

ИЗМЕНЕНИЕ ОРБИТАЛЬНОГО МОМЕНТА ЭЛЕКТРОНА В ВОЗБУЖДЕННЫХ КУЛОНОВСКИХ СОСТОЯНИЯХ В СТОЛКНОВЕНИЯХ С АТОМНЫМИ ИОНАМИ

*М. И. Чибисов**

*Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 26 апреля 2007 г.

Вычислены сечения изменения орбитального момента электрона в возбужденном состоянии атома водорода и водородоподобного иона при медленных столкновениях с атомными ионами $H^*(n, L) + A^+ = H^*(n, L') + A^+$ без изменения главного квантового числа n . Вероятность изменения момента $L \rightarrow L'$ обусловлена квантовой интерференцией волновых функций адиабатических состояний, т. е. перемешиванием временных фаз этих функций $\exp(-i \int E_k(t) dt)$. Эффективные сечения такого L -перемешивания для состояний $n = 28$ на 4–5 порядков превосходят сечения, найденные в ранних исследованиях. Необходимые для расчетов сечений коэффициенты разложения кулоновских волновых сферических функций по параболическим и наоборот вычисляются с помощью подробного анализа пространственных свойств этих функций.

PACS: 34.10.+x, 34.70.+e

1. ВВЕДЕНИЕ

В работе исследуется процесс изменения орбитального момента электрона в возбужденных сферических состояниях $\psi_{nLm}(\mathbf{r})$ атома водорода $H(n)$ и водородоподобных ионов при медленном столкновении с атомным ионом A^+ . Обнаружено, что наиболее мощным механизмом перемешивания вырожденных кулоновских состояний оказывается эффект квантовой интерференции зависящих от времени волновых функций адиабатических состояний. Это перемешивание происходит при очень больших межъядерных расстояниях, когда поле иона A^+ близко к однородному полю в объеме орбиты возбужденного состояния $H^*(n)$ и поэтому адиабатический базис системы $H^*(n) + A^+$ состоит из кулоновских волновых функций в параболических координатах $F_{nn_1m}(\mathbf{r})$. Из-за вырождения кулоновских уровней энергии эти функции не зависят от поля иона.

Для расчетов сечений L -перемешивания необходимы коэффициенты $C_{nLm}^{nn_1m}$, с помощью которых параболические функции выражаются через сферические функции и наоборот. С помощью анализа про-

странственных свойств этих функций, проведенного в данной работе, были найдены две суммы параболических функций по вырожденным состояниям с данным главным квантовым числом n , через которые выражаются отдельно сферическая радиальная $f_{nL}(r)$ и сферическая угловая $\Theta_{Lm}(\theta)$ функции. Причем сумма для радиальной функции зависит только от r и не зависит от полярного угла θ , несмотря на то что присутствующие в этой сумме параболические функции зависят и от r , и от θ посредством параболических переменных $\{\mu, \nu\} = r(1 \pm \cos \theta)$. Сумма же для угловой функции $\Theta_{Lm}(\theta)$ зависит только от θ и не зависит от r , хотя и в этой сумме присутствуют те же параболические функции, зависящие и от r , и от θ . С помощью этих сумм была найдена формула для коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$.

Для получения указанных сумм был проведен детальный анализ свойств кулоновских функций с одним и тем же главным квантовым числом n . Анализ основывался на равенствах нулю недиагонального матричного элемента от кулоновского потенциала у параболического базиса и недиагонального радиального (а не углового) матричного элемента центрального потенциала у сферического базиса. Исполь-

*E-mail: mchibisov@yahoo.com

зование этих равенств весьма существенно упростило вычисление коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$.

Фурье-образы кулоновских пространственных функций являются шаровыми функциями в четырехмерном пространстве импульсов [1]. Это позволило выразить коэффициенты $C_{nLm}^{nn_1m}$ через $3j$ -символы [2–7]. Проведенный в данной работе анализ пространственных кулоновских функций обнаружил свойства симметрии коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$, которые необходимы для расчетов сечений L -перемешивания, см. разд. 7 данной работы. Обнаружение указанной симметрии коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$ с помощью формул, получаемых при использовании четырехмерной симметрии [2–7], оказывается крайне проблематичным.

В статье используется система атомных единиц, в которой $e = m_e = \hbar = 1$.

