V_{ij}^{J\lambda}(R) X_{j\nu}^{J\lambda}(R) &= \sum_{j'm'} V_{im, j'm'}^{J\lambda}(R) X_{j'm'\nu}^{J\lambda}(R) = \\ &= \sum_{\ell, m=0}^{\infty} \left[ \sum_{N=1}^{\infty} V_{im, N\ell m'}^{J\lambda}(R) X_{N\ell m'\nu}^{J\lambda}(R) + \right. \\ &+ \left. \int_0^{\infty} dk' V_{im, k'\ell m'}^{J\lambda}(R) X_{k'\ell m'\nu}^{J\lambda}(R) \right]. \end{aligned} \quad (26)$$

Эффективные потенциалы  $V_{ij}^{J\lambda}(R)$  имеют следующую структуру/II/:

$$V_{ij}^{J\lambda}(R) = \delta_{mm'} \left\{ \left[ \frac{J(J+1) - 2m^2}{R^2} + 2M W_{im}(R) \right] \delta_{ij} + H_{ij}(R) + \frac{d}{dR} Q_{ij}(R) + 2Q_{ij}(R) \frac{d}{dR} \right\} - \\ - \gamma_{mm'} B_{im, jm'}(R) \delta_{m'm \mp 1}, \quad W_{im}(R) = E_{im}(R) + \frac{Z_1 Z_2}{R}, \quad (27) \\ \gamma_{mm'} = 1 + (\sqrt{2} - 1) (\delta_{m0} \delta_{m'1} + \delta_{m'0} \delta_{m1}).$$

Термы  $E_{im}(R)$  и матричные элементы  $H_{ij}(R)$ ,  $Q_{ij}(R)$  и  $B_{im, jm'}(R)$  определены и вычислены в работах<sup>7/</sup>.

Индекс состояния  $n$  нумерует собственные значения  $E_{n\tau}$  системы трех тел и определяет характер движения электрона в системе два ядра + электрон. Чтобы прояснить его смысл, рассмотрим волновые функции системы при фиксированных значениях  $(J\lambda)$ . Совокупность таких решений

$$\{ \chi_{jn\nu}^{J\lambda}(R) \} = \{ \chi_{jn} \} = \begin{pmatrix} \chi_{j11} \dots \chi_{j1n} \dots \\ \vdots \\ \chi_{jn1} \dots \chi_{jn n} \dots \end{pmatrix} \quad (28)$$

представляет собой бесконечномерную матрицу. В приближении Борна-Оппенгеймера эта матрица становится диагональной:

$$\{ \chi_{jn}^{(0)} \} = \{ \chi_{jn} \delta_{jn} \},$$

а система уравнений (25) приобретает вид

$$\left[ \frac{d^2}{dR^2} + 2ME_{n\tau}^{(0)} - V_{nn}^{J\lambda}(R) \right] \chi_{nn}^{(0)}(R) = 0. \quad (29)$$

На рис. I схематически изображена система потенциалов  $V_{jj}^{J\lambda}(R)$  и уровень  $\epsilon_{n\tau}^{(0)} = E_{n\tau}^{(0)} - \frac{1}{2M} V_{nn}^{J\lambda}(\infty)$  в одном из этих потенциалов.

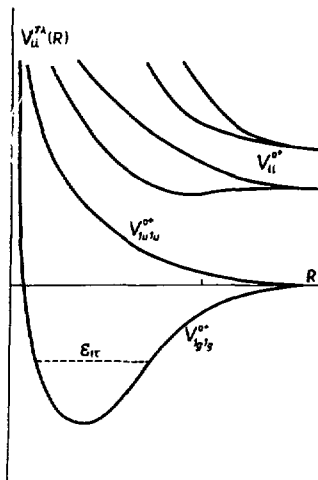


Рис.1. Схематическое поведение эффективных потенциалов  $V_{ij}^{J\lambda}(R)$  (27) в уравнении (25). Потенциал  $V_{11}^{0+}(R) \equiv V_{1g,1g}^{0+}$  в приближении Борна -Оппенгеймера определяет движение ядер в системе трех тел в основном состоянии по электронному движению ( $n = j = 1g = 1s\sigma_g$ ). Энергия связи в состоянии  $\tau = (\tau J\lambda) = (\tau 0+)$  равна  $\epsilon_{1\tau}$ .

Легко видеть, что в этом приближении энергия системы трех тел  $E_{n\tau} \approx E_{n\tau}^{(0)}$  полностью определяется заданием квантовых чисел  $(n, J, \lambda)$ , которые определяют форму потенциала  $V_{ij}^{JA}(R) = V_{nn}^{JA}(R)$  и вибрационного квантового числа  $\nu$ , определяющего номер уровня в выбранном потенциале. Таким образом, в приближении Борна-Оппенгеймера индекс состояния  $n$  и индекс представления  $j$  совпадают между собой. При включении недиагональных потенциалов  $V_{ij}^{JA}(R)$  отмеченное соответствие нарушается, и каждое состояние  $|n\tau\rangle$  системы трех тел представляется в виде разложения (20)

