ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 6, № 1 (2002) с. 60–73

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 6, No. 1 (2002) p. 60–73

ФУНКЦІЯ ҐРІНА МОДЕЛЬНОЇ ДВОЦЕНТРОВОЇ КВАНТОВОМЕХАНІЧНОЇ ЗАДАЧІ

М. В. Хома, В. Ю. Лазур
Ужгородський національний університет,
вул. Волошина, 32, Ужгород, 88000, Україна
(Отримано 16 липня 2001 р.; в остаточному вигляді — 28 листопада 2001 р.)

Побудовано розклади за сфероїдальними функціями функції Ґріна молекулярного потенціялу Саймонса (МПС). При розкладі реґулярних та нереґулярних модельних сфероїдальних функцій у ряди як базисні системи функцій використано розв'язки виродженого гіпергеометричного рівняння. Для коефіцієнтів цих розкладів отримано відносно прості тричленні рекурентні співвідношення. Багато уваги приділено різним асимптотичним зображенням та штурмівським розкладам функції Ґріна і двоцентрових хвильових функцій МПС. У всіх розглянутих випадках функція Ґріна зведена до вигляду, аналогічного гостлерівському зображенню кулонівської функції Ґріна.

Ключові слова: молекулярний потенціял Саймонса, функція Ґріна, сфероїдальні координати, асимптотичний розклад.

PACS number(s): 31.15.-p, 02.03.Mv, 02.03.Hq

I. ВСТУП

При моделюванні поведінки двоатомних систем під впливом зовнішніх полів (і в багатьох інших задачах квантової механіки та математичної фізики) доводиться розв'язувати рівняння Шредингера з двоцентровим аксіяльно-симетричним потенціялом $V(\mathbf{r}, R)$ і збуренням $\lambda\hat{W}(\mathbf{r})$:

$$\left[\hat{H}_0 - E(R)\right]\chi(\mathbf{r}; R) \equiv \left[-\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r}, R) - E(R)\right]\chi(\mathbf{r}; R) = \lambda\hat{W}(\mathbf{r})\chi(\mathbf{r}; R), \tag{1}$$

(вектор $\mathbf{r}$ визначає положення електрона, а $E(R)$ і $\chi(\mathbf{r}; R)$ — його енерґія та хвильова функція, які залежать від міжʼядерної відстані R як від параметра).

Диференціяльне рівняння (1) можна звести до інтеґрального рівняння Фредгольма другого роду, з ітераційного розв'язку якого випливає, що поправку першого порядку $\chi^{(1)}(\mathbf{r}; R)$ до розв'язку $\chi^{(0)}(\mathbf{r}; R)$ відповідного (1) однорідного рівняння ($\lambda\hat{W}(\mathbf{r}) = 0$) визначаємо за допомогою інтеґрального співвідношення:

$$\chi^{(1)}(\mathbf{r}; R) = \int G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R) \times \hat{W}(\mathbf{r}')\chi^{(0)}(\mathbf{r}; R)\, d\mathbf{r}'. \tag{2}$$

Тут $G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R)$ — функція Ґріна для двоцентрового потенціялу $V(\mathbf{r}, R)$, яка, за означенням, є розв'язком рівняння Шредингера з δ-функцією в правій частині:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r}, R) - E(R)\right] \times G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \tag{3}$$

Як завжди, коли мова йде про розв'язання рівняння Шредингера (1), коректне наближення до його точного розв'язку можна отримати для тих потенціялів $V(\mathbf{r}, R)$, для яких відомі зручні аналітичні зображення функції Ґріна $G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R)$. У теорії електронної будови і спектрів молекулярних систем ця функція відіграє таку ж фундаментальну роль, що й одноцентрова кулонівська функція Ґріна в теорії будови атомів. Проте, на відміну від останньої, для двоцентрових функцій Ґріна $G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R)$ відомо відносно мало аналітичних результатів. Навіть для найпростішої моделі — задачі двох чисто кулонівських центрів Z_1eZ_2 [1] — не вдається отримати замкненого аналітичного виразу $G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R)$, аналогічного, наприклад, добре відомому виразу Гостлера і Пратта [2] для нерелятивістської кулонівської функції Ґріна. Тому загальноприйняті методи побудови двоцентрових функцій Ґріна ґрунтуються здебільшого на розкладі цих функцій у ряди Фур'є за повними базисними наборами функцій, що виникають при відокремленні змінних у рівнянні Шредингера у витягнутих сфероїдальних координатах [1]. Такі розклади, по-перше, важливі для практичних застосувань, і, по-друге, вони можуть бути використані для виведення різних інтеґральних співвідношень [1], що зв'язують як самі кулонівські сфероїдальні функції (КСФ), так і КСФ зі сферичними.

Утім, зручні розклади функції Ґріна $G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R)$ за парціяльними хвилями побудовані лише в окремому випадку молекулярного йона водню H_2^+ [3], коли кутові функції задачі збігаються з кутовими функціями вільного руху (тобто сфероїдальними гармоніками

[4]). При дослідженні та обчисленні реґулярних і нереґулярних радіяльних КСФ використовують їх розклади в ряди за виродженими гіпергеометричними функціями. Однак для коефіцієнтів цих розкладів не вдалося отримати зручних у застосуваннях тричленних рекурентних співвідношень. А запропонована замість них інша рекурентна схема визначення коефіцієнтів пов'язана з громіздкими обчисленнями, і, можливо, тому отриманих у [3] розкладів функції Ґріна молекулярного йона H_2^+ практично не використовували в молекулярних задачах. Укажемо також на статті [5,6], де в межах методів квантового дефекту й модельного потенціялу для радіяльної функції Ґріна йона H_2^+ пропонують наближені вирази.

Принциповішим для задач теорії збурень, що базуються на використанні апарату функцій Ґріна, є поширення методів, розвинених для задачі $Z_1 e Z_2$, на складніші двоатомні системи, у яких рух електрона чи окремої групи електронів не піддається простому математичному описові. У задачах, пов'язаних із таким узагальненням, з'являються додаткові труднощі, які виникають усякий раз, коли доводиться розв'язувати рівняння Шредінґера з невідокремлюваними змінними. У сучасній теорії електронної будови складних молекул ці труднощі долаються за допомогою методу самоузгодженого поля та концепції ефективних потенціялів. Загальний виклад цих методів стосовно молекулярних систем міститься, наприклад, у монографіях та оглядах [19–24]. Метод самоузгодженого поля враховує конфіґураційну взаємодію в молекулах, проте використовувані в ньому молекулярні орбіталі, як правило, неортогональні, що призводить інколи до суттєвих технічних ускладнень.

Труднощі, з якими доводиться стикатися при поширенні методу самоузгодженого поля на багатоелектронні системи, спонукають дослідників використовувати різні наближення модельного потенціялу. У межах такого підходу взаємодію оптичного електрона з ядрами та всіма іншими електронами системи описують параметричним модельним одночастинковим потенціялом спеціяльного вигляду. У більшості праць добирають потенціяли, що допускають відокремлення змінних у рівнянні Шредінґера у витягнутих сфероїдальних координатах [1].

Вдалу модель двоцентрового потенціялу запропонували автори праці [6] при розрахунках за теорією збурень багатофотонних процесів на двоатомних молекулах. Вона має достатнє фізичне обґрунтування, оскільки в багатьох процесах електрони внутрішніх оболонок молекулярних систем відіграють порівняно пасивну роль. У наших працях ця модель використана для побудови асимптотичної теорії процесів із перерозподілом частинок при повільних йон-молекулярних зіткненнях. Є всі підстави сподіватися, що в межах такої моделі двоцентрового потенціялу можна доволі далеко просунутися в аналітичному дослідженні непружних процесів (перезарядки, збудження та дисоціяції і т. д.) зіткнення багатозарядних йонів з двоатомними молекулами.

У цій праці побудовано розклади за сфероїдальними функціями функції Ґріна для вказаної щойно моделі двоцентрового потенціялу [6]. При розкладанні реґулярних та нереґулярних модельних сфероїдальних функцій (МСФ) в ряди (розділ 2) як базисні системи функцій використано розв'язки Φ і Ψ виродженого гіпергеометричного рівняння [15], які забезпечують необхідну асимптотичну поведінку МСФ при малих міжцентрових відстанях ($R \to 0$). На підставі виведених у додатку рекурентних співвідношень для базисних функцій отримано відносно прості тричленні рекурентні співвідношення для коефіцієнтів розкладів. Показано (розділ 3), що саме ці розклади задовольняють "принцип відповідности", який стверджує, що всі формули, отримані для двоцентрової задачі у сфероїдальних координатах, повинні переходити в границі об'єднаного атома (тобто при $R \to 0$) у відомі одноцентрові (сферичні) аналоги. У розділі 4 багато уваги приділено різним асимптотичним зображенням двоцентрових хвильових функцій і функції Ґріна $G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R)$. У всіх розглянутих тут випадках функція $G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R)$ зведена до вигляду, аналогічного гостлерівському зображенню кулонівської функції Ґріна [2]. Користуючись установленою в праці [18] повнотою базисного набору власних функцій чисто дискретного спектра узагальненої задачі на власні значення сумарного заряду ядер і технікою інтеґральних перетворень, які розробив Гостлер [2], у розділі 4 ми побудували асимптотично точні штурмівські зображення одноелектронних хвильових функцій і функції Ґріна для модельного двоцентрового потенціялу Саймонса [6]. Отримані результати будуть використані в наших подальших дослідженнях для побудови асимптотики одноелектронної трицентрової хвильової функції системи "довільний йон + двоатомна молекула".

II. РОЗКЛАДИ ДВОЦЕНТРОВИХ ФУНКЦІЙ ҐРІНА ЗА СФЕРОЇДАЛЬНИМИ ФУНКЦІЯМИ

Розгляньмо в загальних рисах фізичні передумови, які лежать в основі використаного тут методу модельного потенціялу. У межах цього підходу, який характеризується великою різноманітністю варіянтів (їх докладний опис та бібліографію подано в монографії [24]), дія електронів внутрішніх оболонок на електрони незаповнених оболонок замінюється ефективним потенціялом певного вигляду. Фізичним обґрунтуванням такого математичного прийому є різниця в енерґіях зв'язку та ділянок локалізації електронів різних оболонок. Запровадження модельного потенціялу дозволяє звести задачу до дослідження поведінки електрона чи групи електронів у полі фіксованих центрів взаємодії, що репрезентують окремі фраґменти системи (йони, атоми, атомні залишки).

