

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



9860

ЭКЗ. ЧИТ. ЗАЛА

P4 - 9860

Л.И.Пономарев, Т.П.Пузынина, Л.Н.Сомов

ЗАДАЧА ДВУХ ЦЕНТРОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ.

· VII. Неадиабатические матричные элементы,
связывающие состояния
дискретного и непрерывного спектров

1976

P4 - 9860

Л.И.Пономарев, Т.П.Пузынина, Л.Н.Сомов

ЗАДАЧА ДВУХ ЦЕНТРОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ.

VII. Неадиабатические матричные элементы,
связывающие состояния
дискретного и непрерывного спектров

Направлено в Journal of Physics B

ОИЯИ
БИБЛИОТЕКА

В в е д е н и е

Задача трех тел с кулоновским взаимодействием в адиабатическом представлении сводится к решению бесконечной системы дифференциальных уравнений^{/1,2/}, в которой эффективными потенциалами являются термы $E_j(R)$, соответствующие различным состояниям j задачи двух центров^{/3/}, и матричные элементы, связывающие эти состояния. Термы $E_j(R)$ и матричные элементы $Q_{ij}(R)$ и $H_{ij}(R)$, связывающие состояния дискретного спектра задачи двух центров, вычислены в работах^{/4/}, подробный алгоритм их вычисления дан в работе^{/5/}.

Данная работа содержит описание алгоритма и результатов вычислений матричных элементов $Q_{ij}(k,R)$ и $H_{ij}(k,R)$, связывающих состояния $\varphi_j(\vec{z}; R)$ (дискретного) и $\varphi_c(\vec{z}; k, R)$ (непрерывного) спектров. Простейший матричный элемент такого типа, а именно, дипольный матричный элемент $D_{ej}(k,R)$ впервые вычислен Бейтсом и др.^{/6/} при решении задачи о фотоионизации молекулярного иона водорода H_2^+ .

Волновые функции $\varphi_j(\vec{z}; R)$ и $\varphi_c(\vec{z}; k, R)$ определяются как решения уравнений Шредингера

$$H_0 \varphi_j(\vec{z}; R) = E_j(R) \varphi_j(\vec{z}; R), \quad (1a)$$

$$H_0 \varphi_c(\vec{z}; k, R) = E_c(k) \varphi_c(\vec{z}; k, R), \quad (1b)$$

где $E_j(R) < 0$ - энергия (терм) состояния j задачи двух центров, которое характеризуется набором сфероидальных квантовых чисел $j = \{n, \ell, m\}$, а $E_c(k) = k^2/2$ - энергия в состоянии с импульсом k . Гамильтониан задачи двух центров имеет вид

$$H_0 = -\frac{1}{2} \Delta \vec{z} - \frac{Z_1}{z_1} - \frac{Z_2}{z_2}, \quad (2)$$

где z_1 и z_2 - расстояния отрицательно заряженной частицы (электрона) от зарядов Z_1 и Z_2 , удаленных на расстояние R друг от друга, а \vec{z} - расстояние до электрона от середины отрезка R .

Решения уравнений (1) удовлетворяют соотношениям ортогональности:

$$\int d\vec{z} \varphi_j^*(\vec{z}; R) \varphi_j(\vec{z}; R) = \delta_{jj'}, \quad (3a)$$

$$\int d\vec{z} \varphi_c^*(\vec{z}; k, R) \varphi_c(\vec{z}; k', R) = \delta(k-k'), \quad (3б)$$

$$\int d\vec{z} \varphi_j^*(\vec{z}; R) \varphi_c(\vec{z}; k, R) = 0. \quad (3в)$$

В данной работе вычисляются следующие матричные элементы /2/:

$$H_{cj}(k, R) = \int d\vec{z} \nabla_{\vec{R}} \varphi_c(\vec{z}; k, R) \nabla_{\vec{R}} \varphi_j(\vec{z}; R),$$

$$Q_{cj}(k, R) = \frac{\vec{R}}{R} \int d\vec{z} \varphi_c(\vec{z}; k, R) (-\nabla_{\vec{R}}) \varphi_j(\vec{z}; R),$$

$$V_{cj}(k, R) = \int d\vec{z} \varphi_c(\vec{z}; k, R) \left(-\frac{Z_1}{z_1} - \frac{Z_2}{z_2}\right) \varphi_j(\vec{z}; R), \quad (4)$$

$$D_{cj}(k, R) = \frac{\vec{R}}{R} \int d\vec{z} \varphi_c(\vec{z}; k, R) \vec{z} \varphi_j(\vec{z}; R).$$

Их удобно представить в виде

$$H_{cj} = H_{cj}^{(+)} + \alpha H_{cj}^{(-)} + \alpha^2 H_{cj}^{(0)},$$

$$Q_{cj} = Q_{cj}^{(+)} + \alpha Q_{cj}^{(-)}, \quad \alpha = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}, \quad (5)$$

где M_1 и M_2 - массы ядер с зарядами Z_1 и Z_2 /2/.