2. СВОЙСТВА КУЛОНОВСКИХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ

Интеграл от произведения двух решений $\psi_{1,2}(\mathbf{r})$ одного и того же волнового уравнения с различными энергиями $E_1 \neq E_2$ равен нулю, т. е. эти волновые функции ортогональны друг другу. Энергии уровней в кулоновском поле вырождены, они зависят лишь от главного квантового числа n и поэтому неортогональными друг другу могут быть функции только с одним и тем же n . Функции же с разными главными квантовыми числами ортогональны между собой даже если они определены в разных системах координат: например, одна функция сферическая, а другая параболическая.

Все кулоновские функции, определенные в одной и той же системе координат, одинаково зависят от азимутального угла ϕ вокруг оси z : $\psi(\mathbf{r}) \sim \exp(im\phi)/\sqrt{2\pi}$. Поэтому две любые кулоновские функции с разными квантовыми числами $m \neq m'$ и с любым набором других квантовых чисел ортогональны друг другу. Следовательно, коэффициенты взаимного разложения любой пары кулоновских функций, и в частности, коэффициенты $C_{nLm}^{nn_1m}$, могут быть отличны от нуля лишь в случае, если у них одинаковы два квантовых числа: n и m .

В волновом уравнении с кулоновским потенциалом переменные разделяются в трех системах координат: сферической, параболической [8] и сферической [2, 9–13]. Необходимые для расчета сечения L -перемешивания сферические и параболические функции связаны соотношениями

$$F_{nn_1m}(\mathbf{r}) = \sum_{L=|m|}^{n-1} C_{nLm}^{nn_1m} \psi_{nLm}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$\psi_{nLm}(\mathbf{r}) = \sum_{n_1=0}^{n-|m|-1} C_{nLm}^{nn_1m} F_{nn_1m}(\mathbf{r}),$$

$$C_{nLm}^{nn_1m} = \int F_{nn_1m}^*(\mathbf{r}) \psi_{nLm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2)$$

При этом коэффициенты $C_{nLm}^{nn_1m}$ образуют квадратную матрицу: при постоянных n и m числа n_1 и L принимают $n-m$ значений: n_1 меняется в интервале $0 \leq n_1 \leq n-m-1$, L — в интервале $m \leq L \leq n-1$. Кулоновские сферические функции связаны аналогичными соотношениями с функциями $\psi_{nLm}(\mathbf{r})$ и $F_{nn_1m}(\mathbf{r})$ [2, 9–12].

Сферическая угловая функция $Y_{Lm}(\theta, \phi)$ симметрична по отношению к операции отражения в кулоновском центре:

$$Y_{Lm}(\pi - \theta, \phi \pm \pi) = (-1)^L Y_{Lm}(\theta, \phi).$$

Параболическая функция не обладает такой симметрией, но если одновременно с отражением произвести перестановки $\mu \leftrightarrow \nu$ или $n_1 \leftrightarrow n_2$, то она будет преобразовываться по закону

$$F_{nn_1m}(\mu, \nu, \phi) = (-1)^m F_{nn_1m}(\nu, \mu, \phi \pm \pi) = (-1)^m F_{nn_2m}(\mu, \nu, \phi \pm \pi).$$

Подставив результаты такого преобразования в формулу (2), получим соотношение симметрии для коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$:

$$C_{nLm}^{nn_2m} = (-1)^{L-m} C_{nLm}^{nn_1m}. \quad (3)$$

При $n_1 = n_2$ и нечетном значении $L-m$ из формулы (3) следует, что коэффициент $C_{nLm}^{nn_1m}$ равен сам себе, но с обратным знаком, т. е. этот коэффициент равен нулю:

$$C_{nLm}^{n, n_1=n_2, m} = 0, \quad n_1 = n_2, \quad L-m - \text{нечетно}. \quad (4)$$

Действительно, полная параболическая функция $F_{nn_1m}(\mathbf{r})$ при $n_1 = n_2$ симметрична и при отражении в центре преобразуется по закону

$$F_{n, n_1=n_2, m}(\mu, \nu, \phi \pm \pi) = (-1)^m F_{n, n_1=n_2, m}(\mu, \nu, \phi).$$

Произведение же сферической и параболической функций при этом отражении приобретает множитель $(-1)^{L-m}$ и при нечетном $L-m$ является нечетной функцией, следовательно, интеграл (2) равен нулю.

