

УДК 539.184.01

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСКЛЮЧЕНИЯ СПЛОШНОГО СПЕКТРА ПРИ РАСЧЕТЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА ВОДОРОДА

II. ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ОТ МЕЖЪЯДЕРНОГО РАССТОЯНИЯ

А. И. Шерстюк и Н. С. Яковлева

Разложение функции Грина задачи двух кулоновских центров по полной системе штурмовских функций чисто дискретного спектра использовано для расчета поляризуемости иона H_2^+ при различных межъядерных расстояниях R . Результаты расчетов подтвердили быструю сходимость штурмовских разложений при всех значениях R . Найденные значения поляризуемости при равновесном межъядерном расстоянии сопоставлены с имеющимися в литературе данными вариационных расчетов.

Преобразование спектра виртуальных состояний квантовомеханических систем к полному набору собственных состояний оператора типа Штурма—Лиувилля, обладающего чисто дискретным спектром, открывает широкие возможности для практического расчета взаимодействия таких систем с внешними полями в высших порядках теории возмущений.

В работе [1] была сформулирована задача о нахождении штурмовских функций водородоподобного молекулярного иона и доказана полнота набора таких функций в классе квадратично интегрируемых функций, что позволило построить функцию Грина задачи двух центров в виде разложения по полной системе состояний чисто дискретного спектра.

1. Полученное в работе [1] выражение для функции Грина невозмущенной задачи весьма удобно для расчета различного рода взаимодействий в рамках теории возмущений. Покажем это на примере расчета дипольной поляризуемости α иона H_2^+ в основном состоянии. Имеем

$$\alpha = 2 \langle \varphi_0(\mathbf{r}) | V(\mathbf{r}) \tilde{G}_{E_0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') | \varphi_0(\mathbf{r}') \rangle, \quad (1)$$

где $\varphi_0(\mathbf{r})$ — волновая функция основного состояния, $V(\mathbf{r})$ — возмущающий оператор, $\tilde{G}_{E_0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — обобщенная (приведенная) функция Грина для данного состояния.

Направим ось z вдоль оси молекулы. Тогда возмущающий оператор для расчета составляющих тензора поляризуемости параллельно (α_{\parallel}) и перпендикулярно (α_{\perp}) оси z соответственно будет иметь вид

$$V_{\parallel}(\mathbf{r}) = \frac{R}{2} \xi \eta, \quad V_{\perp}(\mathbf{r}) = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} e^{\pm i\varphi}, \quad (2)$$

где R — межъядерное расстояние, $\xi = (r_a + r_b)/R$, $\eta = (r_a - r_b)/R$, $\varphi = \arctg(y/x)$, r_a и r_b — расстояния электрона от кулоновских центров.

Согласно формуле (9) работы [1], полную функцию Грина нашей задачи можно представить в виде

$$G_{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_k (\lambda_p - \lambda_{\varepsilon})^{-1} \chi_k^{\varepsilon}(\mathbf{r}) \overline{\chi_k^{\varepsilon}}(\mathbf{r}'), \quad (3)$$

где λ_p — p -е собственное значение квазирадиального уравнения для штурмовских функций, $\lambda_{\varepsilon} = 2Z(-2\varepsilon)^{-1/2}$, $Z = Z_a = Z_b$ — заряд ядра; ε — энерге-

тический параметр, $k \equiv (p \times m)$. Трехмерные штурмовские функции, относящиеся к полному набору базисных функций чисто дискретного спектра, при фиксированном ε имеют вид

$$\chi_k^\varepsilon(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi R \xi}} y_p(a\xi) S_{mx}\left(-\frac{ia}{2}, \eta\right) e^{im\varphi}, \quad (4)$$

где $y_p(x)$ — собственная функция квазирадиального уравнения, нормированная к единице; $S_{mx}\left(-\frac{ia}{2}, \eta\right)$ — собственная функция сфероидального волнового уравнения [2]; $a = R\sqrt{-2\varepsilon}$.