Вычисление матричных элементов

Явные выражения для H_{cj} и Q_{cj} через интегралы в сфероидальных координатах

$$\xi = \frac{z_1 + z_2}{R}, \quad \eta = \frac{z_1 - z_2}{R}, \quad \varphi;$$

приведены в работе /2/. В этих координатах решения $\varphi_j(\vec{z}; R)$ и $\varphi_c(\vec{z}; k, R)$ с заданными наборами сфероидальных квантовых чисел $j = \{n_1, q, m\}$ и $c = \{k, q, m\}$ соответственно можно представить в виде произведения функций

$$\varphi_j(\vec{z}; R) = N_{n_1 q m}(R) \Pi_{mn_1}(\xi; R) \Sigma_{mq}(z; R) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (6a)$$

$$\varphi_c(\vec{z}; k, R) = N_{qm}(k, R) \Pi_{mq}(\xi; k, R) \Sigma_{mq}(z; k, R) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}. \quad (6б)$$

$$\text{Элемент объема: } d\vec{z} = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi. \quad (6с)$$

Алгоритм вычисления радиальной $\Pi_{mn_1}(\xi; R)$ и угловой $\Sigma_{mq}(z; R)$ частей решений, соответствующих дискретному спектру задачи двух центров, приведен в работе /5/.

Способ вычисления функций непрерывного спектра $\Pi_{mq}(\xi; k, R)$ и $\Sigma_{mq}(z; k, R)$ изложен в работе /7/. Они определяются как регулярные решения уравнений

$$\frac{d}{d\xi}(\xi^2-1)\frac{d}{d\xi}\Pi_{mq}(\xi; k, R) + \left[-\lambda_{mq} + c^2(\xi^2-1) + a\xi - \frac{m^2}{\xi^2-1}\right]\Pi_{mq}(\xi; k, R) = 0, \quad (7a)$$

$$\Pi_{mq}(1; k, R) < \infty; \quad \Pi_{mq}(\xi; k, R) \sim \frac{A_{mq}}{\xi} \sin\left(c\xi + \frac{a}{2c} \ln 2c\xi - \frac{q+m}{2}\pi + \Delta_{mq}\right), \quad \xi \rightarrow \infty$$

$$\frac{d}{dz}(1-z^2)\frac{d}{dz}\Sigma_{mq}(z; k, R) + \left[\lambda_{mq} + c^2(1-z^2) + \beta z - \frac{m^2}{1-z^2}\right]\Sigma_{mq}(z; k, R) = 0, \quad (7b)$$

$$|\Sigma_{mq}(\pm 1; k, R)| < \infty, \quad -1 \leq z \leq 1,$$

где $a = R(z_2 + z_1)$, $\beta = R(z_2 - z_1)$, $c = \frac{kR}{2}$,

а $\lambda_{mq} = \lambda_{mq}(k, R)$ - константа разделения, определяемая как собственное значение задачи Штурма-Лиувилля (7б)^{x)}, $A_{mq} = A_{mq}(k, R)$ - амплитуда, $\Delta_{mq} = \Delta_{mq}(k, R)$ - фаза радиального решения.

Для вычисления интегралов (4), кроме функций $\Psi_j(\bar{z}; R)$ и $\Psi_c(\bar{z}; k, R)$ и их производных по переменным ξ и z , необходимо знать их производные по параметру R . Способ вычисления производных $\frac{\partial}{\partial R}\Psi_j(\bar{z}; R)$, изложенный в^{5/}, для функций $\Psi_c(\bar{z}; k, R)$ неэффективен, и поэтому функции

$$\Pi'_{mq} \equiv \frac{\partial}{\partial R}\Pi_{mq}(\xi; k, R) \quad \text{и} \quad \Sigma'_{mq} \equiv \frac{\partial}{\partial R}\Sigma_{mq}(z; k, R)$$