$$|n\tau\rangle = |j\rangle \langle j|n\tau\rangle, \quad (20a)$$

однако отождествление  $n \sim j$  по-прежнему сохраняет смысл, поскольку (как мы увидим ниже) вклад состояний  $|j\rangle$  с  $j \neq n$  в сумму (20a) составляет величину  $\sim (2M)^{-1}$ , то есть

$$\langle j|n\tau\rangle \ll \langle n|n\tau\rangle.$$

### 3. Дополнительная симметрия решений в случае $Z_1 = Z_2$ и двухуровневое приближение в задаче трех тел

Каждому состоянию системы трех тел  $|n\tau\rangle$  с фиксированными индексами состояния  $n$  и  $\tau$  в адиабатическом представлении соответствует вектор-столбец функций

$$\langle \cdot |n\tau\rangle = \{X_i\} = \begin{pmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_i \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (30)$$

которые удовлетворяют бесконечномерной системе уравнений

$$\left( \frac{d^2}{dR^2} + 2ME \right) X_i = \sum_j V_{ij} X_j, \quad (31)$$

где  $E = E_{\kappa\tau}$ ,  $V_{ij} \equiv V_{ij}^{JA}(R)$ ,  $X_i \equiv X_{inv}^{JA}(R)$ ,

а сумма  $\sum_j$  понимается в смысле определения (26).

Индекс представления  $i$ , определенный тремя квантовыми числами (19), однозначно нумерует двухцентровый базис  $|i\rangle$  и соответствующие ему компоненты вектора решений (30). Однако в симметричном случае равных зарядов ядер  $Z_1 = Z_2$  для полной классификации решений необходимо еще одно квантовое число - четность  $P_{g,u} = (-)^{\ell}$ , которое определяется как собственное значение оператора инверсии координат электрона

$$\hat{P}_\mu \Phi_i^{g,u}(\vec{r}; R) = \Phi_i^{g,u}(-\vec{r}; R) = P_{g,u} \Phi_i^{g,u}(\vec{r}; R). \quad (32)$$

В пределе  $R \rightarrow \infty$  волновые функции задачи двух центров

$$\Phi_i^g(\vec{r}; R) = \Phi_{i_g} = |i_g\rangle \quad \text{и} \quad \Phi_i^u(\vec{r}; R) = \Phi_{i_u} = |i_u\rangle,$$

различающиеся только четностью, соответствуют одному и тому же значению энергии  $E_{i_g}(\infty) = E_{i_u}(\infty)$  и одинаковым наборам  $i = [n_1, n_2, m]$  параболических квантовых чисел<sup>/5/</sup>. Четным состояниям ( $g$ ) отвечает значение  $\ell = 2n_2 + m$  и  $P_g = +1$ , нечетным ( $u$ ) - значения  $\ell = 2n_2 + m + 1$  и  $P_u = -1$ .

Для дальнейшего удобно в качестве индекса представления  $i$  выбрать набор трех параболических квантовых чисел  $i = [n_1, n_2, m]$  и значение четности  $P_{g,u}$ . В соответствии с этим вектор-столбец (30) представим в виде пар состояний

$$\bar{X}_i = \begin{pmatrix} X_{i_g} \\ X_{i_u} \end{pmatrix}, \quad (33)$$

которые удовлетворяют системе уравнений

$$\hat{I} \left( \frac{d^2}{dR^2} + 2ME \right) \bar{X}_i = \sum_j \hat{V}_{ij} \bar{X}_j, \quad (34)$$

где

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{V}_{ij} = \begin{pmatrix} V_{ig,jg} & V_{ig,ju} \\ V_{iu,jg} & V_{iu,ju} \end{pmatrix}. \quad (35)$$

При  $R \rightarrow \infty$ , когда система  $Z_1, e Z_2$  с равными зарядами  $Z_1 = Z_2$  распадается на две подсистемы  $e Z_1 + Z_2$  и  $Z_1 + e Z_2$ , движение электрона в состоянии  $i$  атомов  $e Z_1$  и  $e Z_2$  соответственно представляют функции  $\Phi_{ia}$  и  $\Phi_{ib}$ , связанные с функциями  $\Phi_{ig}$  и  $\Phi_{iu}$  преобразованием

$$(\Phi_{ia}, \Phi_{ib}) = (\Phi_{ig}, \Phi_{iu}) A^{-1}, \quad (36)$$

которое индуцирует преобразование  $A$  на функциях  $X_{ig}$  и  $X_{iu}$

$$\tilde{X}_i = \begin{pmatrix} X_{ia} \\ X_{ib} \end{pmatrix} = A \bar{X}_i = A \begin{pmatrix} X_{ig} \\ X_{iu} \end{pmatrix} \quad (37)$$

с матрицей

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (38)$$

Функции  $\tilde{X}_i$  удовлетворяют системе уравнений

$$\hat{I} \left( \frac{d^2}{dR^2} + 2ME \right) \tilde{X}_i = \sum_j \tilde{U}_{ij} \tilde{X}_j, \quad (39)$$

где

$$\tilde{U}_{ij} = \hat{U}_{ij} - \hat{I} \cdot U_{na,na}(\infty) \delta_{ij}, \quad (40)$$

$$\hat{U}_{ij} = A \hat{V}_{ij} A^{-1}.$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{нас} = E_{нт} - \frac{1}{2M} U_{na,na}(\infty).$$

При таком определении энергии связи системы трех частиц отсчитывается от значения  $\frac{1}{2M} U_{ia,ia}(\infty)$ , которое равно энергии связи изолированного атома  $eZ_1$  в состоянии  $i = n$  с массой ядра  $M_1 \geq M_2$  и в адиабатическом приближении совпадает с истинной энергией атома  $eZ_1$  с точностью до членов  $\sim (2M)^{-1}$  включительно<sup>3,4/</sup>.

