

О ПОВЕДЕНИИ ТЕРМОВ ЗАДАЧИ ДВУХ ЦЕНТРОВ.

Т.Жанлав

Как известно, термы ($E < 0$) задачи двух центров являются, в общем случае, немонотонными функциями R , и могут быть найдены только численно. В асимптотических областях, где $R \rightarrow 0$ или $R \rightarrow \infty$, достаточно хорошо изучены свойства термов с помощью качественных методов таких, как метод эталонного уравнения и другие [1]. В неасимптотической области изменения параметра R мало проведено качественное исследование термов, которое необходимо для выяснения ряда вопросов, связанных с переходами между связанными состояниями и процессом ионизации.

В настоящей работе выводятся некоторые соотношения, представляющие интерес как в теоретическом, так и практическом плане. Оказалось, что с их помощью можно объяснить ряд явлений, происходящих при критических значениях параметра R .

§1. Исследование поведения термов.

1.1 Стационарное уравнение Шредингера задачи двух кулоновских центров после разделения переменных в вытянутых сфероидальных координат и преобразования.

$$\psi = \frac{NF(\xi)\phi(\eta)e^{i m \varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad m=0, 1 \dots \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \quad (1)$$

приводит [1] к следующим уравнениям для функций $F(\xi)$ и $\phi(\eta)$:

$$\frac{d}{d\xi}(\xi^2 - 1) \frac{dF}{d\xi} + \left(\frac{ER^2}{2}(\xi^2 - 1) + a\xi - \lambda - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right) F = 0 \quad 1 \leq \xi < \infty, \quad (2)$$

$$\frac{d}{d\eta}(1 - \eta^2) \frac{d\phi}{d\eta} + \left(\frac{ER^2}{2}(1 - \eta^2) + b\eta + \lambda - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right) \phi = 0, \quad -1 \leq \eta \leq 1, \quad (3)$$

где $a = (Z_1 + Z_2)R$, $b = (Z_2 - Z_1)R$, λ - константа разделения. С целью изучения зависимости величин E и λ от параметра R запишем уравнение (3) при двух различных значениях параметра R_1 и R_2

$$\frac{d}{d\eta}(1 - \eta^2) \frac{d\phi_1}{d\eta} + \left(\frac{E_1 R_1^2}{2}(1 - \eta^2) + b_1\eta + \lambda_1 - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right) \phi_1 = 0,$$

$$\frac{d}{d\eta}(1 - \eta^2) \frac{d\phi_2}{d\eta} + \left(\frac{E_2 R_2^2}{2}(1 - \eta^2) + b_2\eta + \lambda_2 - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right) \phi_2 = 0.$$

Умножая первое уравнение на ϕ_2 , а второе на ϕ_1 , проинтегрируем по η от -1 до 1 и вычтем одно из другого. Устремив $R_2 \rightarrow R_1$ в полученном уравнении придем к соотношению.

$$\left(\frac{R^2}{2} \frac{dE}{dR} + ER \right) \int_1^\infty (1 - \eta^2) \phi^2(\eta) d\eta + \frac{d\lambda}{dR} \int_1^\infty \phi^2(\eta) d\eta = - \frac{db}{dR} \int_1^\infty \eta \phi^2(\eta) d\eta \quad (4)$$

Аналогичным образом, из уравнения (1), получаем

$$\left(\frac{R^2}{2} \frac{dE}{dR} + ER \right) \int_1^\infty (\xi^2 - 1) F^2(\xi) d\xi + \frac{d\lambda}{dR} \int_1^\infty F^2(\xi) d\xi = - \frac{da}{dR} \int_1^\infty \xi F^2(\xi) d\xi, \quad (5)$$

при выводе которого предполагается сходимость интегралов в нем. Решая уравнения (4) и (5) как систему относительно $d\lambda/dR$ и $dE/dR + 2E/R$ получаем

$$\frac{d\lambda}{dR} = \frac{(I_2 J_2 + I_3 J_3) Z_1 + (I_1 J_2 - I_2 J_1) Z_2}{\Delta}, \quad (6)$$

$$\frac{dE}{dR} + \frac{2E}{R} = - \frac{2(I_2 J_2 - I_3 J_3) Z_1 + (I_1 J_2 + I_2 J_1) Z_2}{R^2 \Delta} \quad (7)$$