Загалом важко встановити достатньо чіткий математичний критерій придатности тієї чи іншої моделі ефективного потенціялу. Проте можна стверджувати, що чим сильніше енерґія зв'язку валентного електрона відрізняється від потенціялів йонізації решти електронів, тим простіше й надійніше можна вибрати ефективний потенціял. Якщо при цьому фраґменти системи розведені достатньо далеко, так що їхні внутрішні оболонки не перекриваються, то силове поле, що діє на виділений слабкозв'язаний електрон, може бути виражене через потенціяли взаємодії електрона з окремими фраґментами системи [24].

Розглянуте наближення ефективного потенціялу цілком достатнє для задач теорії атомно-молекулярних зіткнень, де вимоги до надійности й точности розрахунку молекулярних електронних термів і хвильових функцій, як правило, значно нижчі, аніж при розгляді електронної структури поблизу рівноважного положення [19–24]. На використанні ідеології псевдопотенціялів (і модельних потенціялів на їх основі) ґрунтується сучасний (напівфеноменологічний) варіянт асимптотичної теорії одно- та двоелектронних процесів з перерозподілом при повільних йон-атомних та йон-молекулярних зіткненнях (див. [6,11,12,16,18,25,27]). Не зупиняючись тут на можливих варіянтах конструювання модельних потенціялів, які, взагалі кажучи, мають якісний характер, і маючи на увазі двоатомні гомоядерні системи з одним оптичним електроном, ми будемо описувати взаємодію валентного електрона з молекулярним остовом нелокальним модельним потенціялом такого вигляду [6]:

$$V_{\mathrm{mod}}(\mathbf{r},R) = -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \sum_{m,\ell} \frac{B_{m\ell}(E,R)}{2r_1r_2}\hat{P}_{m\ell}, \qquad (4)$$

де r_1, r_2 — відстані від електрона до силових центрів 1 і 2, розташованих на відстані R один від одного; $\hat{P}_{m\ell}$ — оператори проектування на підпростір станів з певними значеннями орбітального ℓ і магнетного m квантових чисел, а Z — ефективний заряд кожного з атомних (йонних) залишків — складових фраґментів двоцентрової системи. Емпіричні параметри $B_{m\ell}(E,R)$ дібрано зіставленням розрахованого найнижчого рівня (терма) E валентного електрона з даними ℓ і m з його експериментальним значенням. Потенціял (4) є узагальненням на молекулярний випадок добре відомого в атомній фізиці модельного потенціялу Саймонса [24] і переходить у нього в границі об'єднаного атома ($R \to 0$). Через те модельний потенціял у формі (4) ми будемо далі називати молекулярним потенціялом Саймонса (МПС). Уперше МПС (4) використано в праці [6] для розрахунків за теорією збурень багатофотонних процесів на двоатомних молекулах.

Унікальна властивість модельного потенціялу (4) — можливість відокремлення змінних у рівнянні Шрединґера у витягнутих сфероїдальних координатах,

$$\xi = (r_1 + r_2)/R, \quad 1 \le \xi < \infty,$$
$$\eta = (r_1 - r_2)/R, \quad -1 \le \eta \le 1,$$
$$\varphi = \arctan(y/x), \quad 0 \le \varphi < 2\pi, \qquad (5)$$

робить можливим точний розрахунок термів та електронних хвильових функцій.

Оскільки азимутальне квантове число ℓ у нецентральному полі не є хорошим квантовим числом, то розв'язок неоднорідного рівняння (3) з МПС (4) шукаємо у вигляді розкладу за повною ортонормованою системою сплюснутих кутових сфероїдальних функцій $\bar{S}_{m\ell}(p,\eta)$ [1]:

$$G_E(\xi,\eta,\varphi;\xi',\eta',\varphi'\,|R) \qquad (6)$$
$$= \sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{\ell} G_{m\ell}(\xi,\xi';E)\,\bar{S}_{m\ell}(p,\eta)\,\bar{S}^{*}_{m\ell}(p,\eta')\frac{e^{im(\varphi-\varphi')}}{2\pi},$$

$$\bar{S}_{m\ell}(p,\eta) = N_{m\ell}(p)^{-1}\sideset{}{'}\sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{m\ell}(p)P_{m+r}^{m}(\eta), \qquad (7)$$

$$N_{m\ell}(p) = \left[\sideset{}{'}\sum_{r=0,1}^{\infty}\left(d_r^{m\ell}(p)\right)^2\frac{2\,(2m+r)!}{m!\,(2m+2r+1)}\right]^{1/2}.$$

Тут $P_{m+r}^{m}(\eta)$ — приєднані поліноми Лежандра, коефіцієнти $d_r^{m\ell}(p)$ табульовані в монографії [4], а штрих над знаком суми у формулі (7) вказує на те, що підсумовування проведено за цілими r тієї ж парности, що й число $q = \ell - |m|$. Підставивши розклад (6) у рівняння (3), записане попередньо у витягнутих сфероїдальних координатах (5), і відокремивши кутові змінні η і φ, одержимо диференціяльне рівняння для радіяльної частини функції Ґріна $G_{m\ell}(\xi,\xi';E)$:

$$\left\{\frac{d}{d\xi}\left[(\xi^2-1)\frac{d}{d\xi}\right]\right.$$
$$\left.+\left[-A_{m\ell} - p^2(\xi^2-1) + 2p\alpha\xi - \frac{m^2}{\xi^2-1}\right]\right\}$$
$$\times G_{m\ell}(\xi,\xi';E) = -\frac{4}{R}\delta(\xi-\xi'), \qquad (8)$$

де $p = \frac{1}{2}R(-2E)^{1/2}$, $\alpha = 2Z(-2E)^{-1/2}$, $A_{m\ell}(E,R) = \lambda_{m\ell}(p^2) + B_{m\ell}(E,R)$, а через $\lambda_{m\ell}$ позначено власні значення кутової задачі, що відповідають сплюснутим сфероїдальним функціям $\bar{S}_{m\ell}(p,\eta)$ [1]. Таким чином, функція $G_{m\ell}(\xi,\xi';E)$ є функцією Ґріна одновимірного радіяльного руху і виражається стандартно через два лінійно незалежні розв'язки $\Pi^{(1)}_{m\ell}(p,\xi) \equiv \Pi^{(1)}_{m\ell}(p,a,A_{m\ell};\xi)$ та $\Pi^{(2)}_{m\ell}(p,\xi) \equiv \Pi^{(2)}_{m\ell}(p,a,A_{m\ell};\xi)$ відповідного (8) однорідного рівняння

$$\left\{\frac{d}{d\xi}\left[(\xi^2-1)\frac{d}{d\xi}\right]+\left[-A_{m\ell}-p^2(\xi^2-1)+2p\alpha\xi-\frac{m^2}{\xi^2-1}\right]\right\}\Pi^{(1,2)}_{m\ell}(p,\xi)=0. \tag{9}$$

При цьому розв'язок $\Pi^{(1)}_{m\ell}(p,\xi)$ реґулярний при $\xi\to1$ і розбіжний на нескінченності, а $\Pi^{(2)}_{m\ell}(p,\xi)$, навпаки, розбіжний при $\xi\to1$ і реґулярний на нескінченності. Тоді, згідно з загальною теорією лінійних диференціяльних рівнянь другого порядку [9], радіяльну частину функції Ґріна $G_{m\ell}(\xi,\xi';E)$ можна подати в такому вигляді:

$$G_{m\ell}(\xi,\xi';E)=-\frac{4Z}{\alpha}\frac{\Pi^{(1)}_{m\ell}(p,\xi_<)\Pi^{(2)}_{m\ell}(p,\xi_>)}{p(\xi^2-1)W\left[\Pi^{(1)}_{m\ell}(p,\xi),\Pi^{(2)}_{m\ell}(p,\xi)\right]}. \tag{10}$$

Тут і надалі $\xi_<=\min(\xi,\xi')$, $\xi_>=\max(\xi,\xi')$, а W[E] — вронскіян розв'язків $\Pi^{(1)}_{m\ell}(p,\xi)$ і $\Pi^{(2)}_{m\ell}(p,\xi)$.

Зупинімося докладніше на радіяльному однорідному рівнянні (9). Перейдімо в цьому рівнянні до нових незалежних змінних і до нових шуканих функцій за формулами

$$\widetilde{\Pi}^{(\pm)}_{m\ell}(x_\pm)=\left(\frac{\xi\pm1}{\xi\mp1}\right)^{m/2}\Pi_{m\ell}(p,\xi), \tag{11}$$

$$x_\pm=p\,(\xi\pm1)\,,\quad(2p\le x_+<\infty,\quad 0\le x_-<\infty).$$

Тут верхні знаки стосуються $\widetilde{\Pi}^{(+)}_{m\ell}(x_+)$, а нижні — $\widetilde{\Pi}^{(-)}_{m\ell}(x_-)$. За допомогою перетворень (11) рівняння (9) зводиться до двох окремих рівнянь для $\widetilde{\Pi}^{(\pm)}_{m\ell}(x_\pm)$:

$$\begin{aligned}&\left[\frac{d}{dx_\pm}\left(x_\pm^2\frac{d}{dx_\pm}\right)-x_\pm^2+2\alpha x_\pm-\nu(\nu+1)\right]\widetilde{\Pi}^{(\pm)}_{m\ell}(x_\pm)+\frac{p}{x_\pm\mp2p}\\&\times\left[\pm2(m+1)\,x_\pm\frac{d}{dx_\pm}+\left(\frac{\nu(\nu+1)-A_{m\ell}}{p}\pm2\alpha\right)x_\pm\mp2\nu(\nu+1)\right]\widetilde{\Pi}^{(\pm)}_{m\ell}(x_\pm)\\&\equiv T_\nu(x_\pm)\,\widetilde{\Pi}^{(\pm)}_{m\ell}(x_\pm)+pQ_\pm(x_\pm)\,\widetilde{\Pi}^{(\pm)}_{m\ell}(x_\pm)=0,\end{aligned} \tag{12}$$