Выве выражения для элементов матрицы

$$\hat{U}_{ij} = \begin{pmatrix} U_{ia,ja} & U_{ia,jb} \\ U_{ib,ja} & U_{ib,jb} \end{pmatrix} \quad (41)$$

через элементы матрицы  $\hat{V}_{ij}$  имеют вид:

$$\begin{aligned} U_{ia,ja} &= \frac{1}{2} [(V_{ig,jg} + V_{iu,ju}) - (V_{ig,ju} + V_{iu,jg})], \\ U_{ia,jb} &= \frac{1}{2} [(V_{ig,jg} - V_{iu,ju}) + (V'_{ig,ju} - V_{iu,jg})], \\ U_{ib,ja} &= \frac{1}{2} [(V_{ig,jg} - V_{iu,ju}) - (V_{ig,ju} - V_{iu,jg})], \\ U_{ib,jb} &= \frac{1}{2} [(V_{ig,jg} + V_{iu,ju}) + (V_{ig,ju} + V_{iu,jg})]. \end{aligned} \quad (42)$$

Практически во всех расчетах, выполненных до настоящего времени, использовалось двухуровневое приближение, т.е. в системе (39) оставались лишь члены с  $i = j = 1$ , которые соответствуют паре состояний  $i = [000]_g$  и  $i = [000]_u$  задачи двух центров. В соответствии с этим в вектор-столбце решений  $\{\tilde{X}_i\}$  сохранялись только две верхние компоненты:



$$\{\tilde{X}_i\} = \begin{pmatrix} \tilde{X}_1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_{1a} \\ X_{1b} \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (43)$$

В следующем параграфе мы построим схему вычислений, позволяющую уточнять энергию  $E_{n\tau}$  и волновые функции  $|n\tau\rangle$  системы трех тел при последовательном учете отброшенных членов  $i, j \neq 1$ . Для индекса состояния  $n=1$  расчетные формулы приобретают особенно простой вид.

#### 4. Схема теории возмущений в адиабатическом базисе

Представляя матрицу (40) потенциалов  $\tilde{U}$  в виде суммы

$$\tilde{U} \equiv \{\tilde{U}_{ij}\} = \{\hat{U}_{ij}^{(0)}\} + \{\hat{U}_{ij}^{(1)}\}, \quad (44)$$

где

$$\hat{U}_{ij}^{(0)} = \begin{cases} [\hat{U}_{ii} - \hat{I} U_{na, na}(\infty)] \delta_{ij}, & E_i(R) < 0 \\ \hat{I} [2M \frac{k^2}{2} - U_{na, na}(\infty) + 2M \frac{Z_1 Z_2}{R} + \frac{J(J+1) - 2m^2}{R^2}] \delta_{ij}, & E_i(R) > 0. \end{cases} \quad (44a)$$

— блочная матрица квазидиагонального приближения, а

$$\hat{U}^{(1)} \equiv \{\hat{U}_{ij}^{(1)}\} = \{\tilde{U}_{ij}\} - \{\hat{U}_{ij}^{(0)}\} \quad (45)$$

— матрица потенциалов возмущения.

При таком способе разбиения матрицы потенциалов  $\tilde{U}$  выполняется соотношение

$$\hat{U}^{(1)} \sim (2M)^{-1} \hat{U}^{(0)}$$

Естественно, возможны и другие способы выделения матрицы  $\hat{U}^{(1)}$

что эквивалентно перестройке рядов теории возмущений<sup>/9/</sup>.

Система (39) примет теперь окончательный вид (здесь и в дальнейшем знак тильды над функцией  $\tilde{X}_j$  опускаем)

$$(\hat{\mathcal{L}}_i + 2M\epsilon\hat{I})X_i = \sum_j \hat{U}_{ij}^{(n)} X_j, \quad (46)$$

где обозначено:

$$\hat{\mathcal{L}}_i = \hat{I} \frac{d^2}{dR^2} - \hat{U}_{ii}^{(0)}, \quad (46a)$$

а знак  $\sum_j$  понимается в смысле определения (26). Вектор-функция  $\{X_i\}$  и энергия системы  $\epsilon$  строятся в виде разложений

$$\{X_i\} = \{X_i^{(0)}\} + \{X_i^{(1)}\} + \dots, \quad (47)$$

$$\epsilon = \epsilon^{(0)} + \epsilon^{(1)} + \epsilon^{(2)} + \epsilon^{(3)} + \dots,$$