где

$$\Delta = \Delta(Z_1, Z_2, R, m) = I_1 J_1 + I_2 J_2, \quad (8)$$

$$I_1 = \int_1^\infty (1 - \eta^2) \phi^2(\eta) d\eta, I_2 = \int_1^\infty \eta \phi^2(\eta) d\eta, I_3 = \int_1^\infty \phi^2(\eta) d\eta, \quad (8')$$

$$J_1 = \int_1^\infty (\xi^2 - 1) F^2(\xi) d\xi, J_2 = \int_1^\infty \xi F^2(\xi) d\xi, J_3 = \int_1^\infty F^2(\xi) d\xi$$

Соотношение (7) можно записать в виде

$$\frac{d}{dR} \left(- \frac{ER^2}{2} \right) = f(Z_1, Z_2, R, E), \quad (9a)$$

где

$$f(Z_1, Z_2, R, E) = \frac{Z_1(I_2 J_2 - I_3 J_3) + Z_2(I_1 J_2 + I_2 J_1)}{\Delta} \quad (9b)$$

Из (9) следует, что

$$E(R) = \frac{1}{R^2} \left(E_0 R_0^2 - 2 \int_{R_0}^R f(Z_1, Z_2, r, E(r)) dr \right), \quad R_0 > 0. \quad (10)$$

Здесь (R_0, ∞) - область определения терма $E(R)$ и $E_0 = E(R_0)$. Можно получить и другое выражение для E . Для этого умножим уравнения (2) и (3) соответственно на функцию F и ϕ . После интегрирования полученных соотношений имеем систему относительно E и λ :

$$(R^2/2) J_1 E - J_3 \lambda = \bar{d} - a I_2$$

$$(R^2/2)I_1 E - I_1 \lambda = d - bI_2 \quad (11a)$$

где

$$d = m^2 \int_{-1}^1 \frac{\phi(\eta)}{1-\eta^2} d\eta + \int_{-1}^1 (1-\eta^2) \left(\frac{d\phi}{d\eta} \right)^2 d\eta > 0,$$

$$\bar{d} = m^2 \int_{\xi}^{\infty} \frac{F^2(\xi)}{\xi^2-1} d\xi + \int_{\xi}^{\infty} (\xi^2-1) \left(\frac{dF}{d\xi} \right)^2 d\xi > 0. \quad (11b)$$

Решая систему (11a) получаем

$$E(R) = \frac{2}{R^2} \frac{I_1 d + J_1 \bar{d} - R[(I_1 J_2 + J_1 I_2)Z_2 + (I_1 J_1 - J_1 I_2)Z_1]}{\Delta}, \quad (11в)$$

$$\lambda(R) = \frac{J_1 d - I_1 \bar{d} - R[(J_1 I_2 - I_1 J_1)Z_2 - (J_1 I_1 - I_1 J_2)Z_1]}{\Delta}. \quad (11с)$$

Из (6) и (7) видно, что поведение термов и константы разделения задачи двух центров зависят от знака зарядов z_1 и z_2 .

1.2 Рассмотрим задачу z_1, z_2 с неотрицательными зарядами.

Применение теоремы о среднем в интегралах (в') дают

$$\bullet \quad \bar{I}_1 = (1-\bar{\eta}^2)I_1, \quad \bar{I}_2 = \bar{\eta}I_2, \quad \bar{J}_1 = (\bar{\xi}^2-1)J_1, \quad \bar{J}_2 = \bar{\xi}J_2, \quad (12)$$

где $1 < \bar{\eta} < 1$, $1 < \bar{\xi} < \infty$, $-1 \leq \bar{\eta} \leq 1$, $1 \leq \bar{\xi} < \infty$.

