Изв. АН Армянской ССР, Физика, т. 19, вып. 1, 3—9 (1984)

УДК 530.145

К РАЗЛОЖЕНИЮ СФЕРОИДАЛЬНОГО БАЗИСА АТОМА ВОДОРОДА ПО СФЕРИЧЕСКОМУ

Л. Г. МАРДОЯН

Ереванский политехнический институт

Г. С. ПОГОСЯН, В. М. ТЕР-АНТОНЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 28 января 1983 г.)

Предложен новый метод вычисления матриц перехода от сфероидального базиса атома водорода к сферическому. Основу метода составляет доказываемая в настоящей работе ортогональность радиальных волновых функций атома водорода по орбитальному моменту. Дается обобщение этого специфического условия на случаи кулоновского поля и изотропного осциллятора произвольной размерности.

1. Сфероидальный базис атома водорода

Вытянутые сфероидальные координаты ξ, η, φ выражаются через декартовы координаты x, y, z следующим образом [1]:

$$x = \frac{R}{2}\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\cos\varphi,$$

$$y = \frac{R}{2}\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\sin\varphi,$$

$$z = \frac{R}{2}(\xi\eta+1)$$

и изменяются в пределах

$$1 \leqslant \xi < \infty, \quad -1 \leqslant \eta \leqslant 1, \quad 0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi.$$

В двухцентровой задаче R — расстояние между центрами, в атоме водорода R является «свободным» параметром, не несущим на себе динамической нагрузки и принимающим любое неотрицательное значение.

Сфероидальные волновые функции атома водорода имеют вид [2]

$$\psi_{nqm}(\xi, \eta, \varphi, R) = C_{nqm}(R)\,\Pi_{nqm}(\xi, R)\,\Xi_{nqm}(\eta, R)\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \tag{1}$$

где $C_{nqm}(R)$ — нормировочная постоянная, n — главное квантовое число, а q определяет число узлов функции $\Pi_{nqm}(\xi, R)$. В работе [3] показано, что функции $\Pi_{nqm}(\xi, R)$ и $\Xi_{nqm}(\eta, R)$ удобно выбирать следующим образом:

$$\Pi_{nqm}(\xi, R) = e^{-\frac{R}{2n}\xi} (\xi^2-1)^{\frac{|m|}{2}} \sum_{s=0}^{n-|m|-1} a_s (\xi-1)^s, \tag{2}$$

$$\Xi_{nqm}(\eta, R) = e^{-\frac{R}{2n}\eta} (1-\eta^2)^{\frac{|m|}{2}} \sum_{s=0}^{n-|m|-1} b_s (1+\eta)^s. \tag{3}$$

Коэффициенты a_s и b_s подчиняются трехчленным рекуррентным соотношениям, которые здесь мы не выписываем. Выполняются также условия $a_0 = b_0 = 1$, $a_{-1} = b_{-1} = 0$.

Сферический базис

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi) \tag{4}$$

и базис (1) имеют общие квантовые числа n и m, и поэтому для дискретного спектра справедливо разложение

$$\psi_{nqm}(\xi, \eta, \varphi, R) = \sum_{l=|m|}^{n-1} W_{nqm}^{l}(R)\, \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi). \tag{5}$$

Прежде, чем заняться этим разложением, рассмотрим одну вспомогательную задачу.

2. Ортогональность по орбитальному моменту

Хорошо известно, что волновые функции частицы, движущейся в центрально-симметричном поле, при данном l ортогональны по квантовому числу n:

$$\int_0^\infty R_{nl}(r)\, R_{n'l}(r)\, r^2 dr = \delta_{nn'}. \tag{6}$$

Докажем, что для атома водорода наряду с (6) выполняется следующее «добавочное» условие ортогональности по l:

$$\int_0^\infty R_{nl}(r)\, R_{nl'}(r)\, dr = \frac{2}{n^3}\, \frac{\delta_{ll'}}{2l+1}. \tag{7}$$

Подставим в (7) нормированную радиальную функцию атома водорода

$$R_{nl}(r) = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}} \left(\frac{2r}{n}\right)^l \frac{e^{-r/n}}{(2l+1)!} F\left(-n+l+1, 2l+2; \frac{2r}{n}\right), \tag{8}$$

запишем вырожденную гипергеометрическую функцию в $R_{nl}(r)$ в виде многочлена, произведем интегрирование согласно формуле

$$\int_0^\infty e^{-\lambda x} x^s F(\alpha, \gamma, kx)\, dx = \frac{\Gamma(s+1)}{\lambda^{s+1}} F(\alpha, s+1; \gamma; k/\lambda) \tag{9}$$