находятся с помощью численного интегрирования неоднородных

x) При сравнении с результатами работ^{4,5/} следует иметь в виду связь обозначений, принятых там, с обозначениями данной работы: $n_1 = n_\xi$, $q = k_2$, $\beta = q + m$, $\lambda_{mq} = -\lambda$,

$$\Pi_{mq}(\xi; R) = X_i(\xi; R), \quad \Sigma_{mq}(z; R) = Y_i(z; R).$$

уравнений, следующих из системы (7) при дифференцировании ее по параметру R :

$$\frac{d}{d\xi}(\xi^2-1)\frac{d}{d\xi}\Pi'_{mq} + \left[-\lambda_{mq} + c^2(\xi^2-1) + a\xi - \frac{m^2}{\xi^2-1}\right]\Pi'_{mq} = -\left[-\frac{\partial \lambda_{mq}}{\partial R} + ck(\xi^2-1) + (z_2 + z_1)\xi\right]\Pi_{mq}, \quad (8a)$$

$$\frac{d}{dz}(1-z^2)\frac{d}{dz}\Sigma'_{mq} + \left[\lambda_{mq} + c^2(1-z^2) + \beta z - \frac{m^2}{1-z^2}\right]\Sigma'_{mq} = -\left[\frac{\partial \lambda_{mq}}{\partial R} + ck(1-z^2) + (z_2 - z_1)z\right]\Sigma_{mq}, \quad (8b)$$

$$|\Pi'_{mq}(1; k, R)| < \infty, \quad \Pi'_{mq}(\xi; k, R) \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} 0, \quad |\Sigma'_{mq}(\pm 1; k, R)| < \infty.$$

Величины $\lambda_{mq} = \lambda_{mq}(k, R)$ вычислены в предыдущей работе авторов^{7/} с точностью $\sim 10^{-8}$ на интервале $R = 0,025(0,025) 20$. В этих условиях погрешность производных $\frac{\partial}{\partial R}\lambda_{mq}$, вычисленных по интерполяционной формуле Лагранжа с пятью узлами, меньше чем $10^{-7} \cdot \frac{\partial^5 \lambda_{mq}}{\partial R^5}$, т.е. того же порядка, что и точность λ_{mq} .

При интегрировании систем (7) и (8) вблизи особых точек $\xi = 1$, $z = 1$ использовались разложения функций $\Pi_{mq}(\xi; k, R)$ и $\Sigma_{mq}(z; k, R)$ в ряды:

$$\Pi_{mq}(\xi; k, R) = (\xi^2-1)^{m/2} \sum_{s=0}^{\infty} g_s(k, R) (\xi-1)^s, \quad (9a)$$

$$\Sigma_{mq}(z; k, R) = (1-z^2)^{m/2} \sum_{s=0}^{\infty} d_s(k, R) (1-z)^s, \quad (9b)$$

$$g_0 = 1, \quad d_0 = 1, \quad g_{-1} = d_{-1} = 0, \quad (9в)$$

а также следующие из них разложения для функций Π'_{mq} и Ξ'_{mq} . При этом значения $\partial g_s / \partial R$ и $\partial d_s / \partial R$ легко находятся из рекуррентных соотношений, которым подчиняются коэффициенты g_s и d_s /7/.

Амплитуда A_{mq} асимптотики радиального решения (7а), нормированного условием (9в), и полная нормировка $N_{mq}(k, R)$ решения (6б), нормированного соотношением (3б), связаны равенством

$$N_{mq}(k, R) = \frac{2}{RA_{mq}} \left(\frac{2}{\pi I} \right)^{1/2}, \quad (10)$$

где интеграл

$$I = \int_{-1}^1 \Xi_{mq}^2(z, k, R) dz \quad (11)$$

определен для функций, нормированных условиями (9б, в).

Для контроля точности вычислений функций Π'_{mq} и Ξ'_{mq} , найденных из уравнений (7) и (8), значения логарифмических производных $\frac{\partial}{\partial z} \Xi'_{mq} / \Xi'_{mq}, \frac{\partial}{\partial \xi} \Pi'_{mq} / \Pi'_{mq}$ сравнивались с их значениями, полученными из разложений (9, а) и (9, б) в особых точках $h = \pm 1$ и $\xi = 1$, а также с результатами численного дифференцирования функций $\Xi_{mq}(z, k, R)$ и $\Pi_{mq}(\xi, k, R)$ по параметру R с шагом $\Delta R = 0,025$. Проведенные проверки показывают, что точность вычисления функций и их производных по ξ, z и R не хуже чем 10^{-6} .

