



УДК 530.145

И. В. НИЧИПОР, И. Д. ФЕРАНЧУК

ОПЕРАТОРНЫЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ СИСТЕМЫ ТРЕХ ТЕЛ С КУЛОНОВСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Особый интерес представляет разработка таких аналитических методов, которые позволяют без потери наиболее существенных особенностей задачи свести решение точного уравнения Шредингера (УШ), формально известного для сколь угодно сложной физической системы, к более простым уравнениям, доступным непосредственному численному или аналитическому исследованию. В работе [1] был предложен операторный метод (ОМ), нулевое приближение которого дает достаточно простой и универсальный алгоритм получения аппроксимации точного решения УШ, оказывающейся равномерно пригодной во всем диапазоне изменения параметров гамильтониана. Последующие приближения ОМ образуют равномерно сходящуюся последовательность и позволяют находить решение с любой необходимой точностью.

В работе [2] рассмотрено обобщение ОМ для описания систем с достаточно сложным энергетическим спектром в одномерном случае. В настоящей работе исследуются возможности ОМ при описании многомерных систем на примере квантовой системы трех тел с кулоновским взаимодействием.

Стационарное уравнение Шредингера для системы трех частиц с массами M_1, M_2, M_3 и зарядами $Z_1, Z_2, (-Z)$ после отделения координат центра инерции системы имеет вид

$$\hat{H}\Psi(r, R) = \left[-\frac{1}{2M_0}\Delta_R + \frac{Z_1 Z_2}{R} - \frac{1}{2m_0}\Delta_r - \frac{Z_1 Z}{r_1} - \frac{Z_2 Z}{r_2} \right] \Psi(r, R) = \quad (1)$$

$$= E\Psi(r, R),$$

где r_1 и r_2 — расстояния от частицы с зарядом $(-Z)$ до частиц Z_1 и Z_2 соответственно, а R — расстояние между последними. Это уравнение записано в одной из систем координат Якоби, для которой

$$\frac{1}{M_0} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}; \quad \frac{1}{m_0} = \frac{1}{M_3} + \frac{1}{M_1 + M_2}. \quad (2)$$

В качестве базисной функции для применения ОМ к уравнению (1) выберем функцию

$$\Psi_0(r, R) = \Phi_\infty(r, R)U(R), \quad (3)$$

где $U(R)$ — произвольная пока функция R , а $\Phi_{00}(r, R)$ определяется формулой

$$\Phi_{00}(r, R) = C \operatorname{ch}(\mu\nu) e^{-\lambda^2} \quad (4)$$

с неопределенными пока параметрами ν и ρ . Здесь μ и λ — сфероидальные координаты, определяемые следующим образом [3]:

$$\lambda = \frac{r_1 + r_2}{R}; \quad \mu = \frac{r_1 - r_2}{R}; \quad 1 \leq \lambda < \infty; \quad -1 \leq \mu \leq 1. \quad (5)$$

В соответствии с рецептом ОМ выделим диагональную по электронным переменным часть гамильтониана $\hat{H}$, т. е. выполним следующее усреднение:

$$\begin{aligned} \hat{H}_R = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = & -\frac{1}{2M_0} \Delta_R - \frac{4tc-1}{R} + \frac{1}{R^2} \left\{ \frac{c}{2M_0} \left[t \left(\frac{3}{4\rho} + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \rho \right) + y + h \left(\frac{1}{4} - \rho \right) + \nu^2 \left(h \left(\frac{R_\rho}{\rho} - 1 \right) - \frac{4}{3} \frac{R\rho}{\rho} + \frac{8}{15} \right) \right] + \frac{T}{2m_0} \right\}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$R_\rho = 1 + \frac{1}{2\rho},$$