и учтем, что

$$F(a, b; c; 1)=\frac{\Gamma(c)\Gamma(c-a-b)}{\Gamma(c-a)\Gamma(c-b)}. \tag{10}$$

Тогда, обозначив интеграл (7) через $J_{ll'}$, получим

$$J_{ll'}=\frac{2}{n^3}\frac{\Gamma(l+l'+1)}{(n-l-1)!(2l+1)!}\sum_{s=0}^{n-l'-1}\frac{(-n+l'+1)_s}{s!}\frac{(l+l'+1)_s}{(2l+2)_s}\frac{\Gamma(n-l'-s)}{\Gamma(l-l'-s+1)}.$$

Далее, применяя к гамма-функциям под знаком суммирования формулу

$$\frac{\Gamma(z)}{\Gamma(z-n)}=(-1)^n\frac{\Gamma(-z+n+1)}{\Gamma(-z+1)}, \tag{11}$$

замечаем, что сумма по s сворачивается в гипергеометрическую функцию типа (10) и поэтому

$$J_{ll'}=\frac{2}{n^3}\frac{(l+l')!}{(l+l'+1)!}\frac{(n-l'-1)!}{(n-l-1)!}\frac{1}{\Gamma(l-l'+1)\Gamma(l'-l+1)}.$$

Из последнего выражения видно, что гамма-функции обеспечивают условие ортогональности (7).

3. Разложение сфероидального базиса по сферическому

Применим теперь условие (7) к разложению (5). Перейдем в правой части разложения (5) от сферических координат к сфероидальным и устремим в обоих частях (5) $\eta\to-1$. Тогда после умножения полученного таким образом предельного выражения на волновую функцию (8), интегрирования по ξ и использования условия ортогональности (7) получим

$$W_{nqm}^{l}(R)=(-1)^{l+\frac{m+|m|}{2}}\sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\,2^{|m|}|m|!\,\frac{Rn^2}{2}C_{nqm}(R)\times$$

$$\times e^{R/2n}\int_1^\infty\left(\frac{\xi-1}{\xi+1}\right)^{\frac{|m|}{2}}R_{nl}\left[\frac{R(\xi-1)}{2}\right]\Pi_{nqm}(\xi, R)\,d\xi. \tag{12}$$

Известно, что при фиксированных значениях x, y, z переход к пределам $R\to0$ и $R\to\infty$ переводит сфероидальные координаты в сферические и параболические. Отсюда следует, что выражение (12) при $R\to0$ должно давать $\delta_{ll'}$, а при $R\to\infty$ — переходить в матрицу, связывающую параболический базис со сферическим.

Убедимся в том, что (12) удовлетворяет этим предельным условиям. Известно [3], что

$$\Pi_{nqm}(\xi, R)\xrightarrow{R\to0}\frac{n^2}{2}\sqrt{\frac{(n-l'-1)!}{(n+l')!}}\frac{(2l')!(2l'+1)!|m|!}{2^{l'-|m|}(l')!(l'+|m|)!}\left(\frac{n}{R}\right)^{l'}R_{nl'}(r),$$

$$C_{nqm}(R) \xrightarrow{R\to 0} (-1)^{l'+\frac{m+|m|}{2}} \left(\frac{2R}{n}\right)^{l'} \sqrt{\frac{(l'+|m|)!(n+l')!}{(l'-|m|)!(n-l'-1)!}\frac{2}{2l'+1}} \times$$

$$\times \frac{(l')!(l'+|m|)!}{2^{2|m|} n^2 [(2l')!|m|!]^2},$$

откуда сразу следует

$$W^l_{nqm}(R) \xrightarrow{R\to 0} \delta_{ll'}.$$

Далее, согласно [3]

$$e^{R/2n} \Pi_{nqm}(\xi, R) \xrightarrow{R\to\infty} e^{-\mu/2n} \left(\frac{2\mu}{R}\right)^{\frac{|m|}{2}} F(-n_2, |m|+1, \mu/n),$$

$$C_{nqm}(R) \xrightarrow{R\to\infty} \frac{\sqrt{2}}{n^2}\frac{1}{(|m|!)^2} \sqrt{\frac{(n_1+|m|)!(n_2+|m|)!}{(n_1)!(n_2)!}} \left(\frac{R}{2n}\right)^{|m|},$$