причем последовательные приближения  $\{X_i^{(s)}\}$  находятся как решения системы неоднородных уравнений

$$(\hat{\mathcal{L}}_i + 2M\epsilon^{(0)}\hat{I})X_i^{(0)} = 0$$

$$(\hat{\mathcal{L}}_i + 2M\epsilon^{(1)}\hat{I})X_i^{(1)} = \sum_j (\hat{U}_{ij}^{(1)} - 2M\epsilon^{(1)}\hat{I}\delta_{ij})X_j^{(0)} \quad (48)$$

$$(\hat{\mathcal{L}}_i + 2M\epsilon^{(s)}\hat{I})X_i^{(s)} = \sum_j (\hat{U}_{ij}^{(s)} - 2M\epsilon^{(s)}\hat{I}\delta_{ij})X_j^{(s-1)} - 2M \sum_{t=2}^s \epsilon^{(t)}\hat{I}X_i^{(s-t)},$$

а поправки к энергии  $\epsilon^{(s)}$  вычисляются по формулам ( $s=1, 2, \dots$ )

$$\epsilon^{(s)} = (2M)^{-1} \langle X^{(0)} | \hat{U}^{(s)} | X^{(0)} \rangle$$

$$\varepsilon^{(2s)} = (2M)^{-1} \langle X^{(s)} | \hat{U}^{(s)} | X^{(s-1)} \rangle - \sum_{u=1}^s \sum_{l=1}^{s-1} \varepsilon^{(2s-u-l)} \langle X^{(s)} | X^{(l)} \rangle,$$

$$\varepsilon^{(2s+1)} = (2M)^{-1} \langle X^{(s)} | \hat{U}^{(s)} | X^{(s)} \rangle - \sum_{u=1}^s \sum_{l=1}^{s-1} \varepsilon^{(2s+1-u-l)} \langle X^{(s)} | X^{(l)} \rangle \quad (49)$$

При выводе формул (49) использована эрмитовость оператора возмущения  $\hat{U}^{(s)} = \hat{U}^{(s)\dagger}$ , которая следует из определения (27) и соотношений симметрии  $\Pi/\Pi$

$$H_{ij}(R) = H_{ji}(R), Q_{ij}(R) = -Q_{ji}(R), B_{ij}(R) = B_{ji}(R) \quad (50)$$

Кроме того, формулы (49) справедливы лишь в предположении, что решения  $X_i$  нормированы условием промежуточной нормировки:

$$\begin{aligned} \langle X^{(0)} | X^{(s)} \rangle &= \sum_i \int_0^\infty dR X_i^{(0)\dagger} X_i^{(s)} = \\ &= \sum_{l,m=0}^{\infty} \left( \sum_{n=1}^{\infty} + \int_0^\infty dk \right) \int_0^\infty dR [X_{i\alpha}^{(0)} X_{i\alpha}^{(s)} + X_{i\beta}^{(0)} X_{i\beta}^{(s)}] = \delta_{0s}, \quad (51) \\ & \quad i = \begin{cases} \ell \ell m \\ k \ell m \end{cases} \end{aligned}$$

Если же для функций  $\{X_i^{(s)}\}$  условие (59) не выполняется, то в формулы (49) следует подставлять функции, построенные из решений системы (48)

$$\bar{X}^{(s)} = X^{(s)} - X^{(0)} \langle X^{(0)} | X^{(s)} \rangle. \quad (52)$$

Система неоднородных уравнений (48) вместе с соотношениями (49), (51), (52) представляет собой схему невырожденной теории возмущений Шредингера.

Рассмотрим более подробно эту схему в важном частном случае  $n=1$ , т.е. для вычисления адиабатических поправок к энергии  $E_{i\tau}$  системы трех тел, находящейся в основном состоянии по квантовым числам электронного движения. Ограничимся при этом вычислением поправок к энергии до третьего порядка включительно, для чего достаточно найти лишь функции  $X_i^{(i)}$ .

В приближении Борна-Оппенгеймера (см. рис. 1) случаи  $n=1$  соответствуют уровни  $E_{i\tau}$  в потенциале  $V_{ii}^{JA}$  с квантовыми числами  $i=1, 2 = 156, 9$  ( $N=1, \ell=0, m=0$ ), т.е. в потенциале  $W_g(R)$ , который хорошо известен в теории молекулярного иона водорода  $H_2^+$  /5/. Наша задача состоит в том, чтобы найти адиабатические поправки к энергии  $E_{i\tau v J \lambda}$ , т.е. выйти за рамки двухуровневого приближения (43) и последовательно учесть вклад всех высших дискретных состояний ( $i \geq 2$ ), а также вклад непрерывного спектра задачи двух центров.