Обобщенная функция Грина определяется предельным переходом из полной функции Грина для данного уравнения, т. е.

$$\tilde{G}_{E_0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [(\varepsilon - E_0) G_\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]_{\varepsilon=E_0}. \quad (5)$$

Пользуясь соотношениями (3) и (5), нетрудно получить выражение для функции $\tilde{G}_{E_0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ произвольного невырожденного связанного состояния с $k=0$ и энергией E_0 . В общем случае имеем

$$\tilde{G}_{E_0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum'_{k \neq 0} (\lambda_k - \lambda_0)^{-1} \chi_k(\mathbf{r}) \bar{\chi}_k(\mathbf{r}') - \frac{1}{c^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [\chi_0^\varepsilon(\mathbf{r}) \bar{\chi}_0^\varepsilon(\mathbf{r}')] \right\}_{\varepsilon=E_0} + \frac{\varphi_0(\mathbf{r}) \bar{\varphi}_0(\mathbf{r}')}{2c^2} \left[\frac{d}{d\varepsilon} \int |\chi_0^\varepsilon|^2 d\tau \right]_{\varepsilon=E_0}, \quad (6)$$

где $\lambda_0 = 2Z(-2E_0)^{-1/2}$, $\chi_k(\mathbf{r}) \equiv \chi_k^{E_0}(\mathbf{r})$, $c^2 \equiv \int |\chi_0(\mathbf{r})|^2 d\tau$.

Одна из штурмовских функций, $\chi_0(\mathbf{r})$, соответствующая собственному значению λ_0 , с точностью до постоянного множителя совпадает со шредингеровской функцией исходного состояния, т. е. $\chi_0(\mathbf{r}) = c\varphi_0(\mathbf{r})$.

Поскольку молекула с одинаковыми ядрами не обладает постоянным дипольным моментом, средние значения операторов V_{\parallel} и V_{\perp} в основном состоянии равны нулю и последние два члена в правой части формулы (6) не дают вклада в выражение (1) для α . Таким образом, в данном случае следует учитывать только разложение по системе ортонормированных штурмовских функций χ_k при $k \neq 0$. Из выражений (1) и (6) получаем

$$\alpha = \sum'_{k \neq 0} \frac{|\langle \chi_k | V | \varphi_0 \rangle|^2}{\lambda_k - \lambda_0}, \quad (7)$$

где $V = V_{\parallel}$ или V_{\perp} .

Квазиугловые части функций χ_k имеют тот же вид, что и в случае шредингеровских функций. Нетрудно получить сразу правила отбора для матричных элементов по угловым частям и по четности. Для основного состояния ненулевой вклад дают возбуждения типа

$$1s\sigma_p \rightarrow n p \sigma_u + n' f \sigma_u + \dots \text{ для } \alpha_{\perp}, \\ 1s\sigma_p \rightarrow n p \pi_u + n' f \pi_u + \dots \text{ для } \alpha_{\parallel}.$$

Далее задача сводится к суммированию разложения (7) по n , n' и т. д. Угловые сфероидальные функции можно взять из таблиц [2]. Удобнее, однако, вычислить их в виде разложения по функциям Лежандра [3]. Для определения радиальных функций используем известную подстановку [4]

$$y_p(x) = \sqrt{x} (x^2 - a^2)^{m/2} e^{-x/2} (x+a)^{\sigma_p} w_p\left(\frac{x-a}{x+a}\right), \quad (8)$$

где $x = a\xi$, $\sigma_p = \lambda_p - m - 1$. Функция $w_p(\zeta)$ ищется в виде ряда $w_p(\zeta) = \sum_{t=0}^{\infty} g_t \zeta^t$, коэффициенты которого g_t связаны трехчленным рекуррентным соотношением. Собственные значения λ_p определяются из условия сходи-

мости ряда как корни бесконечной цепной дроби. В случае $\lambda = \lambda_p$ получаем убывающее при больших t решение разностного уравнения для g_t

$$g_t \sim t^{-\frac{\lambda-3}{4}} \exp(-2\sqrt{2at}).$$

Распределение собственных значений λ_p уже при $p \approx 4-5$ с хорошей степенью точности описывается полученной в [1] асимптотической формулой, т. е. значения λ_p следуют примерно с одинаковым интервалом, близким к единице, что создает несомненное удобство при отыскании корней трансцендентного уравнения численными методами.

Отсутствие состояний сплошного спектра позволяет просуммировать разложение по промежуточным состояниям с любой заданной степенью точности. Кроме того, следует особо отметить еще одно важное преимущество, связанное с использованием разложений по штурмовским функциям в задаче двух центров. При определении каждой из таких функций отпадает необходимость в проведении процедуры последовательных приближений, применяемой при расчете соответствующей шредингеровской функции. Весь спектр собственных значений λ_p штурмовского квазирадиального уравнения при фиксированном значении константы разделения A_{mx} определяется решением одного и того же трансцендентного уравнения. Постановка задачи таким образом совершенно аналогична случаю движения частицы в центрально-симметричном поле.