де параметр $\nu\equiv\nu_{m\ell}(E,R)$ визначається співвідношенням

$$\nu=-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sqrt{1+4B_{m\ell}(E,0)+4\ell(\ell+1)}.$$

Точний зміст і мета виконаного тут розбиття диференціяльних операторів стануть зрозумілими з подальшого розгляду. Але у двох словах ідею можна анонсувати такими фізичними міркуваннями. Оператор $T_\nu(x)$ формально збігається з радіяльним шрединґерівським оператором у сферичних координатах для атомного модельного потенціялу Саймонса [24] із зарядом 2Z й ефективним орбітальним моментом ν. Коли p прямує до нуля, обидва рівняння (12) переходять в одне $T_\nu R(x)=0$ $(0\le x<\infty)$, двома лінійно незалежними розв'язками якого є функції $R^{(1)}_\nu(x)$ і $R^{(2)}_\nu(x)$, що виражаються безпосередньо через реґулярний Φ та ірреґулярний Ψ розв'язки виродженого гіпергеометричного рівняння [15]:

$$R^{(1)}_\nu(x)\equiv x^\nu e^{-x}\Phi(-\alpha+\nu+1,2\nu+2,2x), \tag{13}$$

$$R^{(2)}_\nu(x)\equiv x^\nu e^{-x}\Psi(-\alpha+\nu+1,2\nu+2,2x), \tag{14}$$

Викладені щойно міркування наводять на думку подати реґулярні $\widetilde{\Pi}^{(1,\pm)}_{m\ell}(x_\pm)$ і нереґулярні $\widetilde{\Pi}^{(2,\pm)}_{m\ell}(x_\pm)$ розв'язки кожного з рівнянь (12) у вигляді таких нескінченних сум:

$$\begin{aligned}\widetilde{\Pi}^{(1,\pm)}_{m\ell}(x_\pm)&\equiv\widetilde{\Pi}^{(1,\pm)}_{m\ell}(\alpha,A_{m\ell},p;x_\pm)\\&=\sum_{s=0}^{\infty}h^{(\pm)}_s(p\,|\alpha,A_{m\ell})\,R^{(1)}_{s+\nu}(x_\pm),\end{aligned} \tag{15}$$

$$\begin{aligned}\widetilde{\Pi}^{(2,\pm)}_{m\ell}(x_\pm)&\equiv\widetilde{\Pi}^{(2,\pm)}_{m\ell}(\alpha,A_{m\ell},p;x_\pm)\\&=\sum_{s=0}^{\infty}\tilde{h}^{(\pm)}_s(p\,|\alpha,A_{m\ell})\,R^{(2)}_{s+\nu}(x_\pm),\end{aligned} \tag{16}$$

де коефіцієнти розкладів $h_s^{(\pm)}$ та $\tilde{h}_s^{(\pm)}$ підлягають визначенню. Підставивши ці розклади у відповідні їм рівняння (12) та скориставшись рекурентними співвідношеннями (ДІ.1), (ДІ.2) (див., Додаток І) для базисних функцій $R_s^{(1)}(x)$ і $R_s^{(2)}(x)$, дістанемо дві нескінченні тричленні системи лінійних рівнянь для коефіцієнтів $h_s^{(\pm)} \equiv h_s^{(\pm)}\left(p|\,\alpha, A_{m\ell}\right)$, $\tilde{h}_s^{(\pm)} \equiv \tilde{h}_s^{(\pm)}\left(p|\,\alpha, A_{m\ell}\right)$:

$$\pm p\alpha_s h_{s-1}^{(\pm)} + (\beta_s - A_{m\ell})h_s^{(\pm)} \mp p\gamma_s h_{s+1}^{(\pm)} = 0, \quad s = 0,1,2..., \quad h_{-1}^{(\pm)} = 0, \tag{17}$$

$$\mp p\tilde{\alpha}_s \tilde{h}_{s-1}^{(\pm)} + (\tilde{\beta}_s - A_{m\ell})\tilde{h}_s^{(\pm)} \pm p\tilde{\gamma}_s \tilde{h}_{s+1}^{(\pm)} = 0, \quad s = 0,1,2..., \quad \tilde{h}_{-1}^{(\pm)} = 0. \tag{18}$$

Для скорочення форми запису тут уведено позначення

$$\alpha_s = \frac{2\left((s+\nu)^2 - \alpha^2\right)(s+\nu+m)}{(s+\nu)(2s+2\nu-1)(2s+2\nu+1)},$$

$$\beta_s = \tilde{\beta}_s = (s+\nu)(s+\nu+1),$$

$$\gamma_s = 2(s+\nu+1)(s+\nu+1-m), \tag{19}$$

$$\tilde{\alpha}_s = \frac{4(s+\nu-\alpha)(s+\nu+m)}{2s+2\nu-1},$$

$$\tilde{\gamma}_s = \frac{(s+\nu+\alpha+1)(s+\nu-m+1)}{2s+2\nu+3}. \tag{20}$$

Рекурентні системи (17) ((18)) визначають коефіцієнти $h_s^{(\pm)}$ $(\tilde{h}_s^{(\pm)})$ з точністю до довільних множників, які фіксуємо умовами

$$\sum_{s=0}^{\infty} h_s^{(\pm)} \frac{\Gamma(2s+2\nu+2)}{2^{s+\nu}\Gamma(s+\nu+1-\alpha)} = 1,$$

$$\sum_{s=0}^{\infty} 2^{-s-\nu}\tilde{h}_s^{(\pm)} = 1. \tag{21}$$

Одержані рекурентні співвідношення (17), (18) не дають змоги виписати явні вирази для коефіцієнтів $h_s^{(\pm)}$ та $\tilde{h}_s^{(\pm)}$. Однак процедура їх обчислення значно спрощується завдяки тісному зв'язку між тричленними рекурентними системами і добре розробленим апаратом ланцюгових (або неперервних) дробів. Ця обставина значно полегшує створення ефективних алґоритмів обчислення реґулярних і нереґулярних МСФ $\widetilde{\Pi}_{m\ell}^{(1,\pm)}(x_\pm)$, $\widetilde{\Pi}_{m\ell}^{(2,\pm)}(x_\pm)$. Деталі практичної реалізації таких алґоритмів на ЕОМ будуть подані в окремій публікації, а тут лише зауважимо, що запропоновані два типи розкладів (15) і (16), не будучи асимптотичними в повному розумінні цього слова, мають ліпшу збіжність при малих p.

Наведені розклади (15), (16) потрібно розуміти як ряди Фур'є за повними системами функцій $R_{s+\nu}^{(1)}(x_\pm)$ і $R_{s+\nu}^{(2)}(x_\pm)$ відповідно. При цьому коефіцієнти $h_s^{(\pm)}$ і $\tilde{h}_s^{(\pm)}$ є коефіцієнтами Фур'є функцій $\widetilde{\Pi}_{m\ell}^{(1,\pm)}(x_\pm)$, $\widetilde{\Pi}_{m\ell}^{(2,\pm)}(x_\pm)$, і збіжність розуміється в сенсі рівномірної збіжности рядів Фур'є.

Обчислимо тепер значення вронскіяна $W\left[\Pi_{m\ell}^{(1)}(p,\xi), \Pi_{m\ell}^{(2)}(p,\xi)\right]$. Використовуючи відомі асимптотичні вирази для вироджених гіпергеометричних функцій при великих значеннях арґументу [15]

$$\Phi(a,b,x) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} e^x x^{a-b}\left[1 + O\left(|x|^{-1}\right)\right];$$

$$\Psi(a,b,x) = x^{-a}\left[1 + O\left(|x|^{-1}\right)\right], \tag{22}$$

і приймаючи до уваги умови “нормування” (21) для коефіцієнтів $h_s^{(\pm)}$ і $\tilde{h}_s^{(\pm)}$, неважко встановити, що

$$2p(\xi^2 - 1)W\left[\Pi_{m\ell}^{(1)}(p,\xi), \Pi_{m\ell}^{(2)}(p,\xi)\right] = -1. \tag{23}$$

Вираз (10) з урахуванням значення вронскіяна з (23) можна подати тепер у вигляді

$$G_{m\ell}(\xi,\xi';E) = \frac{8Z}{\alpha}\left(\frac{x_\mp x'_\mp}{x_\pm x'_\pm}\right)^{m/2}$$

$$\times \widetilde{\Pi}_{m\ell}^{(1,\pm)}(x_{\pm<})\,\widetilde{\Pi}_{m\ell}^{(2,\pm)}(x_{\pm>}), \tag{24}$$

де функції $\widetilde{\Pi}_{m\ell}^{(1,\pm)}(x_{\pm<})$ і $\widetilde{\Pi}_{m\ell}^{(2,\pm)}(x_{\pm>})$, як і раніше, визначаємо формулами (15), (16).

III. ГРАНИЧНІ ЗНАЧЕННЯ ТА АСИМПТОТИЧНІ РОЗКЛАДИ ДВОЦЕНТРОВОЇ ФУНКЦІЇ ҐРІНА ПРИ МАЛИХ МІЖЦЕНТРОВИХ ВІДСТАНЯХ

Видається цікавим розглянути граничні вирази з отриманих строгих формул (6), (24) при $R \to 0$ і порівняти їх з відомими результатами для одноцентрової функції Ґріна [11]. Із формул (5) випливає, що при $R \to 0$ та скінченному r витягнуті сфероїдальні координати переходять у сферичні r, θ і φ: $\xi \to 2r/R$, $\eta \to \cos\theta$. Якщо в рівнянні для сплюснутих кутових сфероїдальних функцій $S_{m\ell}(p,\eta)$ виконати заміну змінної $\eta \to \cos\theta$ і відкинути члени, що перетворюються в нуль при $R \to 0$, то воно перейде в рівняння для приєднаних поліномів Лежандра $P_\ell^m(\cos\theta)$. Це означає, що кутова частина розв'язків рівняння Шредингера з МПС (4) переходить у цій границі в кутову частину одноцентрової кулонівської задачі у сферичних координатах. Отже, справедливі граничні співвідношення

$$\bar{S}_{m\ell}(p,\eta)\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \underset{R\to 0}{\longrightarrow} \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}}P_\ell^m(\cos\theta)e^{im\varphi} \equiv Y_{m\ell}(\theta,\varphi)\,;$$
$$\lambda_{m\ell}(p) \underset{R\to 0}{\longrightarrow} \ell(\ell+1). \tag{25}$$

Підставляючи це значення $\lambda_{m\ell}$ в рівняння (8), виконуючи в ньому заміну змінної $\xi \to 2r/R$ і залишаючи лише головні за R члени, отримаємо рівняння для радіальної частини функції Ґріна атомного потенціялу Саймонса [11].