Для состояний системы трех тел с индексом  $n=1$  ряд (47) для вектор-столбца решений  $\{X_i\}$  имеет вид<sup>x)</sup>

x) Соотношение  $X_i^{(i)} \equiv 0$  при  $i \geq 2$  следует из первого уравнения системы (48), поскольку при  $i \geq 2$  разность  $2ME_{i\tau} - U_{ii}^{(i)}(R) < 0$  и не меняет знака на всем интервале изменения  $R$  (см. например, /12/). В силу соотношений  $\hat{U}_{ii}^{(i)} = 0$  и  $\epsilon^{(i)} = 0$  правая часть второго уравнения системы (48) обращается в нуль при  $i=1$  и единственным решением возникающего однородного уравнения, не совпадающим с  $X_1^{(i)}$ , является решение  $X_1^{(i)} \equiv 0$ .

$$\{X_i\} = \begin{pmatrix} X_1^{(0)} \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ X_2^{(1)} \\ X_3^{(1)} \\ \vdots \end{pmatrix} + \dots \quad (53)$$

Отсюда сразу следует выполнение условия (51) и, в соответствии с определениями (44) и (49), равенство  $\mathcal{E}^{(1)} = 0$ . Система уравнений (48) в этом случае упрощается и в развернутой записи принимает вид:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{d^2}{dR^2} + 2ME^{(0)} - U_{ia,ia}^{(0)} \right] X_{ia}^{(0)} - U_{ia,ib}^{(0)} X_{ib}^{(0)} &= 0 \\ \left[ \frac{d^2}{dR^2} + 2ME^{(0)} - U_{ib,ib}^{(0)} \right] X_{ib}^{(0)} - U_{ib,ia}^{(0)} X_{ia}^{(0)} &= 0, \quad (54) \\ \mathcal{E}^{(0)} \equiv \mathcal{E}_{ia\tau}^{(0)} = \mathcal{E}_{ia\nu J\lambda}^{(0)} = E_{1\tau} - \frac{i}{2M} U_{ia,1a}(\infty). \end{aligned}$$

Функции  $X_1^{(0)}$  нормированы условием (51)

$$\langle X_1^{(0)} | X_1^{(0)} \rangle = \int_0^\infty dR [(X_{ia}^{(0)})^2 + (X_{ib}^{(0)})^2] = 1. \quad (55)$$

Функции  $X_i^{(1)}$  для  $i \geq 2$  находятся из неоднородных уравнений:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{d^2}{dR^2} + 2ME^{(0)} - U_{ia,ia}^{(0)} \right] X_{ia}^{(1)} - U_{ia,ib}^{(0)} X_{ib}^{(1)} &= F_{ia}^{(0)} \\ \left[ \frac{d^2}{dR^2} + 2ME^{(0)} - U_{ib,ib}^{(0)} \right] X_{ib}^{(1)} - U_{ib,ia}^{(0)} X_{ia}^{(1)} &= F_{ib}^{(0)}, \quad (56) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} F_{ia}^{(0)} &= U_{ia,ia}^{(1)} X_{ia}^{(0)} + U_{ia,ib}^{(1)} X_{ib}^{(0)} \\ F_{ib}^{(0)} &= U_{ib,ia}^{(1)} X_{ia}^{(0)} + U_{ib,ib}^{(1)} X_{ib}^{(0)}, \quad (57) \end{aligned}$$

в индексе представления  $i$  пробегает значения  $i = 2, 3, \dots$ , включая состояния непрерывного спектра задачи двух центров.

Поправки к энергии

$$E_{1a\nu J\lambda} \approx E^{(0)} + E^{(2)} + E^{(3)}$$

находятся по формулам:

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \frac{1}{2M} \langle \chi^{(2)} | F^{(0)} \rangle = \frac{1}{2M} \sum_i \int dR \dot{\chi}_i^{(2)} F_i^{(0)} = \\ &= \frac{1}{2M} \sum_{\ell, m=0}^{\infty} \left\{ \sum_{N=2}^{\infty} \int_0^{\infty} dR [\dot{\chi}_{N\ell m a}^{(2)} F_{N\ell m a}^{(0)} + \dot{\chi}_{N\ell m b}^{(2)} F_{N\ell m b}^{(0)}] + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^{\infty} dk \int_0^{\infty} dR [\dot{\chi}_{k\ell m a}^{(2)} F_{k\ell m a}^{(0)} + \dot{\chi}_{k\ell m b}^{(2)} F_{k\ell m b}^{(0)}] \right\}, \quad (58) \\ E^{(3)} &= \frac{1}{2M} \langle \chi^{(2)} | \hat{U}^{(1)} | \chi^{(1)} \rangle = \frac{1}{2M} \sum_{i,j} \int_0^{\infty} dR \dot{\chi}_i^{(2)} \hat{U}_{ij}^{(1)} \chi_j^{(1)}, \end{aligned}$$

где двойную сумму следует понимать аналогично предыдущей:

$$\sum_{i,j} = \sum_{\ell m, \ell' m'} \left\{ \sum_{N, N'=2}^{\infty} + \sum_{N=2}^{\infty} \int_0^{\infty} dk' + \int_0^{\infty} dk \sum_{N'=2}^{\infty} + \int_0^{\infty} dk \int_0^{\infty} dk' \right\} \quad (58a)$$

Полная энергия  $E_{1\tau}$  системы трех тел вычисляется по формуле (везде предполагается  $M_1 \gg M_2$ )

$$E_{1\tau} = E_{1a\nu J\lambda} + (2M)^{-1} U_{1a,1a}(\infty) \quad (59)$$

Продemonстрируем эффективность изложенной схемы на примере вычисления энергии связи системы  $e^+e^-e^+$ .