Из (9) с учетом (12) получаем

$$\frac{d}{dR} \left(-\frac{ER^2}{2} \right) = \frac{J_1 J_2 [Z_1(\bar{\xi}-\bar{\eta}) + Z_2(\bar{\xi}+\bar{\eta})]}{\Delta}.$$

Отсюда видно, что функция $p = \sqrt{-ER^2/2}$ возрастающая при $Z_1, Z_2 \geq 0$, так ($Z_1, Z_2 > 0$). Сюда относятся, в частности, хорошо известные случаи:

- A. $b=0$ ($Z = Z_1 = Z_2 > 0$),
- B. $a=b$ ($Z_1 = 0, Z_2 = Z > 0$),
- C. $a=-b$ ($Z_2 = 0, Z_1 = Z > 0$).

Что касается производной $d\lambda/dR$, то ее знак меняется в зависимости от зарядов. Из (5) следует, что

$$\frac{d\lambda}{dR} = \begin{cases} > 0 & \text{в случае A;} \\ > 0 & \text{в случае B;} \\ > 0 & \text{в случае C;} \end{cases}$$

Отсюда получаем

$$\frac{d\lambda}{dR} > 0 \quad \text{в случае A.} \quad (13a)$$

$$\frac{d\lambda}{dR} > 0 \quad \text{при } I_2(R) \leq 0 \text{ в случае B.} \quad (13b)$$

$$\frac{d\lambda}{dR} > 0 \quad \text{при } I_2(R) \geq 0 \text{ в случае C.} \quad (13с)$$

Из (5) видно, что соотношение (13в) верно не только в случае в, но и при $Z_2 > 0, Z_1 \geq 0$.

Таким образом в поведении функции $\lambda = \lambda(R)$ особую роль играет интеграл $I_1(R)$. Его знак определяется тем, где (в точке $\eta=1$ или $\eta=-1$) сосредоточена угловая волновая функция $\phi(\eta, R)$.

1.3 Рассмотрим систему двух кулоновских центров, у которых заряды равны по величине к противоположны по знаку, т.е. когда

$$Z_2 = Z = -Z_1, \quad a = 0, \quad b = 2ZR, \quad Z > 0.$$

Тогда из (6), (9) и (11в) имеем

$$\frac{d\lambda}{dR} = -\frac{2Z \cdot I_1 J_1}{\Delta}, \quad (14)$$

$$\frac{d}{dR} \left(-\frac{ER^2}{2} \right) = f(-Z, Z, R) = \frac{2Z \cdot I_1 J_1}{\Delta}$$

$$E(R) = \frac{2}{R^2} \frac{I_1 \bar{d} + J_1 d - 2Z \cdot R \cdot J_1 I_2}{\Delta} \quad (15)$$

С другой стороны известно, что в поле конечного диполя состояния дискретного спектра ($E < 0$) существуют лишь при значениях $R_c < R < \infty$, где R_c - точка выхода термов в сплошной спектр, т.е.

$$E(R_c) = 0. \quad (16)$$

Из (15) вытекает, что $I_2(R) > 0$ при $R \in (R_c, \infty)$.

Действительно, если бы $I_2(R) \leq 0$ для $R \in (R_c, \infty)$, то из (15) следовало бы неравенство $E(R) > 0$, поскольку все величины, кроме I_2 , в правой части равенства (15) положительны. Это противоречит тому, что $E(R) < 0$.

Тогда из (14) следует, что $\lambda(R)$ - убывающая, $p^2 = -ER^2/2$ - возрастающая функция в своей области определения (R_c, ∞).