Дослідімо тепер граничні переходи в рекурентних співвідношеннях (17), (18) та в розкладах (15), (16) для радіяльних функцій $\widetilde{\Pi}_{m\ell}^{(i,\pm)}(x_\pm)$. У границі $R \to 0$ тричленні рекурентні співвідношення (17) і (18) переходять у такі одночленні:

$$[(s+\nu)(s+\nu+1)-\ell(\ell+1)-B_{m\ell}(E,0)]h_s^{(\pm)}$$
$$=[(s+\nu)(s+\nu+1)-\ell(\ell+1)-B_{m\ell}(E,0)]\tilde{h}_s^{(\pm)}=0.$$

Звідси випливає, що при $R \to 0$ в кожній сумі (21) відмінний від нуля лише один член з $s=0$, так що

$$h_s^{(\pm)} \underset{R\to 0}{\longrightarrow} \frac{2^{\nu+s}\Gamma(\nu+s+1-\alpha)}{\Gamma(2\nu+2s+2)}\delta_{s0},$$
$$\tilde{h}_s^{(\pm)} \underset{R\to 0}{\longrightarrow} 2^{\nu+s}\delta_{s0}. \tag{26}$$

Ці формули разом з формулами (13)–(16) і (25) показують, що в границі $R \to 0$ реґулярні $\widetilde{\Pi}_{m\ell}^{(1,\pm)}(x_\pm)$ та нереґулярні $\widetilde{\Pi}_{m\ell}^{(2,\pm)}(x_\pm)$ розв'язки рівнянь (12) ведуть себе так:

$$\widetilde{\Pi}_{m\ell}^{(1,\pm)}(p(\xi\pm1)) \underset{R\to 0}{\longrightarrow} \frac{\Gamma(\nu+1-\alpha)}{\Gamma(2\nu+2)}\exp\left(-\frac{2Zr}{\alpha}\right)\left(\frac{4Zr}{\alpha}\right)^\nu \Phi\left(\nu+1-\alpha,2\nu+2,\frac{4Zr}{\alpha}\right), \tag{27}$$

$$\widetilde{\Pi}_{m\ell}^{(2,\pm)}(p(\xi\pm1)) \underset{R\to 0}{\longrightarrow} \exp\left(-\frac{2Zr}{\alpha}\right)\left(\frac{4Zr}{\alpha}\right)^\nu \Psi\left(\nu+1-\alpha,2\nu+2,\frac{4Zr}{\alpha}\right). \tag{28}$$

Нарешті, користуючись знайденими формулами (25)–(28), легко пересвідчитись, що при $R \to 0$ функція Ґріна МПС (6), (24), як і слід було очікувати, переходить у функцію Ґріна атомного потенціялу Саймонса [10,11]:

$$G_E(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_{\ell,m} g_\ell(r,r';E)\,Y_{m\ell}(\theta,\varphi)\,Y_{m\ell}^*(\theta',\varphi');$$
$$g_\ell(r,r';E) = \frac{8Z}{\alpha}\frac{\Gamma(\nu+1-\alpha)}{\Gamma(2\nu+2)}\left(\frac{4Zr_<}{\alpha}\right)^\nu\left(\frac{4Zr_>}{\alpha}\right)^\nu \exp\left[-\frac{2Z}{\alpha}(r_<+r_>)\right]$$
$$\times\,\Phi\left(\nu+1-\alpha,2\nu+2,\frac{4Zr_<}{\alpha}\right)\Psi\left(\nu+1-\alpha,2\nu+2,\frac{4Zr_>}{\alpha}\right), \tag{29}$$

де тепер $\nu = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + B_\ell\left(E, 0\right) + 4\ell\left(\ell+1\right)}$.

У багатьох фізичних задачах, приклади яких розглянуто в монографії [1], необхідно знати асимптотику функції Ґріна $G_E\left(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R\right)$ при малих міжцентрових відстанях. Для цього потрібно побудувати асимптотичні розклади функцій $S_{m\ell}(p, \eta)$, $\widetilde{\Pi}^{(1,\pm)}_{m\ell}(x_\pm)$ та $\widetilde{\Pi}^{(2,\pm)}_{m\ell}(x_\pm)$ за малим параметром p при фіксованих квантових числах ℓ і m. Для відшукання таких розкладів скористаймося асимптотичним методом, запропонованим у праці [29].

Почнімо зі сплюснутої кутової сфероїдальної функції $S_{m\ell}(p, \eta)$. Перепишімо розклад (7) у дещо іншому вигляді

$$\bar{S}_{m\ell}\left(p, \eta\right) = N^{-1}_{m\ell}\left(p\right) \sum_{n=\mathrm{Ent}[(m-\ell)/2]}^{\infty} d^{m\ell}_{2n+\delta} P^m_{\ell+2n+\delta}(\eta); \quad (30)$$

$$\delta = \begin{cases} 0 & \text{якщо} \quad \ell - m = 2k, \\ 1 & \text{якщо} \quad \ell - m = 2k+1, \quad k = 0, 1, 2, \ldots \end{cases}$$

Тут і далі $\mathrm{Ent}\left[\rho\right]$ — ціла частина дійсного числа ρ. Коефіцієнти розкладу $d^{m\ell}_{2n+\delta}$ задовольняють тричленні рекурентні співвідношення [1]:

$$\begin{aligned} &p^2 B_{2n+\delta} B_{2n+1+\delta} d^{m\ell}_{2n+2+\delta} \\ &+ [\lambda^{(\eta)}_\delta - \left(\ell + 2n + \delta\right)\left(\ell + 2n + 1 + \delta\right) - p^2 \\ &+ p^2\left(B_{2n-1+\delta} E_{2n+\delta} + B_{2n+\delta} E_{2n+1+\delta}\right)] \\ &\times d^{m\ell}_{2n+\delta} + p^2 E_{2n+\delta} E_{2n-1+\delta} d^{m\ell}_{2n-2+\delta} = 0, \end{aligned} \quad (31)$$

де

$$B_k = \frac{\ell + k + m + 1}{2\ell + 2k + 3},$$

$$E_k = \frac{\ell + k - m}{2\ell + 2k - 1},$$

$$d^{m\ell}_{m-\ell-2+\delta} = 0. \quad (32)$$

Шукатимемо константу відокремлення $\lambda^{(\eta)}_\delta$ і коефіцієнти розкладу $d^{m\ell}_{2n+\delta}$ у вигляді асимптотичних рядів за степенями малого параметра p^2:

$$d^{m\ell}_{2n+\delta} = p^{|2n|} \sum_{j=0}^{\infty} \left[d^{m\ell}_{2n+\delta}\right]_{2j} p^{2j}, \quad d_\delta = 1, \quad (33)$$

$$\lambda^{(\eta)}_\delta = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\lambda_\delta\right]_{2j} p^{2j}. \quad (34)$$

Підставляючи ці розклади послідовно в кожне рівняння системи (31), починаючи з $n = 0$, і прирівнюючи до нуля коефіцієнти при однакових степенях p^2, отримуємо рекурентні співвідношення для визначення коефіцієнтів розкладів $\left[d^{m\ell}_{2n+\delta}\right]_{2j}$ і $\left[\lambda_\delta\right]_{2j}$. Ланцюжок рівнянь, що відповідає $n = 0$, дає змогу виразити величини $\left[\lambda_\delta\right]_{2j}$ через коефіцієнти $\left[d^{m\ell}_{\pm 2+\delta}\right]_{2j-4}$:

$$\begin{aligned} \left[\lambda_\delta\right]_{2j} &= -B_\delta B_{1+\delta} \left[d_{2+\delta}\right]_{2j-4} \\ &- E_\delta E_{-1+\delta} \left[d_{-2+\delta}\right]_{2j-4}. \end{aligned} \quad (35)$$

Коефіцієнти $\left[d^{m\ell}_{2n+\delta}\right]_{2j}$, $j \geq 0$ визначаємо послідовно з рекурентних систем рівнянь, що відповідають $n = 1, 2, \ldots$. Перші шість коефіцієнтів розкладу (34) мають вигляд:

$$\left[\lambda_\delta\right]_0 = \left(\ell + \delta\right)\left(\ell + \delta + 1\right), \quad (36)$$

$$\left[\lambda_\delta\right]_2 = 1 - \left(B_{-1+\delta} E_\delta + B_\delta E_{1+\delta}\right), \quad (37)$$

$$\left[\lambda_\delta\right]_4 = \frac{E_\delta E_{-1+\delta} B_{-1+\delta} B_{-2+\delta}}{2\left(2\ell + 2\delta - 1\right)} - \frac{B_\delta B_{1+\delta} E_{1+\delta} E_{2+\delta}}{2\left(2\ell + 2\delta + 3\right)}, \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \left[\lambda_\delta\right]_6 &= \frac{E_{1+\delta} E_{2+\delta} B_\delta B_{1+\delta}}{4\left(2\ell + 2\delta + 3\right)^2} \left[B_\delta E_{1+\delta} + B_{-1+\delta} E_\delta - B_{1+\delta} E_{2+\delta} - B_{2+\delta} E_{3+\delta}\right] \\ &+ \frac{E_\delta E_{-1+\delta} B_{-2+\delta} B_{-1+\delta}}{4\left(2\ell + 2\delta - 1\right)^2} \left[B_\delta E_{1+\delta} + B_{-1+\delta} E_\delta - B_{-3+\delta} E_{-2+\delta} - B_{-2+\delta} E_{-1+\delta}\right], \end{aligned} \quad (39)$$