Для вычисления матричных элементов (5) функции $\Pi_{mq}, \Xi_{mq}, \Pi'_{mq}, \Xi'_{mq}$ табулируются с шагами

$$\Delta \xi = \frac{\xi^* - 1}{2^{s_1 - 1}} \quad \text{и} \quad \Delta z = \frac{2}{2^{s_2 - 1}},$$

где $s_1 = 13, s_2 = 12$, а $\xi^* = 20/p + 1$.

Интегралы вычисляются групповым методом с шагом, равным шагу табулирования функций, с использованием обобщенной формулы Симпсона /8/. Варьирование величин $\xi^*, \Delta \xi$ и Δz показывает, что при выбранных значениях этих величин абсолютная точность вычисления матричных элементов $\sim 10^{-5}$. При $R \leq 0,2$ точность вычисления $H_{c_j}^{(+)}(k, R)$ составляет $\sim 10^{-2}$ из-за погрешностей вычисления производных $\frac{\partial}{\partial R} N_{mq}(k, R)$.

Соотношения ортогональности (3а) и (3в) выполняются соответственно с точностью $\sim 10^{-7}$ и $\sim 10^{-5}$ или лучше на всем интервале изменения $R = 0,1-20$.

На рис. 1-14 приведены матричные элементы $Q_{c_j}^{(+)}(k, R), H_{c_j}^{(+)}(k, R), H_{c_j}^{(-)}(k, R), V_{c_j}(k, R), Q_{c_j}^{(-)}(k, R), H_{c_j}^{(-)}(k, R), D_{c_j}(k, R)$, связывающие состояния $j = 1s\sigma_g, 2p\sigma_u$ дискретного спектра задачи двух центров с зарядами $Z_1 = Z_2 = 1$ и состояния $c = (k\ell m)$ непрерывного спектра со значениями $\ell = 0, m = 0$ и $\ell = 1, m = 0$ при $k = 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0$.

Асимптотика матричных элементов

Из работы /9/ следуют асимптотические выражения матричных элементов в пределе $R \rightarrow 0$:

$$H_{c_j}^{(+)}(k, R) = -\frac{1}{R} Q_{c_j}^{(+)}(k, 0) \Delta_{\ell\ell'} \delta_{\ell'\ell \pm 1} \delta_{mm'} + O(\text{const}), \quad (12)$$

$$H_{cj}^{(*)}(k,0) = \frac{1}{2} \int d\vec{z} \varphi_{k\ell m}(\vec{z};0) \frac{z_1+z_2}{z} \varphi_{n_1\ell'm}(\vec{z};0) = \quad (12)$$

$$= -\frac{1}{2} V_{cj}(k,0) \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} + O(R),$$

$$Q_{cj}^{(+)}(k,0) = 0,$$

$$Q_{cj}^{(-)}(k,0) = \frac{1}{2} \left[\frac{k^2}{2} - E_j(0) \right] \int d\vec{z} \varphi_{k\ell m}(\vec{z};0) z \cos\theta \varphi_{n\ell'm}(\vec{z};0) = \\ = \frac{1}{2} \left[\frac{k^2}{2} - E_j(0) \right] D_{cj}(k,0) \delta_{\ell'\ell\pm 1} \delta_{mm'} + O(R).$$

Здесь введены обозначения:

$$\Delta_{\ell\ell'} = \ell(\ell+1) - \ell'(\ell'+1), \quad (13)$$

$$r = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{zR}{2}, \quad \cos\theta = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{z}{2},$$

$\varphi_{k\ell m}(\vec{z};0)$ и $\varphi_{n\ell'm}(\vec{z};0)$ - волновые функции водородоподобного атома с зарядом $Z = Z_1 + Z_2$ в непрерывном и дискретном спектре соответственно. Значения $V_{cj}(k,0)$ и $D_{cj}(k,0)$ приведены, например, в монографии Зоммерфельда [10].

Экстраполяция вычисленных матричных элементов $D_{cj}(k,R)$ и $V_{cj}(k,R)$ к значению $R=0$ показывает, что они совпадают с предельными значениями $D_{cj}(k,0)$ и $V_{cj}(k,0)$. Графики величин $D_{cj}(k,c)$ и $V_{cj}(k,0)$ как функции импульса k представлены на рис. 15.

В заключение авторы выражают благодарность С.И.Виницкому, И.В.Пузынину и Г.Г.Тахтамышеву за помощь и обсуждения.