Случае дипольного момента $R_0 = R_c$ в (10). Тогда из (10) с учетом (16) получаем

$$E = -\frac{2}{R^2} \int_{R_c}^{\infty} f(Z_1, Z_2, E, r) dr. \quad (17)$$

Предположим, что волновые функции ϕ и \bar{F} достаточно число раз дифференцируемы по параметру R . Тогда из (17) немедленно вытекают соотношения

$$R^j E_n^{(j)} + 2nR \cdot E_n^{(j-1)} + n(n-1)E_n^{(j-2)} = -2f_n^{(j-1)}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (18)$$

Очевидно, что $J_j(R) \rightarrow \infty$, $j = 1, 2, 3$ при $R \rightarrow R_c$, и следовательно $\Delta(R) \rightarrow \infty$. При этом используя теорему о среднем можно показать, что

$$\lim_{R \rightarrow R_c} \frac{J_j(R)}{J_3(R)} = \infty.$$

Тогда из (14), с учетом ограниченности интегралов $I_j(R)$, $j = 1, 2, 3$ имеем $f(-Z, Z, R_c) = 0$.

Следовательно из (18) получаем

$$E_n^{(j)}(R_c) = 0,$$

и т.д. можно показать, что

$$E_n^{(n)}(R_c) = 0, \quad n = 1, 2, \dots \quad (19)$$

Точку R_c формально можно найти следующим образом. Пусть $R \rightarrow R_c$. Тогда $E \rightarrow 0$, $\lambda \rightarrow -1/4$ [1] и второе уравнение в (11 а) превращается в линейное уравнение, и из него получаем

$$b_c = 2ZR_c = \frac{4d+1}{4I_2}, \quad R=R_c. \quad (20)$$

В критической точке R_c угловое уравнение (2) принимает вид

$$\frac{d}{d\eta}(1-\eta^2)\frac{d\phi}{d\eta} + \left(\lambda + b_c\eta + \frac{m^2}{1-\eta^2}\right)\phi = 0, \quad \lambda = -0.25.$$

Отсюда, считая m непрерывным параметром, можно вывести соотношение

$$I_2(R_c) \frac{db_c}{dm} = 2m \int_{-1}^1 \frac{\phi^2}{1-\eta^2} d\eta. \quad (21)$$

Так как $I_2(R_c) > 0$, то отсюда следует, что $db_c/dm > 0$, т.е. b_c - возрастающая функция по m .

Значение удвоенного критического дипольного момента b_c фактически можно найти, решая задачу на собственные значения [2]

$$\phi - \frac{2(m+1)\eta}{1-\eta^2}\phi + \frac{\eta b_c - 0.25 - m(m+1)}{1-\eta^2}\phi = 0$$

$$\phi + \frac{-0.25 - b_c - m(m+1)}{2(m+1)}\phi = 0, \quad \eta = -1, \quad (22)$$

$$\phi - \frac{-0.25 + b_c + m(m+1)}{2(m+1)}\phi = 0, \quad \eta = 1,$$

где $\phi = (1-\eta^2)^{m/2}\bar{\phi}$.

Задача (22) численно решается, в частности, с помощью обобщения НАМН в сочетании с методом сплайн-аппроксимации [2], и результаты численных расчетов при различных m и q приведены в таблице.

Таблица для b_c

m / q	0	1	2	3	4	5
0	1.278630 1.278630	7.583936 7.583934	19.05805 19.058055	35.72466 35.724656	57.58641 57.586409	84.64391 84.643914
1	15.09391 15.093911	28.22423 28.224229	46.79707 46.797070	70.67038 70.670380	99.79020 99.790199	- 134.133766
2	42.60181 42.601806	62.60340 62.603396	88.13252 88.132519	- 119.061744	- 155.311824	- 196.837449
3	83.85461 83.854611	- 110.730886	- 143.172019	- 181.078418	- 224.370210	- 272.991924

На верхней строке каждой клетки таблицы приведены результаты Кроуфорда, а на нижней - значения, полученные нами. Как видно, результаты находятся в хорошем согласии с результатами работы [3] Кроуфорда нашел все значения $b_c < 100$. Для полноты мы дополняем таблицу значениями b_c , большими, чем 100.