где $\mu = r(1-\cos\theta)$ — параболическая координата, а $n = n_1+n_2+|m|+1$. Пользуясь этими предельными выражениями и формулами (9)—(11), можно установить, что

$$W^l_{nqm}(R) \xrightarrow{R\to\infty} (-1)^{l+\frac{m+|m|}{2}} \frac{(n-|m|-1)!}{|m|!} \times$$

$$\times \sqrt{\frac{(n_1+|m|)!(n_2+|m|)!(2l+1)(l+|m|)!}{(n_1)!(n_2)!(n-l-1)!(n+l)!(l-|m|)!}} \times$$

$$\times {}_3F_2 \left\{ \begin{matrix} -n_2,\ l+|m|+1,\ -l+|m| \\ |m|+1,\ -n+|m|+1 \end{matrix} \middle| 1 \right\}.$$

Правая часть этого соотношения совпадает с выражением, полученным в работе [4] для матрицы, связывающей параболический базис атома водорода со сферическим.

Выразим теперь матрицы разложения (5) через коэффициенты a_s и b_s. Подставляя (3) в (12) и пользуясь формулами (9)—(11), получаем

$$W^l_{nqm}(R) = (-1)^{l+\frac{m+|m|}{2}} \frac{(2n)^{|m|} n^2 |m|! (n-|m|-1)!}{\sqrt{(n+l)!(n-l-1)!}} \frac{C_{nqm}(R)}{R^{|m|}} \times$$

$$\times \sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}} \sum_{s=0}^{l-|m|} \frac{a_s}{R^s} \frac{n^s (-l+|m|)_s (l+|m|-1)_s}{(-n+|m|+1)_s}. \tag{13}$$

При $l = |m|$ эта формула значительно упрощается:

$$W^{|m|}_{nqm}(R) = (-1)^{\frac{m-|m|}{2}} (2n)^{|m|} n^2 |m|! \sqrt{\frac{2|m|+1}{2}\frac{(n-|m|-1)!}{(n+|m|)!}} \frac{C_{nqm}(R)}{R^{|m|}}.$$

В последнем выражении зависимость $W^{|m|}_{nqm}(R)$ от коэффициентов a_s и b_s сосредоточена в нормировочном множителе $C_{nqm}(R)$.

Вопрос о связи матриц $W^l_{nqm}(R)$ с коэффициентами a_s и b_s рассматривался и в работе [3], где была получена формула

$$W^{l}_{nqm}(R)=(-1)^{n-l-1}\frac{n^{n+1}2^{l+1}}{R^{n-1}}\sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}(n+l)!\,(n-l)!}\times$$

$$\times C_{nqm}(R)\,a_{n-|m|-1}\sum_{s=0}^{n-l-1}b_{s+l-|m|}\frac{2^{s+1}(s+l)!\,(s+l-|m|)!}{s!(s+2l+1)!}. \qquad (14)$$

Формула (13) имеет то преимущество перед (14), что в нее входят коэффициенты a_s с меньшим значением индекса s. Из-за трехчленности рекуррентных соотношений, определяющих a_s и b_s, что мешает получить для них замкнутые выражения, это преимущество при конкретных расчетах становится существенным.

4. Природа ортогональности по орбитальному моменту

Следуя описанной в разделе 2 схеме легко проверить, что ортогональность по l имеет место и для радиальных волновых функций изотропного осциллятора:

$$\int_0^\infty R_{nl}(r)\,R_{nl'}(r)\,dr=\frac{2\,\mu\omega}{\hbar}\frac{\delta_{ll'}}{2l+1}. \qquad (15)$$

Здесь μ — масса, ω — циклическая частота, $R_{nl}(r)$ — радиальные волновые функции изотропного осциллятора.

Докажем, что условия ортогональности (7) и (15) являются следствием случайной вырожденности энергетического спектра.

Запишем уравнение Шредингера в поле $U(r)$ в виде

$$\hat{H}R_{El}=ER_{El}, \qquad (16)$$

где через $\hat{H}$ обозначен эрмитов оператор

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)+\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}+U(r). \qquad (17)$$

Из (16) и (17) для дискретного спектра получаем

$$(l'-l)(l+l'+1)\int_0^\infty R_{El'}(r)\,R_{El}(r)\,dr=\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-E')\int_0^\infty R_{E'l'}(r)\,R_{El}(r)\,r^2dr. \qquad (18)$$

Если спектр вырожден по l, то при $E=E'$ и $l=l'$ имеем

$$\int_0^\infty R_{El}(r)\,R_{El'}(r)\,dr=0. \qquad (19)$$

Известно [5], что для эрмитового оператора $\hat{F}$, зависящего от некоторого параметра λ, справедливо тождество

$$\left(\frac{\partial\hat{F}}{\partial\lambda}\right)_{nn}=\frac{\partial F_n}{\partial\lambda},$$

где усреднение проводится по собственным функциям оператора $\hat{F}$. Применяя это тождество к оператору (17) и выбирая в качестве параметра λ орбитальный момент l, получаем

$$\int_0^\infty R_{nl}(r)\, R_{nl}(r)\, dr = \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{\partial E_n}{\partial l}\right)_{n_r} \frac{1}{2l+1}, \tag{20}$$

где производная по l берется при фиксированном радиальном квантовом числе n_r.