Рис.1. Матричные элементы $Q_{cj}^{(*)}(k,R)$, связывающие состояния непрерывного спектра $c = (k00)$ и дискретного спектра $j = (1s\sigma)$.

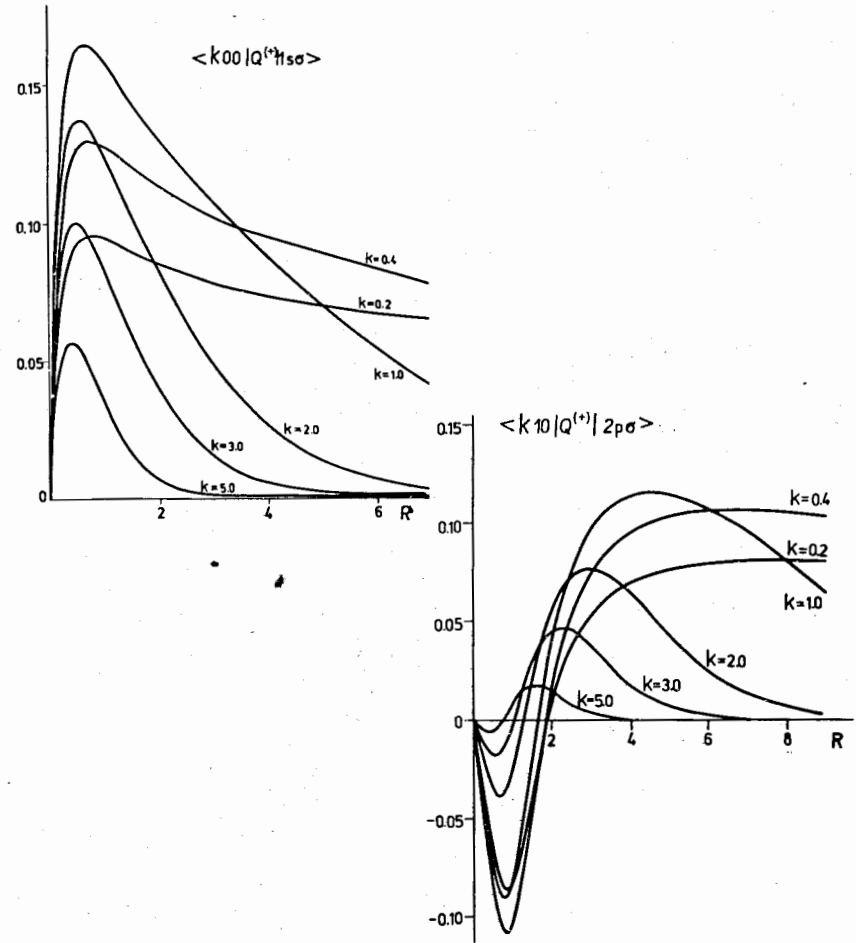


Рис.2. Матричные элементы $Q_{cj}^{(*)}(k,R)$ для пар состояний $c = (k10)$ и $j = (2p\sigma)$.

Рис.3. Матричные элементы $Q_{c_j}^{(-)}(k,R)$ для пар состояний $c = (k00)$ и $j = (2p5)$.

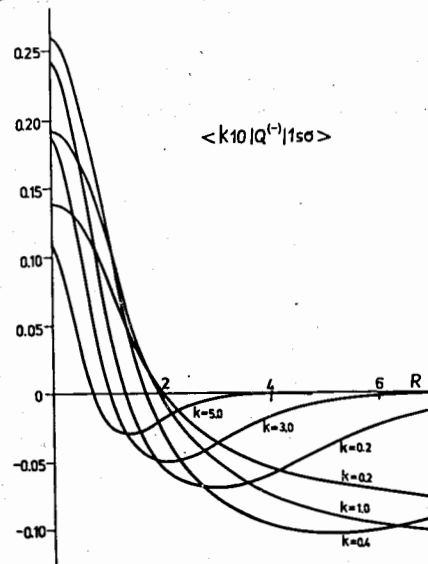
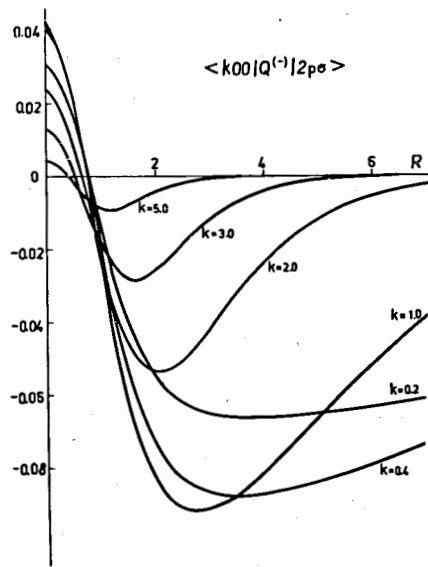


Рис.4. Матричные элементы $Q_{c_j}^{(-)}(k,R)$ для пар состояний $c = (k10)$ и $j = (1s5)$.