§2 Связь термов с матричными элементами

Как известно [1], нормировочный множитель $N(R)$ в (1) определяется из условия

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1, \quad (23)$$

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi \cdot d\eta \cdot d\varphi.$$

При этом легко показать, что

$$N^2(R) = \frac{8}{R^3 \Delta(R)}. \quad (24)$$

Из (24) видно, что минимальное значение нормировочного множителя достигается в точке выхода термов в сплошной спектр в поле конечного диполя, т.е.

$$N^2(R_c) = 0.$$

С другой стороны, диагональные элементы матрицы эффективного потенциала задач трех тел в адиабатическом представлении выражаются через интеграл

$$V(R) = -\frac{2}{R} \int \frac{d\tau}{\xi^2 - \eta^2} ((Z_1 + Z_2)\xi + (Z_2 - Z_1)\eta)\psi^2.$$

Подставляя сюда ψ из (1), с учетом (24), находим

$$V(R) = -\frac{2Z_2(J_2I_1 + J_1I_2) + (J_2I_1 - J_1I_2)Z_1}{R \Delta(R)} \quad (25)$$

Сравнение (25) с (7) дает соотношение

$$\frac{dE}{dR} + \frac{2}{R}E = \frac{1}{R}V(R), \quad (26)$$

которое известно в теории молекул как теорема Гельмана-Фейнмана [4].

§3 Случай комплексной плоскости межъядерного расстояния

Соотношение (7) или (26) можно рассматривать как нелинейное дифференциальное уравнение первого порядка относительно $E(R)$. Особые точки его решения могут появляться тогда, когда правая (нелинейная) часть уравнения не существует или неоднозначно. В случае комплексной плоскости R может быть выполнено равенство.

$$\Delta(R) = 0 \quad (27)$$

в определенной точке $R = \bar{R}_c$. Тогда из (7) следует, что

$$E_n^{(a)}(\bar{R}_c) = \infty \quad (28)$$

Как видно из (24), (25), тоже самое имеет место и для N и V , т.е.

$$N(\bar{R}_c) = \infty, \quad V(\bar{R}_c) = \infty \quad (29)$$

Таким образом, точка \bar{R}_c является особой для функций $N(R)$, $V(R)$, dE/dR и $d\lambda/dR$. Если она находится близко к вещественной оси, то очевидно, упомянутые выше функции будут принимать максимальные значения приблизительно в одной и той же точке вещественной оси.

С другой стороны известно [5], что термы удовлетворяют условию (28) в точке ветвления. Следовательно, точка R_c есть точкой ветвления термов различных состояний.

Ясно, что R_c одновременно является точкой ветвления кривой $\lambda(R)$ этих состояний.

Отметим, что точки ветвления термов задачи двух центров впервые найдены в [6], и их поиск был осуществлен проверкой обращения в бесконечности производной dE/dR . Однако, такой поиск в комплексной плоскости R не является оптимальным, и занимает много машинных времен. На наш взгляд, использование условия (27) при построении численного алгоритма для нахождения точек ветвления может оказаться более конструктивным. Однако этот вопрос является предметом отдельных исследований.

On a behaviour of terms of Coulomb two-center problem

A some relations for quantities Zhanlav T (National university of Mongolia, Ulaanbaatar) $d\lambda/dR$ and dE/dR are derived, which allows us to made an investigation of the behaviour of terms and separation constant depending on the internuclear distance R . It is shown that an intergal I_2 plays an important role in these behaviour.

In the dipole momentum case are calculated the critical points of terms of the different states. The results are in a good agreement with those given by Crawford.

It is also shown that the bifurcation points of terms of the different states on the complex plane of R are a roots of equation $\Delta(R) = 0$.

Литература

1. Комаров И.В., Пономарев Л.И., Славянов С.Ю., Сферические и кулоновские сферические функции. М., Наука, 1976.
2. Жанлав Т., Павлов Д.В., Пузынин И.В., Препринт ОИЯИ, P11-91-138, Дубна, 1991.
3. Crawford O.N. Proc. Phys. Phys. Soc. London, 1967, 91, 279.
4. Слэтер Д. Электронная структура молекул. М., Наука, 1965.
5. Соловьев Е.А. УФН, 1989, 157, 437.
6. Соловьев Е.А. ЖЭТФ, 1981, 81, 1681