Таблица 1

Зависимость параллельной составляющей тензора поляризуемости α_{\parallel} (ат. ед.) от межъядерного расстояния R (ат. ед.)

R	$\alpha_{\parallel}^{(1)}$	$\alpha_{\parallel}^{(2)}$	$\alpha_{\parallel}^{(3)}$	$\alpha_{\parallel}^{(4)}$	α_{\parallel}
0.4	0.38128	0.10378	0.00060	0.00003	0.42568
0.6	0.47333	0.11991	0.00105	0.00003	0.59432
1.0	0.88528	0.23264	0.00165	0.00003	1.11960
1.2	1.21826	0.30563	0.00203	0.00003	1.52595
1.4	1.70444	0.39894	0.00273	0.00003	2.10461
1.6	2.33717	0.53038	0.00289	0.00003	2.87047
1.8	3.19286	0.60898	0.00334	0.00004	3.80521
2.0	4.32948	0.73863	0.00381	0.00004	5.07196
2.2	5.82844	0.88529	0.00427	0.00004	6.71808
2.4	7.17963	0.96775	0.00444	0.00004	8.15186
3.0	17.99482	1.67093	0.00647	0.00006	19.67504
3.4	30.71601	2.20154	0.00764	0.00006	32.92528

Таблица 2

Зависимость перпендикулярной составляющей тензора поляризуемости α_{\perp} (ат. ед.) от расстояния R (ат. ед.)

R	$\alpha_{\perp}^{(1)}$	$\alpha_{\perp}^{(2)}$	$\alpha_{\perp}^{(3)}$	$\alpha_{\perp}^{(4)}$	α_{\perp}
0.4	0.36237	0.04110	0.00001	0.00000	0.40348
0.6	0.45430	0.04709	0.00002	0.00000	0.50140
1.0	0.71241	0.06107	0.00007	0.00001	0.77356
1.2	0.87323	0.06909	0.00010	0.00001	0.94243
1.4	1.04882	0.07655	0.00014	0.00001	1.12563
1.6	1.23958	0.08391	0.00018	0.00002	1.32366
1.8	1.44343	0.09106	0.00023	0.00002	1.53473
2.0	1.65842	0.09798	0.00027	0.00002	1.75669
2.2	1.88196	0.10456	0.00033	0.00003	1.98688
2.4	1.94527	0.11086	0.00035	0.00003	2.05675
3.0	2.80694	0.12892	0.00056	0.00004	2.93646
3.4	3.24673	0.13445	0.00070	0.00005	3.38196

Итак, мы получаем возможность независимо рассчитать вклад каждого из членов разложения функции Грина по парциальным сфероидальным гармоникам. Результаты расчета показывают, что при вычислении поляризуемости иона H_2^+ в состоянии $1s\sigma_g$ достаточно ограничиться учетом вклада только первых двух сфероидальных гармоник.

2. Пользуясь развитой методикой, был произведен расчет поляризуемости иона H_2^+ при значениях межъядерного расстояния R в пределах от 0.4 до 3.4 ат. ед. В табл. 1 и 2 представлен вклад первых четырех членов разложения (7) по штурмовским функциям типа $pr\sigma_u$ и $pr\pi_u$ ($n=2, 3, 4, 5$) в значения $\alpha_{||}$ и α_{\perp} , а также суммарные значения этих величин при различных R . Вклад каждого из членов разложения приведен в столбцах $\alpha_{||}^{(n-1)}$ и $\alpha_{\perp}^{(n-1)}$.

Как видно из таблиц, штурмовские разложения поляризуемости весьма быстро сходятся; хотя вклад ближайшего возбужденного состояния составляет от 79 до 93% для $\alpha_{||}$ и от 90 до 96% для α_{\perp} при $R=0.4$ и $R=3.4$ соответственно, учет уже первых четырех состояний позволяет получить результат с точностью 5—6 знаков.