$$\left[\lambda_\delta\right]_8 = \frac{E_{1+\delta} E_{2+\delta} B_\delta B_{1+\delta}}{8\left(2\ell + 2\delta + 3\right)^2} \left[\frac{-\left(B_{1+\delta} E_{2+\delta} + B_{2+\delta} E_{3+\delta} - B_{-1+\delta} E_\delta - B_\delta E_{1+\delta}\right)^2}{2\ell + 2\delta + 3}\right.$$

$$+\frac{B_\delta B_{1+\delta} E_{1+\delta} E_{2+\delta}}{2\ell+2\delta+3} - \frac{B_{2+\delta} B_{3+\delta} E_{3+\delta} E_{4+\delta}}{2\,(2\ell+2\delta+5)}\Bigg] + \frac{E_\delta E_{-1+\delta} B_{-1+\delta} B_{-2+\delta}}{8\,(2\ell+2\delta-1)^2}$$

$$\times\left[\frac{(E_{-1+\delta}B_{-2+\delta}+E_{-2+\delta}B_{-3+\delta}-B_{-1+\delta}E_\delta-B_\delta E_{1+\delta})^2 - E_\delta E_{-1+\delta}B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}}{2\ell+2\delta-1}\right.$$

$$\left. + \frac{E_{-2+\delta}E_{-3+\delta}B_{-3+\delta}B_{-4+\delta}}{2\,(2\ell+2\delta-3)}\right] + \frac{B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}B_\delta B_{1+\delta}E_{-1+\delta}E_\delta E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{2\,(2\ell+2\delta-1)^2\,(2\ell+2\delta+3)^2}, \qquad (40)$$

$$[\lambda_\delta]_{10} = -B_\delta B_{1+\delta}\,[d_{2+\delta}]_6 - E_\delta E_{-1+\delta}\,[d_{-2+\delta}]_6\,. \qquad (41)$$

З метою економії місця останній коефіцієнт записаний у термінах величин $[d_{\pm 2+\delta}]_6$. Остаточні вирази для коефіцієнтів степеневих розкладів (33) при $n=-2,-1,0,1,2$ наведено в Додатку II.

Перейдімо тепер до розгляду асимптотичної поведінки реґулярних і нереґулярних радіяльних МСФ $\widetilde{\Pi}^{(1,\pm)}_{m\ell}(x_\pm)$, $\widetilde{\Pi}^{(2,\pm)}_{m\ell}(x_\pm)$ при малих значеннях параметра p. Для цього скористаймося їх розкладами (15) і (16) за розв'язками виродженого гіпергеометричного рівняння. Замінімо емпіричний параметр $B_{m\ell}(E,R)$ інтерполяційним многочленом

$$B_{m\ell}(E,R) = \sum_{j=0}^{n'} B^{(2j)}_{m\ell} p^{2j}, \quad B^{(0)}_{m\ell} = B_{m\ell}(E,0) \qquad (42)$$

(у цій формулі значення верхнього індексу підсумовування збігається з числом вузлів інтерполяції, яке вважається фіксованим). За аналогією з (33), шукатимемо коефіцієнти розкладів (15), (16) у вигляді степеневих рядів:

$$h^{(\pm)}_s = p^{|s|}\sum_{j=0}^{\infty}\left[h^{(\pm)}_s\right]_{2j} p^{2j},$$

$$\tilde{h}^{(\pm)}_s = p^{|s|}\sum_{j=0}^{\infty}\left[\tilde{h}^{(\pm)}_s\right]_{2j} p^{2j}. \qquad (43)$$

Коефіцієнти цих рядів знаходимо послідовно з рекурентних рівнянь (17), (18) після підстановки в них розкладів (42), (34) для $B_{m\ell}(E,R)$ та власних значень $\lambda_{m\ell}(p^2)$ задачі Штурма–Ліувілля, що визначає сплюснуті кутові сфероїдальні функції $\bar{S}_{m\ell}(p,\eta)$. Явні вирази величин $\left[h^{(\pm)}_s\right]_{2j}$, $\left[\tilde{h}^{(\pm)}_s\right]_{2j}$ доволі громіздкі, і ми не будемо їх тут наводити.

IV. АСИМПТОТИЧНІ ЗОБРАЖЕННЯ ХВИЛЬОВИХ ФУНКЦІЙ І ФУНКЦІЇ ҐРІНА МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОТЕНЦІЯЛУ САЙМОНСА

Отриманий вираз (6), (24) для функції Ґріна МПС (4) незручний тим, що має вельми складну аналітичну структуру і навряд чи придатний для повністю аналітичних розрахунків. Тому природним є бажання по змозі спростити його хоча б у деяких граничних випадках. Інакше кажучи, наша найближча задача полягає в пошуку простіших ("робочих") зображень функції $G_E(\mathbf{r},\mathbf{r}';R)$. Такі зображення $G_E(\mathbf{r},\mathbf{r}';R)$ виявляються корисними при розв'язанні багатьох задач атомно-молекулярної фізики і передусім при розрахунках за теорією збурень багатофотонних процесів на двоатомних молекулах [5,6] та при дослідженнях елементарних атомно-молекулярних процесів зіткнення [16]. Ці задачі мають специфічну особливість, яка значно спрощує обчислення і пов'язана з тим, що основний внесок у дипольні матричні елементи електромагнетних переходів дають ділянки великих віддалей від кістяка молекули. Остання обставина відкриває можливості для радикального спрощення рівняння (9) і водночас виправдовує побудовані нижче асимптотичні зображення для радіяльної функції Ґріна $G_{m\ell}(\xi,\xi';E)$. Її зазвичай приймають і як інтуїтивне обґрунтування вихідних припущень у методі квантового дефекту [5] та наближенні модельного потенціялу [6].

Керуючись цими міркуваннями, розкладемо другий операторний доданок $pQ_\pm(x_\pm)$ у рівнянні (12) у ряд за степенями відношення $R/x_\pm$, яке, за припущенням, мале при $x_\pm \gg R$. Нехтуючи членами порядку $O(R/x_\pm)$ і вище, приходимо до рівняння $T_\mu R(x_\pm)=0$, двома лінійно незалежними розв'язками якого є функції $R^{(1)}_\mu(x_\pm)$ і $R^{(2)}_\mu(x_\pm)$; величину $\mu=\mu_{m\ell}(E,R)$ визначаємо зі співвідношення $\mu(\mu+1)=A_{m\ell}(p^2)$. Діючи далі стандартно [9], для розв'язку $G_{m\ell}(\xi,\xi';E)$ рівняння (8) отримаємо в результаті нескладних обчислень таке асимптотичне (при великих $x_\pm, x'_\pm \gg R$) зображення в термінах вироджених гіпергеометричних функцій:

$$G_{m\ell}(\xi,\xi';E) = \frac{8Z}{\alpha}\left(\frac{x_\mp x'_\mp}{x_\pm x'_\pm}\right)^{m/2} g_{m\ell}(x_\pm,x'_\pm;E)\,, \qquad (44)$$

$$g_{m\ell}(x_\pm,x'_\pm;E) = \frac{\Gamma(\mu+1-\alpha)}{\Gamma(2\mu+2)}\,(4x_\pm x'_\pm)^\mu$$

$$\times \exp\left(-x_\pm + x'_\pm\right) \Phi(\mu + 1 - \alpha, 2\mu + 2, 2x_{\pm<})$$
$$\times \Psi(\mu + 1 - \alpha, 2\mu + 2, 2x_{\pm>}), \qquad (45)$$

де $x_{\pm<} = \min(x_\pm, x'_\pm)$, $x_{\pm>} = \max(x_\pm, x'_\pm)$. Враховуючи зв'язок вироджених гіпергеометричних функцій Φ, Ψ з функціями Віттекера M, W [15], праву частину (45) можна записати також у вигляді

$$g_{m\ell}\left(x_\pm, x'_\pm; E\right) = \frac{1}{4x_\pm x'_\pm} \frac{\Gamma\left(\mu + 1 - \alpha\right)}{\Gamma\left(2\mu + 2\right)}$$
$$\times M_{\alpha,\mu+\frac{1}{2}}(2x_{\pm<}) W_{\alpha,\mu+\frac{1}{2}}(2x_{\pm>}). \qquad (46)$$

Обидві наведені форми запису $G_{m\ell}\left(\xi, \xi'; E\right)$ незручні для аналітичних розрахунків тим, що містять несиметричний за арґументами $x_\pm$ і $x'_\pm$ множник $g_{m\ell}(x_\pm, x'_\pm; E)$ ((45) і (46)). На прикладі кулонівської функції Ґріна Гостлер [2] показав, що симетрія за змінними $x_\pm$ і $x'_\pm$ відновлюється в явному вигляді, якщо для добутку функцій Віттекера скористатися інтеґральним зображенням, яке знайшов Бухгольц [17]:

$$\frac{\Gamma\left(\mu + 1 - \alpha\right)}{\Gamma\left(2\mu + 2\right)} M_{\alpha,\mu+1/2}\left(at\right) W_{\alpha,\mu+1/2}\left(bt\right)$$
$$= t\sqrt{ab} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{t}{2}\left(a + b\right)\cosh u\right]$$
$$\times \left(\coth\frac{u}{2}\right)^{2\alpha} I_{2\mu+1}\left(t\sqrt{ab}\sinh u\right) du, \qquad (47)$$

де $I_{2\mu+1}$ — модифікована функція Бесселя від уявного арґументу. Інтеґрал у (47) існує за умови $\mathrm{Re}(\mu + 1 - \alpha) > 0$; якщо ця умова не виконується, то слід розглядати інтеґрал за контуром у комплексній площині, що оточує точку $u = 0$. З двох останніх формул випливає вдале симетричне (щодо $x_\pm$ і $x'_\pm$) зображення $g_{m\ell}(x_\pm, x'_\pm; E)$ в інтеґральній формі:

$$g_{m\ell}\left(x_\pm, x'_\pm; E\right) = \frac{1}{2\sqrt{x_\pm x'_\pm}}$$
$$\times \int_0^\infty \exp\left[-\left(x_\pm + x'_\pm\right)\cosh u\right] \left(\coth\frac{u}{2}\right)^{2\alpha}$$
$$\times I_{2\mu+1}\left(2\sqrt{x_\pm x'_\pm}\sinh u\right) du. \qquad (48)$$