## 5. Энергия системы $e^+e^-e^+$

Для системы  $e^+e^-e^+$  параметр малости  $(2M)^{-1} = 2/3$  и единица массы задачи  $m^* = 2/3$ . Начало отсчета энергии (энергия атома  $e^+e^-$  в адиабатическом представлении) равно<sup>/3/</sup>

$$E_{1a} = (2M)^{-1} U_{1a,1a}(\infty) = m^* [E_1(\infty) + (2M)^{-1} H_{11}(\infty)] \text{ а.е.} = \\ = \frac{2}{3} \left[ -\frac{1}{2} + \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{4} \right] \text{ а.е.} = -0,2222 \text{ а.е.}, \quad (60)$$

что довольно сильно отличается от энергии  $E_0 = -0,25$  основного состояния позитрония  $e^+e^-$ . Вычисления согласно именной схеме дают значения

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{(0)} &= -0,0072 \text{ а.е.} \\ \mathcal{E}^{(2)} &= \mathcal{E}_{\text{дис}, p}^{(2)} + \mathcal{E}_{\text{непр.}}^{(2)} = \\ &= -0,0251 - 0,0009 = -0,0260 \text{ а.е.} \\ \mathcal{E}^{(3)} &= -0,0001 \text{ а.е.} \\ E_{10} &= E_{1a} + \mathcal{E} = -0,2555 \text{ а.е.}, \end{aligned} \quad (61)$$

что следует сравнивать с наиболее точным вариационным расчетом  $E_{10} = -0,2619$  а.е.<sup>/1/</sup> и значениями  $E_{10} = -0,256$  а.е. и  $E_{10} = -0,259$  а.е., полученными методом К-гармоник при  $K=2$  и  $K=4$  соответственно. При вычислении вклада от высших состояний дискретного спектра задачи двух центров в сумме

$$\mathcal{E}_{\text{дискр.}}^{(2)} = \sum_{i=2}^{12} \mathcal{E}_i^{(2)} \quad (62)$$

учитывались все состояния  $i = [n_1, n_2, m]$  с  $m=0$  до  $n=4$  включительно. Относительный вклад этих состояний приведен в таблице I. Как легко видеть, определяющий вклад в  $\mathcal{E}_{\text{дискр.}}^{(2)}$  дают состояния  $i = [n_1, 1, 0]$ , которые при  $R \rightarrow 0$  соответствуют парам термов  $Nd\phi_j - Nf\phi_u$ . Этот факт объясняется, по-

Таблица I

Составляющие полной энергии системы  $e^+e^-e^+$ 

$i$	$i = [n_1 n_2 m]$	$\mathcal{E}_i^{(2)}$ а. е.
2	[100]	- 0,0036
3	[010]	- 0,0169
5	[200]	- 0,0005
6	[110]	- 0,0024
7	[020]	- 0,0007
11	[300]	- 0,0002
12	[210]	- 0,0008
$\mathcal{E}_{\text{дискр.}}^{(2)}$		- 0,0251
$\mathcal{E}_{\text{непр.}}^{(2)}$		- 0,0009
$\mathcal{E}_{23}^{(2)}$		- 0,0001
$\mathcal{E}^{(2)}$ [000]		- 0,0072
$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{(1)} + \mathcal{E}^{(2)} + \mathcal{E}^{(3)}$		- 0,0333
$E_{\text{Ia}}$		- 0,2222
$E_{\text{IO}} = E_{\text{Ia}} + \mathcal{E}$		- 0,2555

Значения энергии приведены в атомных единицах.

Вклады  $\mathcal{E}_i^{(2)}$  в энергию  $E_{\text{IO}}$  основного уровня системы  $e^+e^-e^+$  от состояний  $i = [n_1 n_2 m]$  с  $m \neq 0$  равны нулю. Нумерация состояний  $i$  соответствует работе Виницкого и др. <sup>17/</sup>.



видимому, наличием слабого минимума у термов  $W_j(R)$ , соответствующих состояниям  $Nd6g^{15/}$ .

При вычислении вклада от непрерывного спектра задачи двух центров

$$\mathcal{E}_{\text{непр.}}^{(2)} = \sum_{\ell, m} \int_0^{\infty} \mathcal{E}_{\ell m}^{(2)}(k) dk = \int_0^{\infty} \mathcal{E}^{(2)}(k) dk \quad (63)$$

в сумме (63) учтены состояния  $i = (k\ell 0)$ , соответствующие значениям  $\ell = 0$  и  $\ell = 1$  при  $k = 0, 2(0, 1)I(I)IC$ . График функции  $\mathcal{E}^{(2)}(k)$  представлен на рис. 2<sup>x)</sup>.