где все параметры y , t , h , c и T определены формулами:

$$x_\pm = \frac{\operatorname{sh}(2\nu)}{2\nu} \pm 1; \quad x_+ = x; \quad y = \operatorname{ch}(2\nu) - \frac{\operatorname{sh}(2\nu)}{2\nu}; \quad (7)$$

$$t_\pm = x_\pm \left(1 + \frac{1}{2\rho} \right); \quad K = y \left(1 + \frac{1}{2\rho} \right);$$

$$h_\pm = \frac{y}{2\nu^2} \pm \frac{2}{3}; \quad h_+ = h;$$

$$T = 4c \left\{ t\rho + \nu^2 \left(h - \frac{4}{3} \right) \right\}; \quad c = \left[\frac{t}{\rho} + h \right]^{-1}. \quad (8)$$

Как видим, полученный гамильтониан, определяющий относительное движение ядер, имеет очень простую структуру, так что его собственные функции и собственные значения могут быть найдены точно при решении соответствующего уравнения Шредингера

$$\hat{H}_R U_{vlm}(R) = E_{vl} U_{vlm}(R), \quad (9)$$

допускающего разделение переменных

$$U_{vlm}(R) = \Psi_{vl}(R) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (10)$$

где Y_{lm} — сферические гармоники. Квантовые числа ν и l определяют соответственно колебательное и вращательное движение ядер в основном электронном состоянии, а функция $\Psi_{vl}(R)$ удовлетворяет следующему уравнению, сходному с уравнением Шредингера для электрона, движущегося в поле потенциала $\frac{S_1}{R} + \frac{S_2}{R^2}$ ($S_2 < 0$):

$$\frac{\partial^2 \Psi_{vl}}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial \Psi_{vl}}{\partial R} + \left[\frac{S_1}{R} + \frac{S_2}{R^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} \right] \Psi_{vl} + 2M_0 E \Psi_{vl} = 0. \quad (11)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$S_1 = 2M_0 (4tc - 1), \quad (12)$$

$$S_2 = -c \left\{ t \left(\frac{3}{4\rho} + \rho \right) + y + h \left(\frac{1}{4} - \rho \right) + \right. \\ \left. + \nu^2 \left[h \left(\frac{R\rho}{\rho} - 1 \right) - \frac{4}{3} \frac{R\rho}{\rho} + \frac{8}{15} \right] \right\} - \frac{M_0}{m_0} T.$$

Точное решение уравнения (11) хорошо известно [4]. В частности, собственные значения определяются формулой:

$$E_{v1} = - \frac{Z_{\infty\Phi}^2}{2M_0 (v+1'+1)^2}; \quad Z_{\infty\Phi} = \frac{S_1}{2}; \quad (13)$$

$$l' = -\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} - S_2 + 1(1+1) \right)^{\frac{1}{2}},$$

где v и $l = 0, 1, 2, \dots$. Приведем также волновую функцию, описывающую относительное движение ядер для основного состояния с $v = l = 0$:

$$U_0(R) = F_0 R^s e^{-qR}, \quad (14)$$

$$S = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - S_2}, \quad q = \frac{S_1}{2S}.$$

Используя эти волновые функции, можно, например, найти среднее значение межъядерного расстояния для нижнего колебательно-вращательного уровня

$$R_{00} = \frac{(3+2S)}{2q}. \quad (15)$$

Следует ожидать, что уравнение (13) равномерно пригодно для любых значений M_0 . Рассмотрим, насколько хорошо оно учитывает различные неадиабатические эффекты для исследуемой молекулы H^+_2 , которой соответствует случай $\frac{M_0}{m_0} \gg 1$. В этом пределе получаем следующее разложение:

$$E^{(0)} = - \frac{m_0}{2T} (4tc - 1)^2 \left\{ 1 - \frac{2v+1}{\sqrt{T}} \sqrt{\frac{m_0}{M_0}} - \left[P - \frac{1}{T} \left(\frac{1}{2} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. + 3v(v+1) - 1(1+1) \right) \right] \frac{m_0}{M_0} \right\}; \quad P = - \frac{S_2}{T} - \frac{M_0}{m_0}. \quad (16)$$

В соответствии с общими свойствами ОМ, разложение функции (13) нулевого приближения восстанавливает функциональную структуру асимптотического ряда адиабатического приближения. Здесь слагаемое, пропор-

циональное $\sqrt{\frac{m_0}{M_0}}$, учитывает колебательное движение ядер вдоль соединяющей их оси, а слагаемое, пропорциональное m_0/M_0 , — вращательное движение вокруг центра инерции. Последующие члены разложения функции

(13) нулевого приближения ОМ по степеням $\sqrt{\frac{m_0}{M_0}}$ естественным образом приводят к возникновению слагаемых, которым в адиабатическом подходе соответствует учет электронно-колебательного и колебательно-вращательного взаимодействия.