Дещо інший клас зображень для радіяльної функції Ґріна $G_{m\ell}\left(\xi, \xi'; E\right)$ можна отримати, якщо врахувати, що модифікована функція Бесселя $I_{2\mu+1}$ під знаком інтеґрала в (48) є білінійною ґенеруючою функцією для поліномів Лаґерра $L_n^{2\mu+1}$ (так звана формула Гілле–Гарді [15]):

$$I_{2\mu+1}\left(\frac{2\sqrt{xyz}}{1 - z}\right) = (1 - z)(xyz)^{\mu+1/2} \exp\left(\frac{z(x + y)}{1 + z}\right)$$
$$\times \sum_{n=0}^\infty \frac{n! z^n}{\Gamma\left(n + 2 + 2\mu\right)} L_n^{2\mu+1}(x) L_n^{2\mu+1}(y). \qquad (49)$$

Підставляючи (49) в (48), отримуємо після інтеґрування за u вираз для $g_{m\ell}(x_\pm, x'_\pm; E)$ у вигляді симетричного (щодо змінних $x_\pm$ і $x'_\pm$) ряду за поліномами Лаґерра:

$$g_{m\ell}\left(x_\pm, x'_\pm; E\right) = \sum_{n=0}^\infty \frac{S_n(2x_\pm) S_n(2x'_\pm)}{1 + n + \mu - \alpha}, \qquad (50)$$

$$S_n(2x_\pm) = \sqrt{\frac{n!}{\Gamma(n + 2 + 2\mu)}} (2x_\pm)^\mu e^{-x_\pm} L_n^{2\mu+1}(2x_\pm); \qquad (51)$$

тут припускаємо, що $E < 0$. При $\mathrm{Re}\alpha > 0$, $x_+ > 2p$ і $x_- > 0$ ряд (50) абсолютно збігається як $n^{-3/2}$. Отримане зображення (44),(50) радіяльної функції Ґріна робить явною її полюсну структуру як функції енерґетичного параметра α.

Неважко помітити, що означений формулами (6), (44) і (50) розклад є спектральним розкладом двоцентрової функції Ґріна $G_E\left(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R\right)$ за так званими штурмівськими функціями $S_n(2x_\pm)$. Порівняно зі стандартним спектральним розкладом перевага штурмівського ряду (50) полягає в тому, що він не містить континууму, а кожний з його членів має правильну асимптотику на нескінченності, яка забезпечує швидку збіжність ряду.

Принципова можливість застосування методу штурмівських розкладів для розрахунку двоцентрових систем була встановлена у праці [18]. Узагальнена задача на власні значення $\alpha = 2Z/\sqrt{-2E}$, яка зв'язана з радіяльним рівнянням (9) при фіксованому значенні сталої відокремлення $\lambda_{m\ell}$, має чисто дискретний спектр, а відповідна система власних функцій є повною. Для n-го власного значення $\alpha_{nm\ell}$ в асимптотичній ділянці великих значень n справедлива квазікласична оцінка

$$\alpha_{nm\ell} = n + \mu_{m\ell} + 1 + p^2 O\left(\frac{1}{n}\right),$$
$$n \gg 1, \quad \mu_{m\ell}(\mu_{m\ell} + 1) = A_{m\ell} \qquad (52)$$

(тут n пробігає натуральний ряд чисел), яку можна отримати за допомогою методу еталонних рівнянь [1,18]. У границі $p \to 0$ це співвідношення стає точним.

Проведений розгляд показує, що при великих квантових числах n власні значення $\alpha_{nm\ell}$ рівняння (9) стають еквідистантними, а всі штурмівські власні функції $S_n(2x_\pm)$ мають однакову асимптотику на нескінченності.

Полюси виразу (50) в комплексній площині змінної

α визначають енерґетичні рівні $E_{nm\ell}(R)$ в МПС (4) як функції між'ядерної відстані R. Лишки функції Ґріна $G_E(\mathbf{r},\mathbf{r}';R)$ у полюсах $E = E_{nm\ell}(R)$ дають добуток нормованих власних функцій дискретного спектра $\Psi_{nm\ell}(\mathbf{r};R)\,\Psi^*_{nm\ell}(\mathbf{r}';R)$; для функції $\Psi_{nm\ell}(\mathbf{r};R)$ остаточно отримаємо

$$\Psi_{nm\ell}(\mathbf{r};R) = \frac{2(2Z)^{3/2}}{\alpha^2_{nm\ell}}\left(\frac{x_\mp}{x_\pm}\right)^{m/2} \times S_n(2x_\pm)\,\bar{S}_{m\ell}(p,\eta)\,\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \tag{53}$$

або в еквівалентній формі

$$\Psi_{nm\ell}(\mathbf{r};R) = \left(\frac{x_\mp}{x_\pm}\right)^{m/2} R_{\alpha_{nm\ell}\mu_{nm\ell}}(x_\pm) \times\bar{S}_{m\ell}(p,\eta)\,\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \tag{54}$$

$$R_{\alpha\mu}(x_\pm) = \frac{2\,(2Z)^{3/2}}{\alpha^2\Gamma(2\mu+2)}\left[\frac{\Gamma(\alpha+\mu+1)}{\Gamma(\alpha-\mu)}\right]^{1/2}(2x_\pm)^\mu \times e^{-x_\pm}\Phi(-\alpha+\mu+1,2\mu+2,2x_\pm). \tag{55}$$

Параметр $\mu = \mu_{m\ell}(E)$ є повільно змінною функцією енерґії і, за аналогією з квантовим дефектом [5], визначається зі співвідношення

$$\mu_{m\ell}(E_{nm\ell}) = Z\left[-\frac{1}{2}E_{nm\ell}(R)\right]^{-1/2} - n - 1, \quad n = 0,1,2,\ldots, \tag{56}$$

де $E_{nm\ell}(R)$ — дискретний енерґетичний спектр двоатомної системи, який у багатьох випадках відомий з експерименту або розрахований чисельно [1,4,7]. Методом, запропонованим у праці [29], можна показати, що в наближенні об'єднаного атома ($R \ll 1$) функція $\mu = \mu_{m\ell}(\alpha_{nm\ell},p)$ зображається як асимптотичний ряд за степенями p:

$$\mu_{m\ell}(p,\alpha_{nm\ell}) = \ell + 2p^2\frac{\alpha^2_{nm\ell}\left[\ell(\ell+1)-3m^2\right]}{(2\ell+1)\,\ell(\ell+1)(2\ell-1)(2\ell+3)} + O\left(p^4\right). \tag{57}$$

Незважаючи на те, що вище було одержано декілька різних за функціональним виглядом асимптотичних формул для $G_{m\ell}(\xi,\xi;E)$, важко надати перевагу якійсь із них, оскільки при розв'язанні конкретних задач із використанням техніки функцій Ґріна вдалий вибір зображення для $G_{m\ell}(\xi,\xi;E)$ відіграє суттєву, а іноді й вирішальну роль в отриманні остаточного результату в аналітичному вигляді. Власне тому ми зараз, не звертаючись до знайдених у розділі 2 точних розв'язків, одержимо ще кілька доволі простих асимптотичних зображень функції $G_{m\ell}(\xi,\xi;E)$ для ділянки координат $\xi,\xi' >> \sqrt{(\alpha/2Z)^2+1}$. З цією метою повернімося до вихідного рівняння (8) і зведімо його до стандартної форми, яка не містить перших похідних і тим самим є зручнішою при формулюванні різних наближень. Для цього перейдімо в рівнянні (8) до нових незалежних змінних x, x' та до нової шуканої функції $G_{m\ell}(x,x';E)$ за формулами

$$G_{m\ell}(\xi,\xi';E) = \frac{8Z}{\alpha}\frac{G_{m\ell}(x,x';E)}{xx'\left[\left(1+4p^2/x^2\right)\left(1+4p^2/x'^2\right)\right]^{1/4}}, \quad x = 2p\sqrt{\xi^2-1}, \quad x' = 2p\sqrt{\xi'^2-1}, \quad 0 \le x,x' < \infty. \tag{58}$$

Підстановка цього виразу в рівняння (8) дає неоднорідне рівняння для невідомої функції $G_{m\ell}(x,x';E)$:

$$\left\{\frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{4} + \frac{\alpha}{\sqrt{x^2+4p^2}} - \frac{\tilde{\mu}(\tilde{\mu}+1)}{x^2+4p^2} - \frac{p^2(4m^2-1)}{x^2(x^2+4p^2)} - \frac{3p^2}{(x^2+4p^2)^2}\right\} \times \mathsf{G}_{m\ell}(\mathsf{x},\mathsf{x}';\mathsf{E}) = \delta(\mathsf{x}-\mathsf{x}'). \tag{59}$$

Це точне рівняння для функції Ґріна $G_{m\ell}(x, x'; E)$ навряд чи піддається точному аналітичному розв'язанню. З іншого боку, діючи, як і в рівнянні (12), його можна суттєво спростити в асимптотичній ділянці великих відстаней від кістяка квазімолекули. У цій ділянці відношення R/x є малим, і за ним можна вести розклад у степеневий ряд. Виконуючи цю стандартну процедуру в рівнянні (59) і обмежуючись урахуванням членів, що пропорційні першому та другому степеням R/x, приходимо до рівняння Віттекера з δ-подібною особливістю в правій частині. Розв'язуючи його стандартними методами [10] і використовуючи значення вронскіяна функцій Віттекера $M_{\alpha,\tilde{\mu}+\frac{1}{2}}(x)$ і $W_{\alpha,\tilde{\mu}+\frac{1}{2}}(x)$, одержуємо такий вираз для одновимірної функції Ґріна $G_{m\ell}(x, x'; E)$:

$$G_{m\ell}(x, x'; E) = \frac{\Gamma(-\alpha + \widetilde{\mu} + 1)}{\Gamma(2\widetilde{\mu} + 2)} \times M_{\alpha,\widetilde{\mu}+1/2}(x_<) W_{\alpha,\widetilde{\mu}+1/2}(x_>). \tag{60}$$

Діючи тепер за схемою, наведеною вище при виведенні формул (48) і (50), приходимо до зображення функції $G_{m\ell}(x, x'; E)$ в інтеґральній формі

$$G_{m\ell}(x, x'; E) = \sqrt{xx'} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{x + x'}{2}\cosh u\right] \times \left(\coth\frac{u}{2}\right)^{2\alpha} I_{2\widetilde{\mu}+1}\left(\sqrt{xx'}\sinh u\right) du \tag{61}$$

і у вигляді штурмівського розкладу за поліномами Лаґерра

$$G_{m\ell}(x, x'; E) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\widetilde{S}_n(x)\widetilde{S}_n(x')}{1 + n + \widetilde{\mu} - \alpha}, \tag{62}$$

$$\widetilde{S}_n(x) = \sqrt{\frac{n!}{\Gamma(n + 2 + 2\tilde{\mu})}} x^{\tilde{\mu}+1} e^{-x/2} L_n^{2\tilde{\mu}+1}(x). \tag{63}$$

Слід мати на увазі, що всі ці зображення придатні для застосувань лише при не надто малих значеннях арґументів (більших від міжцентрової відстані: $x, x' > R$) і мають таку ж точність, що й отримані вище асимптотичні формули (44)–(50).