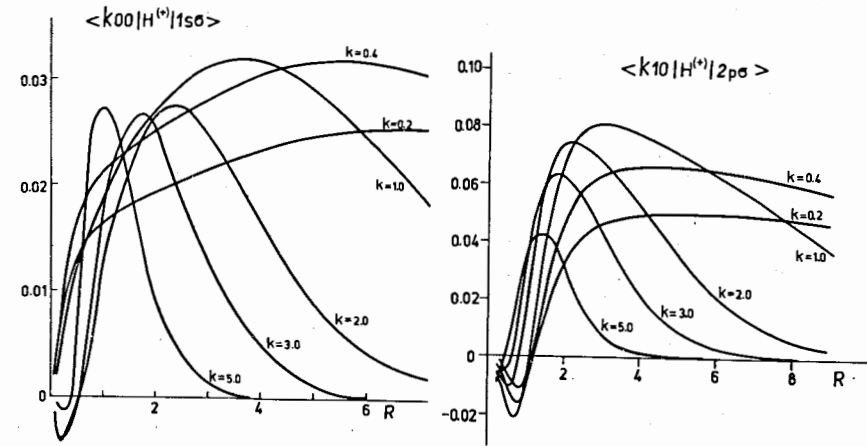


Рис.5. Матричные элементы $H_{c_j}^{(+)}(k,R)$ для пар состояний $c = (k00)$ и $j = (1s5)$.

Рис.6. Матричные элементы $H_{c_j}^{(+)}(k,R)$ для пар состояний $c = (k10)$ и $j = (2p5)$.

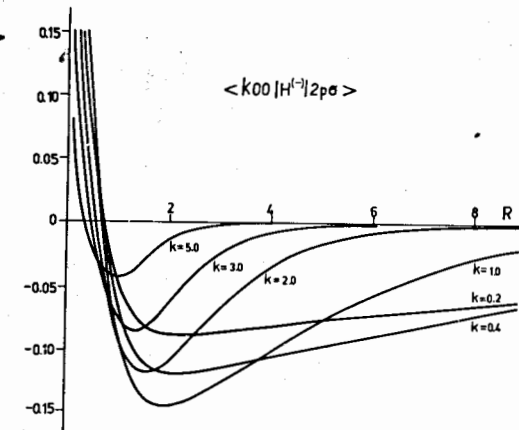


Рис.7. Матричные элементы $H_{c_j}^{(-)}(k,R)$ для пар состояний $c = (k00)$ и $j = (2p5)$.

Рис.8. Матричные элементы $H_{c_j}^{(c)}(k, R)$ для пар состояний $c = (k10)$ и $j = (1s\sigma)$.

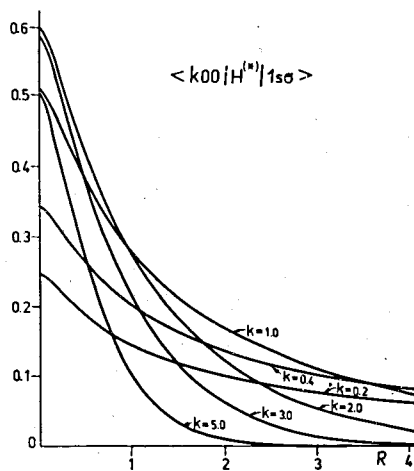
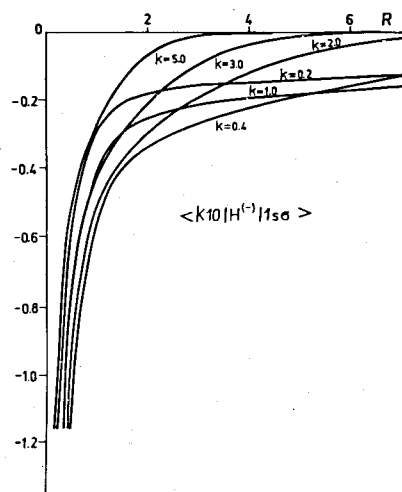


Рис.9. Матричные элементы $H_{c_j}^{(c)}(k, R)$ для пар состояний $c = (k00)$ и $j = 1s\sigma$.