Используя условия независимости функции (13) от параметров ν и ρ , находим значения ν_0 и ρ_0 с помощью уравнений:

$$\begin{aligned}
& 4M_0 \frac{x}{\rho^2} \left[\operatorname{ct} \left(1 + \frac{1}{\rho} \right) - \frac{1}{2} \right] \sqrt{1 - 4S_2} \left(1 + \sqrt{1 - 4S_2} \right) - \\
& - S_1 \left\{ x \left[\frac{S_2}{\rho} \left(1 + \frac{1}{\rho} \right) + 1 - \frac{3}{4\rho^2} \left(1 + \frac{1}{\rho} \right) \right] - h + \right. \\
& \left. + \frac{\nu^2}{\rho^2} \left(1 + \frac{1}{\rho} \right) \left(\frac{4}{3} - h \right) + \frac{4M_0}{m_0} x \right\} = 0; \\
& 4M_0 (K - \operatorname{tc} x_1) \sqrt{1 - 4S_2} \left(1 + \sqrt{1 - 4S_2} \right) + S_1 \{ S_2 \nu x_1 - \\
& - K \left(\frac{3}{4\rho} + \rho \right) - x \left[2y_1 + \frac{1}{2} - 2\rho \right] + h \left[\frac{1}{4} - \rho + y_1 \right] + \\
& + \frac{8}{3} \nu^2 \left(\frac{R_s}{\rho} + \frac{3}{5} \right) + \frac{M_0}{m_0} [Tx_1 - 4(K\rho + \nu^2(2x - \frac{8}{3} - h))] \} = 0; \\
& x_1 = \frac{K}{\rho} + 2x - 3h; \quad y_1 = \nu^2 \left(\frac{R\rho}{\rho} + 1 \right).
\end{aligned} \tag{17}$$

Результаты вычислений энергии низшего колебательно-вращательного уровня по формулам нулевого приближения ОМ для различных молекул приведены в таблице, где они сравниваются с данными неадиабатического расчета в приближении Борна-Оппенгеймера [5].

Сравнение результатов нулевого приближения ОМ с данными неадиабатического расчета [5]

Молекулы	$E^{(0)}_0$, а. е.	E_0 , а. е.	$\bar{R}_{00} 10^{10}$, м	$\langle R_{00} \rangle 10^{10}$, м
H^+_2	- 0,59348	- 0,59714	1,09814	1,09218
MuD^+	- 0,58389	- 0,59026	1,14685	1,13537
DT^+	- 0,59664	- 0,59913	1,08341	1,07949

Формула (13) нулевого порядка ОМ может быть использована при любых значениях M_0 и качественно правильно передает зависимость энергии от этого параметра. Однако абсолютная ошибка полученной оценки в области малых M_0 может быть значительной и, конечно, не может сравниваться с вариационными расчетами, более аккуратно учитывающими движение электронов в области малых M_0 . Так, например, для $Z_{1,2} = 2$, $M_0 = \frac{1}{2} m_e$, $m_0 = 2m_e$, соответствующим в наших обозначениях атому He, формула (13) дает оценку $E_{He} \approx 2$, 2 а. е. . По этой же причине относительная точность в расчетах колебательных уровней молекулы составляет величину $\sim 20\%$, хотя абсолютная точность расчета энергетических уровней в соответствии с таблицей $\leq 0,3\%$. Учет поправок к нулевому приближению позволяет существенно улучшить точность.