Нормовані одноелектронні хвильові функції дискретного спектра МПС (4) визначаємо з лишків функції Ґріна $G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R)$ у відповідних полюсах:

$$\Psi_{nm\ell}(\mathbf{r}; R) = \frac{2(2Z)^{3/2}}{\alpha^2 x(1 + 4p^2/x^2)^{1/4}} \times \widetilde{S}_n(x) \bar{S}_{m\ell}(p, \eta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \tag{64}$$

$$\Psi_{nm\ell}(\mathbf{r}; R) = \frac{2(2Z)^{3/2}}{\alpha^2\sqrt{\Gamma(\alpha + \tilde{\mu} + 1)\Gamma(\alpha - \tilde{\mu})}} \times Q_{\alpha\tilde{\mu}}(p, x) \bar{S}_{m\ell}(p, \eta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \tag{65}$$

$$Q_{\alpha\tilde{\mu}}(p, x) = \frac{W_{\alpha,\tilde{\mu}+\frac{1}{2}}(x)}{x(1 + 4p^2/x^2)^{1/4}},$$

$$\alpha \equiv \alpha_{nm\ell} = \frac{2Z}{\sqrt{-2E_{nm\ell}(R)}},$$

$$\widetilde{\mu} \equiv \widetilde{\mu}_{m\ell}(E_{nm\ell}) = Z\left[-\frac{1}{2}E_{nm\ell}(R)\right]^{-1/2} - n - 1, \quad n = 0, 1, 2, ... \tag{66}$$

З одержаних вище асимптотичних формул видно, що в прийнятому наближенні хвильові функції та функція Ґріна модельного потенціялу (4) також можуть бути записані в достатньо простому вигляді з незначними ускладненнями порівняно з гостлерівським зображенням кулонівської функції Ґріна [2].

Очевидно, що сукупність хвильових функцій модельного потенціялу (4) не утворює ортогонального набору, оскільки кожна з них відповідає різним значенням $B_{m\ell}$ в потенціялі. Коли всі параметри $B_{m\ell}$ однакові ($B_{m\ell} = B_0$), нескінченна сума в (4) еквівалентна операторові множення на $B_0/2r_1r_2$. Хвильові функції в такому потенціялі утворюють повний ортогональний набір власних функцій. Для фіксованого значення $B_{m\ell} = B_0 > 0$ формули (6), (58) і (60) відтворюють у границі об'єднаного атома ($R \to 0$) відомий результат роботи [10] для функції Ґріна узагальненої задачі Кеплера [31] (фактично йдеться про молекулярний потенціял Кратцера).

Завершуючи цей розділ, відзначимо, що, на відміну від сферично-симетричних задач, енерґія E входить не тільки в радіяльне рівняння (8), але й у кутове для сплюснутих кутових сфероїдальних функцій. При цьому специфіка силового поля двоатомних систем враховується у використовуваному тут методі модельного потенціялу вибором сфероїдальної системи координат, нелокальним характером модельного потенціялу (4) за кутовими змінними η і φ (оператор $\hat{P}_{m\ell}$ в (4)) і залежністю радіяльної функції Ґріна $G_{m\ell}(\xi, \xi'; E)$ від між'ядерної відстані R через параметри $\lambda_{m\ell}(p^2)$ і $B_{m\ell}(E, R)$. Ще однією перевагою цього методу є те, що він без суттєвого збільшення обчислювальних труднощів дозволяє отримати принаймні якісно правильну картину одноелектронних термів для таких систем, для яких розрахунки за методом Гартрі–Фока поки що відсутні.

Незайвим буде відзначити, що в літературі також обговорювали спосіб розв'язування неоднорідних рівнянь теорії збурень, пов'язаний із застосуванням методу Тімана–Шварца (див., наприклад, [25–27]). Формально ці підходи еквівалентні, але метод функції

Ґріна має ту очевидну перевагу, що він відомий у різних розділах фізики, універсальний у своїх застосуваннях, а інтеґральні зображення (48), (61) і штурмівські розклади (50), (62) безпосередньо використовують добре розвинений математичний апарат вищих трансцендентних функцій.

Робота виконана за часткової фінансової підтримки міжнародної асоціяції INTAS (Ґрант 99-01326).

Додаток I

Подамо тут схему виведення рекурентних формул для базисних функцій $R_s^{(1,2)}(x)$:

$$R_s^{(i)}(x) = x\left(A^{(i)}R_{s-1}^{(i)}(x) + B^{(i)}R_s^{(i)}(x) + C^{(i)}R_{s+1}^{(i)}(x)\right), i = 1, 2, \quad (\text{ДІ}.1)$$

$$\frac{dR_s^{(i)}(x)}{dx} = K^{(i)}R_{s-1}^{(i)}(x) + L^{(i)}R_s^{(i)}(x) + M^{(i)}R_{s+1}^{(i)}(x), i = 1, 2. \quad (\text{ДІ}.2)$$

Щоб отримати коефіцієнти цих співвідношень, виходимо з інтеґральних зображень для базисних функцій $R_s^{(1)}(x)$ і $R_s^{(2)}(x)$ [15]:

$$R_s^{(1)}(x) = \frac{\Gamma(2s+2)\,x^s e^{-s}}{\Gamma(-\alpha+s+1)\,\Gamma(\alpha+s+1)}\int_0^1 e^{2xu}u^{-\alpha+s}(1-u)^{\alpha+s}du, \quad (\text{ДІ}.3)$$

$$R_s^{(2)}(x) = \frac{x^s e^{-x}}{\Gamma(-\alpha+s+1)}\int_0^\infty e^{-2xu}u^{-\alpha+s}(1+u)^{\alpha+s}du. \quad (\text{ДІ}.4)$$

Якщо замінити в (ДІ.1), (ДІ.2) функції $R_s^{(1)}(x)$, $R_s^{(2)}(x)$, $R_{s\pm1}^{(1)}(x)$ і $R_{s\pm1}^{(2)}(x)$ їхніми інтеґральними зображеннями (ДІ.3), (ДІ.4), то почленним інтеґруванням частинами можна зрівняти показники степеня x у кожному з доданків правої й лівої частин (ДІ.1), (ДІ.2). Об'єднуючи потім коефіцієнти при однакових підінтеґральних функціях і прирівнюючи їх до нуля, знаходимо

$$A^{(1)} = 1, \quad B^{(1)} = \frac{\alpha}{s(s+1)},$$

$$C^{(1)} = \frac{\alpha^2-(s+1)^2}{(s+1)^2(2s+1)(2s+3)},$$

$$K^{(1)} = s, \quad L^{(1)} = 0,$$

$$M^{(1)} = -\frac{\alpha^2-(s+1)^2}{(s+1)(2s+1)(2s+3)},$$

$$A^{(2)} = -\frac{\alpha+s}{2s(2s+1)}, \quad B^{(2)} = \frac{\alpha}{s(s+1)},$$

$$C^{(2)} = \frac{2(-\alpha+s+1)}{(s+1)(2s+1)}, \quad K^{(2)} = -\frac{\alpha+s}{2(2s+1)},$$

$$L^{(2)} = 0, \quad M^{(2)} = -\frac{2(s-\alpha+1)}{2s+1}.$$

Додаток II

Наведемо тут остаточні вирази для коефіцієнтів степеневих розкладів (33) при $n = -2, -1, 0, 1, 2$:

$$[d_{2+\delta}]_0 = \frac{E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{2(2\ell+2\delta+3)},$$

$$[d_{2+\delta}]_2 = \frac{E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{4(2\ell+2\delta+3)^2}\left[B_{1+\delta}E_{2+\delta} + B_{2+\delta}E_{3+\delta} - B_{-1+\delta}E_\delta - B_\delta E_{1+\delta}\right],$$