Рис.10. Матричные элементы $H_{c_j}^{(c)}(k, R)$ для пар состояний $c = (k10)$ и $j = (2p\sigma)$.

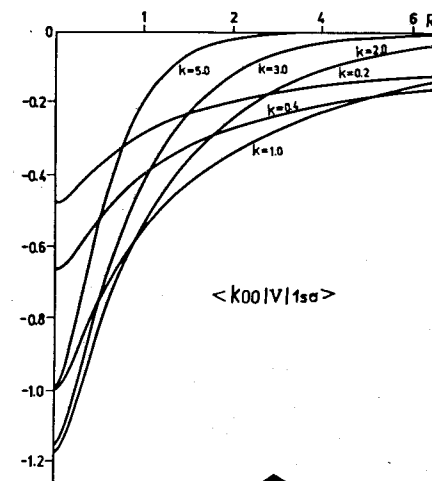
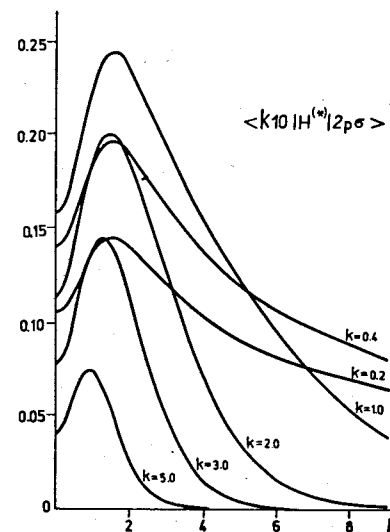


Рис.11. Матричные элементы $V_{c_j}(k, R)$ для пар состояний $c = (k00)$ и $j = (1s\sigma)$.

Рис.12. Матричные элементы $V_{cj}(k, R)$ для пар состояний $c = (k10)$ и $j = (2p5)$.

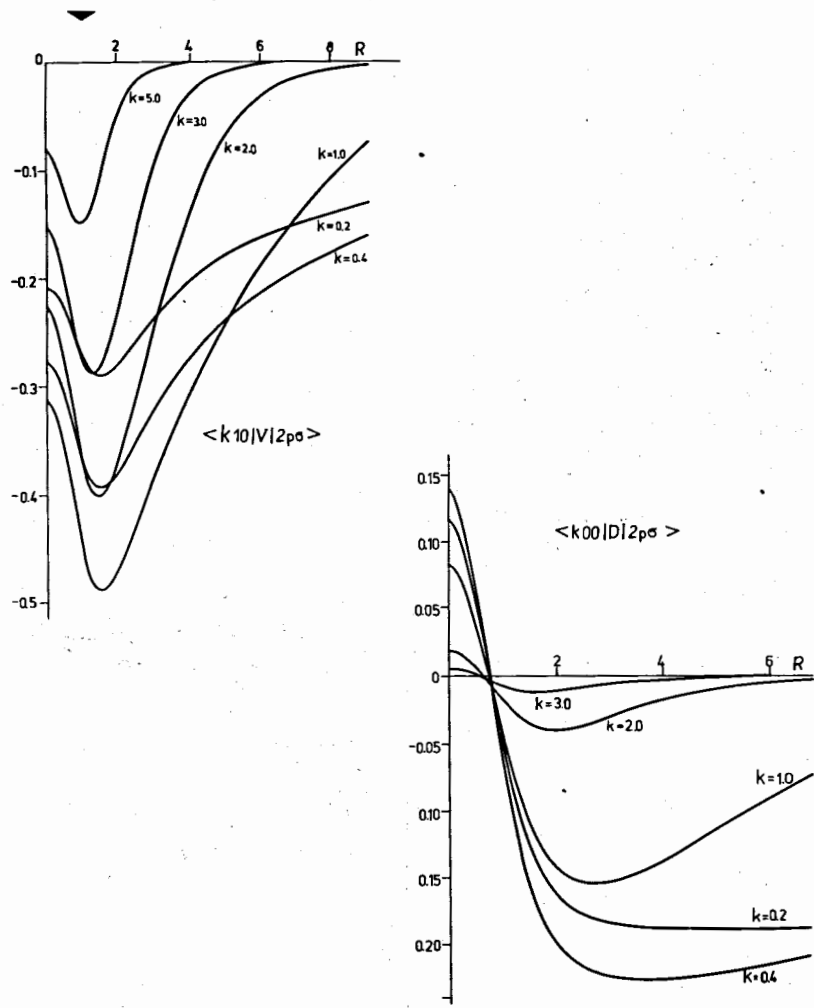


Рис.13. Матричные элементы $D_{cj}(k, R)$ для пар состояний $c = (k00)$ и $j = (2p5)$.