Таблица 3

Зависимость анизотропии поляризуемости от межъядерного расстояния

R	δ	R	δ
0.4	0.1908	1.8	0.9908
0.6	0.1745	2.0	1.1585
1.0	0.3893	2.2	1.3275
1.2	0.5133	2.4	1.4908
1.4	0.6796	3.0	1.9655
1.6	0.8410	3.4	2.2331

При $R \rightarrow 0$ значения $\alpha_{||}$ и α_{\perp} стремятся к одной и той же величине, равной примерно 0.28, т. е. к значению поляризуемости иона He^+ . С ростом R величина $\alpha_{||}$ возрастает значительно быстрее, чем α_{\perp} , что приводит к резкому увеличению анизотропии поляризуемости δ . В табл. 3 представлена зависимость $\delta=3(\alpha_{||}-\alpha_{\perp})/(\alpha_{||}+2\alpha_{\perp})$ от R . При изменении R от 0.4 до 3.4 анизотропия возрастает более чем на порядок.

Следует, однако, учитывать, что при больших значениях R для полей, параллельных оси молекулы, теория возмущений становится неприменимой, поскольку разность энергий ΔE между состояниями $1s\sigma_g$ и $2p\sigma_u$ быстро уменьшается. Как известно [5], имеет место асимптотическая формула $\Delta E \sim 4Re^{-R-1}$. Оценка относительной величины матричных элементов показала, что при равновесном значении $R=2.0$ теория возмущений работает до напряженностей внешнего поля порядка $\mathcal{E}_{\max} \sim 5 \cdot 10^7$ В/см, тогда как при $R=5.0$ $\mathcal{E}_{\max} \sim 10^6$ В/см. При больших значениях R или \mathcal{E} следует учитывать перемешивание g - и u -состояний в нулевом приближении, т. е. заменить φ_0 в обкладках формулы (1) правильными линейными комбинациями волновых функций этих состояний. Наибольший интерес, однако, представляет поведение α вблизи равновесного значения R .

При всех значениях R основной вклад в поляризуемость дают состояния p -типа. Так например, поправки, связанные с учетом состояний f -типа, при $R=2.0$ равны $4.364 \cdot 10^{-3}$ для $\alpha_{||}$ и $9.15 \cdot 10^{-4}$ для α_{\perp} . Состояния h -типа, согласно оценке, дают вклад лишь в 7-м знаке.

Полученные нами значения $\alpha_{||}=5.077921$ и $\alpha_{\perp}=1.757655$ при равновесном межъядерном расстоянии могут быть сопоставлены с имеющимися в литературе данными вариационных расчетов [6, 7]. Видно, что наши результаты хорошо согласуются с данными работы [6] — $\alpha_{||}=5.0594$ и $\alpha_{\perp}=1.7548$, но существенно отличаются от значений $5.173 \leq \alpha_{||} \leq 5.271$ и $1.847 \leq \alpha_{\perp} \leq 1.850$, полученных в [7] с использованием невозмущенной функции Джемса. В то же время найденные нами значения $\alpha_{||}$ и α_{\perp} лежат в пределах, определяемых строгими верхними и нижними границами ($4.93 \leq \alpha_{||} \leq 5.10$ и $1.65 \leq \alpha_{\perp} \leq 1.96$), полученными в [8] на основе использования свойств бесконечных сумм. Таким образом, полученные в настоящей работе точные значения поляризуемостей для простейшей молекулы H_2^+ могут послужить для оценки качества различного рода вариаци-

ционных методов, применимых и для расчета более сложных молекулярных систем.

В настоящее время ведутся расчеты динамической поляризуемости иона H_2^+ .

Литература

- [1] А. И. Шерстюк. Опт. и спектр., 38, 1040, 1975.
- [2] К. Фламмер. Таблицы волновых сферических функций. ВЦ АН СССР, 1962.
- [3] D. R. Bates, K. Ledsham, A. L. Stewart. Phil. Trans. Roy. Soc., 246, 215, 1953.
- [4] G. Jaffé. Z. Phys., 87, 535, 1934.
- [5] И. В. Комаров, С. Ю. Славянов. ЖЭТФ, 52, 1368, 1967; А. А. Овчинников, А. Д. Суханов. ДАН СССР, 157, 1092, 1964.
- [6] A. Rahman. Physica, 19, 145, 1953.
- [7] М. Н. Адамов, Т. К. Ребане, Р. А. Эварестов. Опт. и спектр., 22, 709, 1967.
- [8] Т. К. Ребане. ТЭХ, 6, 243, 1970.

Поступило в Редакцию 31 июля 1975 г.