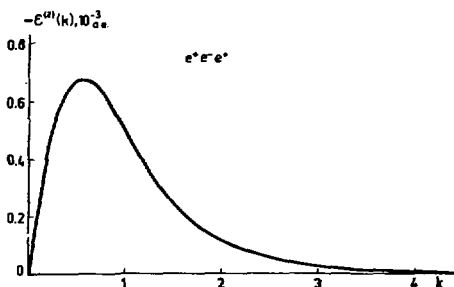


Рис.2. График функции  $-\mathcal{E}^{(2)}(k) = \sum_{\substack{\ell=1 \\ m=0 \\ \ell=0}}^{\ell=1} \mathcal{E}_{\ell m}^{(2)}(k)$

(63), которая определяет вклад непрерывного спектра задачи двух центров во втором порядке теории возмущений (6I).

x) Вклад в  $\mathcal{E}_{\text{непр.}}^{(2)}$  от состояний  $i = (k\ell m)$  непрерывного спектра с  $\ell \geq 2$  пока не найден, поскольку для этого необходимо предварительно вычислить эффективные потенциалы  $V_{\ell m, i}(R)$ , что сопряжено с большими затратами времени на ЭВМ. По аналогии с дискретным спектром можно ожидать, что вклад от состояний  $\ell = 2$  и  $\ell = 3$  превышает вычисленный вклад от состояний  $\ell = 0$  и  $\ell = 1$ .

В принятой схеме вычислений, когда диагональные члены возмущения  $\hat{U}_{ii}(R)$  включаются в оператор  $\hat{L}_i$  по формулам (44), (44а) и (46), большая часть вклада от третьего порядка теории возмущений эффективно учитывается уже при вычислении величины  $\mathcal{E}^{(1)}$  и в связи с этим вклад  $\mathcal{E}^{(2)}$  оказывается аномально малым. Приведенное значение  $\mathcal{E}_{23}^{(2)}$  соответствует вкладу от возмущения  $\hat{U}_{ij}^{(0)}$  для пар состояний  $i = [100]$  и  $j = [010]$ , дающих определяющий вклад в  $\mathcal{E}^{(2)}$ .

Для решения систем уравнений (54) и (56) использован непрерывный аналог метода Ньютона<sup>/14/</sup>, обеспечивающий абсолютную точность вычислений  $\sim 10^{-4}$ . Графики функций  $X_i^{(s)}(R)$  представлены на рис. 3, из которого видно непосредственно, что

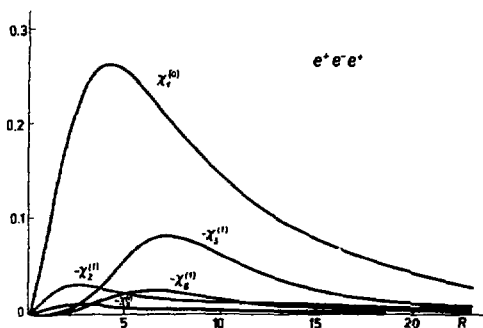


Рис. 3. Волновые функции  $X_1^{(0)} \equiv X_{3a}^{(0)}(R) = X_{3e}^{(0)}(R)$  и  $X_j^{(s)} \equiv X_{ja}^{(s)}(R) = X_{je}^{(s)}(R)$ , определяющие относительное движение одноименно заряженных частиц в системе  $e^+e^-e^+$  в состояниях  $j = [n_1 n_2 0]$  дискретного спектра электронного движения в адиабатическом базисе.

$\chi_i^{(a)} \leq (2M)^{-1} \chi_i^{(0)}$  - в согласии с утверждением п. 2. На рис. 4 изображены также функции  $\chi_{jem}^{(a)}(R) = \chi_{em}^{(a)}(k, R)$  представляющие поправки от непрерывного спектра ядра двух центров.

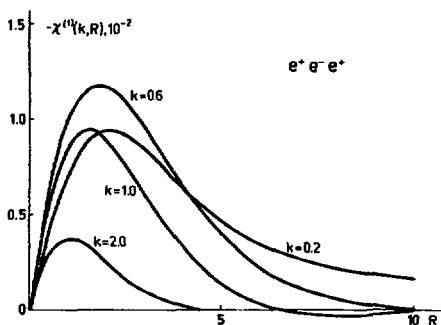


Рис. 4. Волновые функции

$$\chi^{(a)}(k, R) \equiv \chi_{ja}^{(a)}(k, R) = \chi_{je}^{(a)}(k, R) = \chi_{0e}^{(a)}(k, R) / \sqrt{2},$$

определяющие относительное движение одноименно заряженных частиц в состояниях  $j = (k \ell_0)$  непрерывного спектра электронного движения в адиабатическом базисе.

### З а к л ю ч е н и е

Изложенная схема теории возмущений в адиабатическом представлении задачи трех тел достаточно проста и удобна в приложениях. Ее эффективность применительно к системе  $e^+ e^- e^+$  является, вообще говоря, некоторой неожиданностью, поскольку для таких больших значений параметра разложения  $(2M)^{-1} = 2/3$  трудно было ожидать заранее сходимости рядов теории возмущений. В случае

$M$  - мезомолекул водорода, для которых  $(2M)^{-1} \sim 0,1$ , изложенная схема расчета позволяет вычислять их энергии связи с высокой точностью как в основном ( $V=0, J=0$ ), так и в возбужденных колебательных ( $V=1$ ) и вращательных ( $J=1,2,3$ ) состояниях.

Например, вычисленное нами значение  $E_{p d \mu} = 0,51233$  м.а.е. ( $e = \hbar = m_{\mu} = 1$ ) находится в хорошем согласии с вариационным значением  $E_{p d \mu} = 0,51264$  м.а.е.<sup>/2/</sup> полной энергии основного состояния мезомолекулы  $p d \mu$  и соответствует заданной точности вычислений ( $\sim 10^{-4}$ ) в реализованной схеме.