Для вычисления поправки к нулевому приближению алгебраического метода следует учесть матричные элементы точного гамильтониана (1), соответствующие переходам в возбужденные состояния рассматриваемой системы. Первая, отличная от нуля, поправка имеет вид:

$$E_0^{(2)} = - \frac{|\langle n | \hat{H} | 0 \rangle|^2}{E_n - E_0}. \quad (18)$$

Здесь вектор состояния $|0\rangle$ для рассматриваемой системы определяется формулой (3), вектор состояния $|n\rangle$ соответствует ближайшему возбужденному состоянию, для которого матричный элемент $\langle n | \hat{H} | 0 \rangle$ отличен от 0.

Для конкретной молекулы H^+_{21} , которой соответствует случай $\frac{M_0}{m_0} \gg 1$,

с точностью до слагаемых $\sim (\frac{M_0}{m_0})^{-1}$ необходимо учитывать только такие

переходы, которые соответствуют изменению электронного состояния молекулы, чему отвечает изменение функции $\Phi_{00}(r, R)$ в формуле (3). Отметим, что эти возбужденные состояния должны рассматриваться при значениях параметров ν_0 и ρ_0 , соответствующих основному состоянию системы. Волновые функции $\Phi_{n_1, n_2}(r, R)$, описывающие такие состояния, могут быть найдены на основе базисных функций $\Phi_{00}(r, R)$ по следующему алгоритму:

$$|n_1, n_2\rangle = \Phi_{n_1, n_2} = P_{n_1}(\lambda) e^{-\lambda} P_{n_2}(\mu) \text{ch}(\mu\nu) e^{i\varphi}, \quad (19)$$

где φ — угол поворота относительно оси, соединяющей Z_1 и Z_2 , а $P_n(x)$ — полином степени n , причем коэффициенты соответствующих полиномов определяются с помощью условий ортонормировки

$$\langle n'_1, n'_2 | n_1, n_2 \rangle = \delta_{n'_1 n_1} \delta_{n'_2 n_2}. \quad (20)$$

Список литературы

1. Feranchuk I. D., Komarov L. I. // Journ. Phys. A: Math. Gen. 1984. V. 17. № 16. P. 3111.
2. Feranchuk I. D., Komarov L. I., Nichipor I. V. // Journ. Phys. A: Math. Gen. 1987. V. 20. № 12. P. 3849.
3. Комаров И. В., Пономарев Л. И., Смирнов С. Ю. Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. М., 1976.
4. Давыдов А. С. Квантовая механика. М., 1973.
5. McKenna D., Webster B. // Journ. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1985. V. 81. P. 225.

Поступила в редакцию 25. 03. 91.

УДК 535.35

Н. С. ОНИЩЕНКО

НЕМАРКОВСТЬ ДЕФАЗИРОВКИ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ В КОГЕРЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ. Ч. II

В первой части статьи сформулированы основные положения и дан теоретический анализ немарковости дефазировки квантовых систем. Этот подход позволил объяснить результаты ряда новых экспериментов когерентной спектроскопии [1–3]. В них использовались низкотемпературные ($T \sim 2^\circ\text{K}$) разбавленные (0,0034 вес. % Cr_2O_3) образцы рубина, помещенного в постоянное магнитное поле напряженностью $\sim 3,5$ кГс, направленное вдоль с-оси. Излучением ультраузкополосного (ширина линии ~ 1 кГц) лазера на красителе возбуждался переход $^4A_2(-1/2) \rightarrow E(-1/2)$ иона Cr^{3+} . Неоднородная ширина перехода была порядка 1 ГГц. Однородная же ширина его в полях $\sim 3,5$ кГс определялась по затуханию эхо-сигнала в [4], где на основе использования блоховских уравнений было получено значение $T_2 = 15$ мкс. Вследствие отнесения кристалла $\text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ к системам γ -типа, для описания которых уравнения Блоха не применимы даже при отсутствии излучения, нам потребовалось переосмыслить информацию, извлеченную в экспериментах по затуханию эхо-сигнала. Как известно, интенсивность возникающего в момент времени $2T$ эхо-сигнала при его возбуждении двумя импульсами, действующими в моменты времени 0 и T , пропорциональна

$$\text{характеристическому функционалу } \Psi(\epsilon_T) = \langle \exp \left\{ -i \int_0^T d\tau \tilde{\epsilon}, + i \int_0^{2T} d\tau \tilde{\epsilon} \right\} \rangle$$