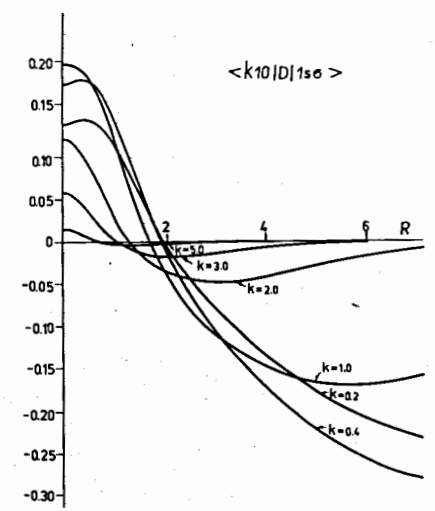


Рис.14. Матричные элементы $D_{cj}(k, R)$ для пар состояний $c = (k10)$ и $j = (1s5)$.

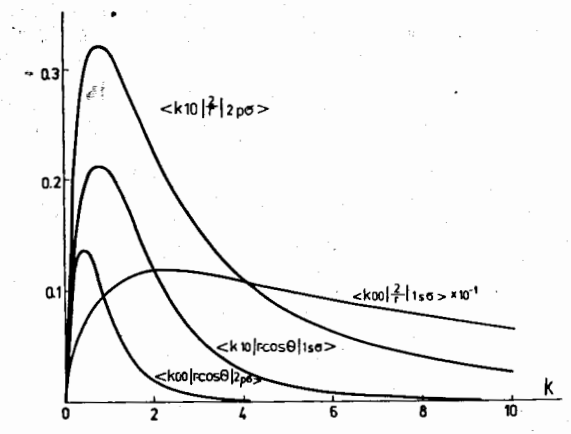


Рис.15. Матричные элементы $D_{cj}(k, 0) = \langle klm|z \cos \theta|Nlm \rangle$ и $V_{cj}(k, 0) = \langle klm|\frac{z}{r}|Nlm \rangle$ как функции k.

Л и т е р а т у р а

1. Р.Крониг. Полосатые спектры и строение молекул. ОНТИ, Харьков-Киев, 1935;
R.F.Fack, I.C.Hirschfelder. J.Chem Phys. 49, 4009 (1968);
52, 521 (1970);
A.M.Halpern. Phys. Rev., 186, 14 (1969).
2. С.И.Виницкий, Л.И.Пономарев. ИФ 20, 576 (1974).
3. J.D.Pover. Phil. Trans. Roy. Soc. London., 274, 663 (1973);
И.В.Комаров, Л.И.Пономарев, С.Д.Славянов. Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции, Наука, М. (1976).
4. G.Hunter, B.F.Grey, H.C.Prichard. J.Chem. Phys.
45, 3808 (1966);
G.Hunter, H.C.Prichard. J.Chem. Phys. 46, 2146 (1967);
Л.И.Пономарев, Т.П.Пузынина. ЖВМИФ, 8, 1256 (1968);
Препринт ОИИИ Р4-3405, Дубна (1967).
5. Л.И.Пономарев, Т.П.Пузынина. Препринт ОИИИ Р4-5040, Дубна (1970).
6. D.R.Bates, U.Spiik, Z.Poots. Proc. Phys. Soc., 66, 1113 (1962).
7. Л.И.Пономарев, Л.Н.Сомов. J. Comp. Phys. 20, 183 (1976);
Препринт ОИИИ Р4-8710, Дубна (1975).
8. И.С.Березин, Н.П.Жидков. Методы вычислений, т. I, Физматгиз, М. (1966).
9. С.И.Виницкий, Л.И.Пономарев, М.П.Файфман. Препринт ОИИИ Р4-9312, Дубна (1975).
10. А.Зоммерфельд. Строение атома и спектры, т. II, ГТТИ, М. (1956).

Рукопись поступила в издательский отдел
9 июня 1976 года.