Как правило, в физически интересных случаях достаточно рассматривать состояния с индексом  $n=1$ , для которого все высшие состояния ( $i \geq 2$ ) задачи двух центров в системе уравнений (46) играют роль закрытых каналов. Последнее обстоятельство означает, что для состояний с индексом  $n=1$  не возникают трудности<sup>/15/</sup>, связанные с далекодействующим характером матричных элементов  $B_{i m, j m'}(R)$  от оператора кориолисова взаимодействия (для состояний с  $J=0$  они отсутствуют вовсе). Мы надеемся, однако, что изложенную схему можно будет распространить последовательно и на случай состояний с индексом  $n \neq 1$ .

Авторы искренне признательны К.Н. Даниловой, И.В. Пузынину, Т.П. Пузыниной, Л.Н. Сомову, М.П. Файфману за постоянную помощь и С.С. Герштейну, М.Н. Демкову за конструктивные обсуждения.

## Литература

1. W.Kolos, C.C.J.Roothaan, R.A.Sack. Rev. Mod. Phys., 32, 178, 1960. P.Cavaliere, G.Ferrante, R.Geracitano, L.Lo Cascio. J. Chem. Phys., 63, 624, 1975.
2. A.Halpern. Phys. Rev., 135A, 34, 1964.  
B.P.Carter. Phys. Rev., 141, 863, 1966;  
165, 139, 1968.
3. S .Cohen, D.L.Judd, R.J.Riddell. Phys. Rev., 119, 384, 1960.  
Я.Б.Зельдович, С.С.Герштейн. УФН, 71, 581, 1960.  
Л.И.Пономарев, Л.В.Пузынина, Т.П.Пузынина. ЖЭТФ, 65, 28,  
1973.  
S.S.Gerstein, L.I.Ponomarev. In "Muon Physics", Ed.v.Hughes  
and C.S.Wu, Academic Press, New York, 1975.
4. M.Born and J.R.Oppenheimer. Ann. Phys., 84, 457, 1927.  
M.Born and K.Huang. Dynamical Theory of Crystal Lattices,  
The Clarendon Press, Oxford, England, 1954.
5. D.R.Bates, R.H.G.Reid. In "Advances in Atomic and Molecular  
Physics", vol.IV, Academic Press, New York, London, 1968.  
J.D.Power, Phil. Trans.R.Soc.London, A274, 663, 1973.  
И.В.Комаров, Л.И.Пономарев, С.Ю.Славянов. "Сфероидальные  
и кулоновские сфероидальные функции", Наука, М., 1976.
6. Н.Ф.Мотт и Г.Ю.Мэсси. "Теория атомных столкновений",  
ОНТИ, М.-Л., 1936; ИЛ, М., 1951; Мир, М., 1968.
7. G.Hunter, V.F.Gray, H.O.Prichard, J. Chem. Phys., 45,  
3806, 1966.  
Л.И.Пономарев, Т.П.Пузынина. Препринты ОИГИ Р4-3405, Дубна,  
1967; Р4-5040, Дубна, 1970.

- L.A.Ladson, J.A.Peck. *At.Data.* 2, 171, 1971.
- L.I.Ponomarev, L.N.Somov. *J.Comp. Phys.*, 20, 183, 1976;
- С.И.Виницкий, Л.И.Пономарев, М.П.Файнман, Препринт ОИЯИ Р4-9312, Дубна, 1975. Л.И.Пономарев, Т.П.Пузынина, Л.Н.Сомов. Препринт ОИЯИ Р4-9840, Дубна, 1976.
8. E.Schrödinger. *Ann. d. Phys.*, LXXX, 437, 1926.
9. К.Кумар. "Теория возмущений и проблема многих тел для атомного ядра", Мир, М., 1964.
10. A.Dalgarno, L.Stewart. *Proc. Roy.Soc.*, A238, 269, 1956.
- F.Dupont-Bourdelet, J.Fillien and J.Guy. *J. Phys. Radium*, 21, 776, 1960.
- Per-Olov Löwdin. *J.Math. Phys.*, 6, 1341, 1965.
- J.O.Hirschfelder and P.R.Certain. *J.Chem.Phys.*, 60, 1118, 1974.
11. A.M.Walpern. *Phys. Rev.*, 186, 14, 1969.
- С.И.Виницкий, Л.И.Пономарев. ЯФ, 20, 576, 1974.
12. Л.Шифф. "Квантовая механика", ИЛ, М., 1957.
13. K.Roy-Chowdhury (Gupta), D.P.Sural, G.Roy, *Phys. Rev.* A12, 763 (1975).
14. L.I.Ponomarev, I.V.Puzynin, P.P.Puzynina. *J.Comp.Phys.*, 13, 1, 1973.
15. W.R.Gorson. *J.Chem. Phys.*, 42, 3878, 1965;
- 50, 1702, 1969.
- J.C.Y.Chen, V.H.Ponce, K.M.Watson. *J.Phys. B: Atom. Phys.*, 6, 965, 1973.

Рукопись поступила в издательский отдел  
2 июня 1976 года.