Объединяя (19) с (20), имеем

$$\int_0^\infty R_{nl}(r)\, R_{nl'}(r)\, dr = \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{\partial E_n}{\partial l}\right)_{n_r} \frac{\delta_{ll'}}{2l+1}. \tag{21}$$

Очевидно, эта формула содержит в себе условия (7) и (15).

В работах [6, 7] рассматривался многомерный аналог атома водорода и изотропного осциллятора. В этом случае роль оператора (17) выполняет эрмитов оператор

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^{f-1}}\frac{d}{dr}\left(r^{f-1}\frac{d}{dr}\right) + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+f-2)}{r^2} + U(r),$$

в котором $f \geqslant 3$ — целое число, определяющее размерность пространства, l — так называемый глобальный момент [8].

Рассуждения, аналогичные приведенным выше, показывают, что в многомерном случае выполняется условие ортонормированности

$$\int_0^\infty r^{f-3} R_{nl}(r)\, R_{nl'}(r)\, dr = \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{\partial E_n}{\partial l}\right)_{n_r} \frac{\delta_{ll'}}{2l+f-2}.$$

В справедливости этого условия убеждает и прямое вычисление, основанное на использовании явного вида радиальных волновых функций многомерных атома водорода и изотропного осциллятора, приведенных в работах [6, 9].

В заключение выражаем благодарность Г. С. Саакяну и А. Н. Сисакяну за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Морс Ф. М., Фешбах Г. Ф.* Методы математической физики, т. 1. Изд. ИЛ, М., 1958.
2. *Комаров И. В., Пономарёв Л. И., Славянов С. Ю.* Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. Изд. Наука, М., 1976.
3. *Mardoyan L. G. et al.* J. Phys., A 16, 711 (1983).
4. *Tarter C. B.* J. Math. Phys., 11, 3192 (1970).
5. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика. Изд. Наука, М., 1974.
6. *Аллилуев С. П.* ЖЭТФ, 33, 200 (1957).
7. *Baker G. A.* Phys. Rev., 103, 1119 (1956).
8. *Виленкин Н. Я., Кузнецов Г. И., Смородинский Я. А.* ЯФ, 2, 906 (1965).
9. *Погосян Г. С., Смородинский Я. А., Тер-Антонян В. М.* Сообщения ОИЯИ, Р2-82-118. Дубна (1982).

ՋՐԱԾՆԻ ԱՏՈՄԻ ՍՖԵՐՈԻԴԱԼ ԲԱԶԻՍԻ ՏԱՐԱԼՈՒԾՈՒՄԸ ԸՍՏ ՍՖԵՐԻԿԻ

Լ. Գ. ՄԱՐԴՈՅԱՆ, Գ. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Վ. Մ. ՏԵՐ-ԱՆՏՈՆՅԱՆ

Առաջարկված է ջրածնի ատոմի սֆերոիդալ բազիսից սֆերիկ բազիսի անցումային մատրիցայի հաշվարկի մի նոր եղանակ։ Մեթոդի հիմքն է կազմում ներկա աշխատանքում ապացուցվող ջրածնի ատոմի շառավղային ալիքային ֆունկցիաների օրթոգոնալությունը ըստ օրբիտալ մոմենտի։ Տրված է այդ օրթոգոնալության հատուկ պայմանի ընդհանրացումը կամայական չափողականության կուլոնյան դաշտի և իզոտրոպ օսցիլյատորի դեպքերի համար։

ON THE EXPANSION OF HYDROGEN SPHEROIDAL WAVE FUNCTIONS IN SPHERICAL ONES

L. G. MARDOYAN, G. S. POGOSYAN, V. M. TER-ANTONYAN

A new approach for the calculation of transformation matrices for spheroidal Coulomb field wave functions to spherical ones is proposed. The method is based on the property of orthogonality of radial wave functions in the orbital momentum. The generalization of this specific orthogonality condition is given for an arbitrary dimension Coulomb field and an isotropic oscillator.