$$
\begin{aligned}
[d_{2+\delta}]_4 &= \frac{E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{8\,(2\ell+2\delta+3)^2}\left[\frac{(B_{1+\delta}E_{2+\delta}+B_{2+\delta}E_{3+\delta}-B_{-1+\delta}E_{\delta}-B_{\delta}E_{1+\delta})^2}{2\ell+2\delta+3}-\right.\\
&\quad\left.-\frac{B_{\delta}B_{1+\delta}E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{2\ell+2\delta+3}+\frac{E_{\delta}E_{-1+\delta}B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}}{2\ell+2\delta-1}+\frac{B_{2+\delta}B_{3+\delta}E_{3+\delta}E_{4+\delta}}{2\,(2\ell+2\delta+5)}\right],\\
[d_{2+\delta}]_6 &= \frac{E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{16(2\ell+2\delta+3)^2}\left[\frac{B_{1+\delta}E_{2+\delta}+B_{2+\delta}E_{3+\delta}-B_{-1+\delta}E_{\delta}-B_{\delta}E_{1+\delta}}{2\ell+2\delta+3}\right.\\
&\quad\times\left(\frac{2E_{\delta}E_{-1+\delta}B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}}{2\ell+2\delta-1}+\frac{B_{2+\delta}B_{3+\delta}E_{3+\delta}E_{4+\delta}}{2\ell+2\delta+5}\right.\\
&\quad\left.+\ \frac{(B_{1+\delta}E_{2+\delta}+B_{2+\delta}E_{3+\delta}-B_{-1+\delta}E_{\delta}-B_{\delta}E_{1+\delta})^2-3B_{\delta}B_{1+\delta}E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{2\ell+2\delta+3}\right)\\
&\quad+\ \frac{B_{2+\delta}B_{3+\delta}E_{3+\delta}E_{4+\delta}}{4(2\ell+2\delta+5)^2}(B_{3+\delta}E_{4+\delta}+B_{4+\delta}E_{5+\delta}-B_{-1+\delta}E_{\delta}-B_{\delta}E_{1+\delta})\\
&\quad\left.+\ \frac{E_{\delta}E_{-1+\delta}B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}}{(2\ell+2\delta-1)^2}\,(B_{\delta}E_{1+\delta}+B_{-1+\delta}E_{\delta}-B_{-3+\delta}E_{-2+\delta}-B_{-2+\delta}E_{-1+\delta})\right],\\
[d_{4+\delta}]_0 &= \frac{E_{1+\delta}E_{2+\delta}E_{3+\delta}E_{4+\delta}}{8\,(2\ell+2\delta+3)\,(2\ell+2\delta+5)},\\
[d_{4+\delta}]_2 &= \frac{E_{1+\delta}E_{2+\delta}E_{3+\delta}E_{4+\delta}}{16\,(2\ell+2\delta+3)\,(2\ell+2\delta+5)}\left[\frac{B_{3+\delta}E_{4+\delta}+B_{4+\delta}E_{5+\delta}-B_{-1+\delta}E_{\delta}-B_{\delta}E_{1+\delta}}{2\,(2\ell+2\delta+5)}\right.\\
&\quad\left.+\ \frac{B_{1+\delta}E_{2+\delta}+B_{2+\delta}E_{3+\delta}-B_{-1+\delta}E_{\delta}-B_{\delta}E_{1+\delta}}{(2\ell+2\delta+3)}\right],\\
[d_{-2+\delta}]_0 &= -\frac{B_{-2+\delta}B_{-1+\delta}}{2(2\ell+2\delta-1)},\\
[d_{-2+\delta}]_2 &= \frac{B_{-2+\delta}B_{-1+\delta}}{4(2\ell+2\delta-1)^2}\,[B_{-3+\delta}E_{-2+\delta}+B_{-2+\delta}E_{-1+\delta}-B_{-1+\delta}E_{\delta}-B_{\delta}E_{1+\delta}],\\
[d_{-2+\delta}]_4 &= \frac{B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}}{8(2\ell+2\delta-1)^2}\left[-\frac{B_{\delta}B_{1+\delta}E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{2\ell+2\delta+3}-\frac{E_{-2+\delta}E_{-3+\delta}B_{-3+\delta}B_{-4+\delta}}{2(2\ell+2\delta-3)}\right.\\
&\quad\left.+\ \frac{E_{\delta}E_{-1+\delta}B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}-(B_{-3+\delta}E_{-2+\delta}+B_{-2+\delta}E_{-1+\delta}-B_{-1+\delta}E_{\delta}-B_{\delta}E_{1+\delta})^2}{2\ell+2\delta-1}\right],\\
[d_{-2+\delta}]_6 &= \frac{B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}}{16(2\ell+2\delta-1)^2}\left[\frac{E_{-1+\delta}B_{-2+\delta}+E_{-2+\delta}B_{-3+\delta}-B_{\delta}E_{1+\delta}-E_{\delta}B_{-1+\delta}}{2\ell+2\delta-1}\right.\\
&\quad\times\left(\frac{2B_{\delta}B_{1+\delta}E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{2\ell+2\delta+3}+\frac{E_{-2+\delta}E_{-3+\delta}B_{-3+\delta}B_{-4+\delta}}{2\ell+2\delta-3}\right.\\
&\quad\left.+\ \frac{(E_{-1+\delta}B_{-2+\delta}+E_{-2+\delta}B_{-3+\delta}-B_{\delta}E_{1+\delta}-E_{\delta}B_{-1+\delta})^2-3E_{\delta}E_{-1+\delta}B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}}{2\ell+2\delta-1}\right)\\
&\quad+\ \frac{E_{1+\delta}E_{2+\delta}B_{\delta}B_{1+\delta}}{(2\ell+2\delta+3)^2}\,(B_{-1+\delta}E_{\delta}+B_{\delta}E_{1+\delta}-B_{1+\delta}E_{2+\delta}-B_{2+\delta}E_{3+\delta})
\end{aligned}
$$

$$+ \frac{E_{-2+\delta}E_{-3+\delta}B_{-3+\delta}B_{-4+\delta}}{4(2\ell+2\delta-3)^2}(E_{-3+\delta}B_{-4+\delta}+E_{-4+\delta}B_{-5+\delta}-B_\delta E_{1+\delta}-B_{-1+\delta}E_\delta)\Big],$$

$$[d_{-4+\delta}]_0 = \frac{B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}B_{-3+\delta}B_{-4+\delta}}{8\,(2\ell+2\delta-1)\,(2\ell+2\delta-3)},$$

$$[d_{-4+\delta}]_2 = -\frac{B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}B_{-3+\delta}B_{-4+\delta}}{16\,(2\ell+2\delta-1)\,(2\ell+2\delta-3)}\left[\frac{B_{-5+\delta}E_{-4+\delta}+B_{-4+\delta}E_{-3+\delta}-B_{-1+\delta}E_\delta-B_\delta E_{1+\delta}}{2\,(2\ell+2\delta-3)}\right.$$

$$\left.+ \frac{B_{-3+\delta}E_{-2+\delta}+B_{-2+\delta}E_{-1+\delta}-B_{-1+\delta}E_\delta-B_\delta E_{1+\delta}}{(2\ell+2\delta-1)}\right].$$

---

[1] И. В. Комаров, Л. И. Пономарев, С. Ю. Славянов, *Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции* (Наука, Москва, 1976).

[2] L. Hostler, R. K. Pratt, Phys. Rev. Lett. **10**, 469 (1963); L. Hostler, J. Math. Phys. **5**, 591 (1964).

[3] B. J. Laurenzi, J. Chem. Phys. **55**, 2681 (1971).

[4] К. Фламмер, *Таблицы волновых сфероидальных функций* (ВЦ АН СССР, 1962).

[5] V. A. Davydkin, L. P. Rapoport, J. Phys. B **7**, 1101 (1974).

[6] N. L. Manakov, V. D. Ovsiannikov, Phys. Lett. A **58**, 385 (1976).

[7] С. И. Винницкий, Л. И. Пономарев, Физ. элем. частиц ат. ядра **13**, 1337 (1982).

[8] T. P. Grozdanov, R. K. Janev, V. Yu. Lazur, Phys. Rev. A **32**, 3425 (1985); В. Ю. Лазур, Ю. Ю. Машика, Р. К. Янев, Т. П. Грозданов, Теор. мат. физ. **87**, 97 (1991).

[9] Ф. Морс, Г. Фешбах, *Методы теоретической физики Т.1* (Иност. лит., Москва, 1958).

[10] В. Л. Бахрах, С. И. Ветчинкин, Теор. мат. физ. **6**, 392 (1971).

[11] С. В. Христенко, Теор. мат. физ. **22**, 31 (1975).

[12] В. Л. Бахрах, С. И. Ветчинкин, С. В. Христенко, Теор. мат. физ. **12**, 223 (1972).

[13] С. И. Ветчинкин, В. Л. Бахрах, Опт. спектроскоп. **34**, 247 (1973).

[14] С. И. Ветчинкин, В. Л. Бахрах, И. М. Уманский, А. Д. Степухович, Опт. спектроскоп. **48**, 49 (1980).

[15] Г. Бейтмен, А. Эрдейи, *Высшие трансцендентные функции Т.1* [Перевод с английского (Наука, Москва, 1973)].

[16] В. Ю. Лазур, Т. П. Грозданов, Р. К. Янев, Хим. физ. **5**, 471 (1986).

[17] H. Buchholg, *Die konfluente hypergeometrische Function* (Berlin, 1953).

[18] А. И. Шерстюк, Опт. спектроскоп. **38**, 1040 (1975).

[19] S. V. Khristenko, A. I. Maslov, V. P. Shevelko, *Molecules and Their Spectroscopic Properties* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1998).

[20] R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186 (1928).

[21] C. C. Roothan, Rev. Mod. Phys. **32**, 179 (1960).

[22] Дж. Слэтер, *Электронная структура молекул* (Мир, Москва, 1965).

[23] Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф, *Квантовая механика молекул* (Мир, Москва, 1972).

[24] Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский, *Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях* (Атомиздат, Москва, 1979).

[25] Ch. Schwartz, Ann. Phys. **6**, 156 (1959).

[26] Y. Gontier, M. Trahin, Phys. Rev. A **4**, 1896 (1971).

[27] С. В. Ветчинкин, у *Теоретические проблемы химической физики* (Наука, Москва, 1982).

[28] D. R. Bates, V. I. Opik, J. Phys. B **1**, 543 (1968).

[29] D. I. Abramov, S. Yu. Slavyanov, J. Phys. B **11**, 2229 (1978).

[30] М. И. Карбованец, В. Ю. Лазур, М. И. Чибисов, Журн. эксп. теор. физ. **86**, 84 (1984).

[31] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (Наука, Москва, 1974).

GREEN FUNCTION OF THE MODEL TWO-CENTRE QUANTUM-MECHANICAL PROBLEM

M. V. Khoma, V. Yu. Lazur

Uzhhorod National University,

32, Voloshin Str., Uzhhorod, UA-88000, Ukraine

The expansions of a Green function for the Simmons molecular potential (SMP) in terms of spheroidal function are built. The solutions of degenerate hypergeometric equation are used as basis function system while expanding regular and irregular model spheroidal functions into series. Rather simple three-terms recurrence relations are obtained for the coefficients of these expansions. Much attentions is given to different asymptotic representation as well as Sturmian expansions of the Green function of the two-centre SMP wave functions. In all cases considered the Green function is reduced to the form similar to the Hostler's representation of the Coulomb Green function.