Коэффициенты $C_{nLm}^{nn_1m}$ удовлетворяют условиям ортонормировки:

$$\sum_{n_1=0}^{n-m-1} C_{nLm}^{nn_1m} C_{nL'm}^{nn_1m} = \delta_{LL'},$$

$$\sum_{L=m}^{n-1} C_{nLm}^{nn_1m} C_{nLm}^{nn_1'm} = \delta_{n_1, n_1'}. \quad (5)$$

Параболические функции. Кулоновские параболические функции равны [8]

$$F_{nn_1m}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{2Z}}{n} f_{nn_1m}(\mu) f_{nn_2m}(\nu) \frac{\exp(im\varphi)}{\sqrt{2\pi}},$$

$$\{\mu, \nu\} = r(1 \pm \cos\theta),$$

$$f_{nn_1m}(\mu) = N_{nn_1m} \exp\left(-\frac{Z\mu}{2n}\right) \left(\frac{Z\mu}{n}\right)^{m/2} \times$$

$$\times {}_1F_1\left(-n_1; m+1; \frac{Z\mu}{n}\right), \quad (6)$$

$$N_{nn_1m} = \frac{1}{m!} \sqrt{\frac{Z(n_1+m)!}{nn_1!}},$$

$$n_1 + n_2 + m + 1 = n.$$

Здесь во всех приведенных ниже формулах у параболических и сферических функций m означает $|m|$ за исключением экспоненты $\exp(im\varphi)$. Для $f_{nn_2m}(\nu)$ величина μ заменяется на ν и n_1 на n_2 . Числа n_1 и n_2 взаимозависимы: $n_1 + n_2 = n - m - 1$, что очень важно для свойств полных параболических функций.

Волновое уравнение для параболических функций имеет вид [8]

$$\frac{d^2\phi_{nn_1m}(\mu)}{d\mu^2} + \frac{1}{2} \left[E_n + \frac{2Z\beta_1}{\mu} - \frac{m^2-1}{2\mu^2} \right] \times$$

$$\times \phi_{nn_1m}(\mu) = 0,$$

$$f_{nn_1m}(\mu) = \frac{\phi_{nn_1m}(\mu)}{\sqrt{\mu}}, \quad (7)$$

$$\beta_{1,2} \equiv \frac{1}{n} \left[n_{1,2} + \frac{|m|+1}{2} \right] = \frac{1}{2} \left[1 \pm \frac{n_1 - n_2}{n} \right],$$

$$\beta_1 + \beta_2 = 1,$$

знак «+» для β_1 , знак «-» для β_2 . Для $\phi_{nn_2m}(\nu)$ величина β_1 заменяется на β_2 и μ на ν .

В уравнении (7) присутствует эффективный «кулоновский» потенциал $2Z\beta_1/\mu$, зависящий от квантовых чисел n_1, n_2 . Поэтому при $n_1 \neq n_1'$ функции ϕ_{nn_1m} и $\phi_{nn_1'm}$ являются решениями разных уравнений и не могут удовлетворять обычному условию ортогональности. Поскольку, однако, кулоновские уровни вырождены, эти функции удовлетворяют специфическому соотношению ортогональности.

Умножим уравнение (7) на функцию $\phi_{n'n_1'm'}(\mu)$ и вычтем из этого произведения результат умножения функции $\phi_{nn_1m}(\mu)$ на уравнение (7) для функции $\phi_{n'n_1'm'}(\mu)$. Проинтегрировав затем эту разность по μ от 0 до ∞ с использованием предела $\phi_{nn_1m}(\mu) \approx \mu^{(m+1)/2}$ при $\mu \rightarrow 0$ и подставив $\phi_{nn_1m}(\mu) = \sqrt{\mu} f_{nn_1m}(\mu)$, получим соотношение

$$\frac{1}{2} (E_n - E_{n'}) \int_0^\infty f_{nn_1m}(\mu) f_{n'n_1'm'}(\mu) \mu d\mu +$$

$$+ Z(\beta_1 - \beta_1') \int_0^\infty f_{nn_1m}(\mu) f_{n'n_1'm'}(\mu) d\mu -$$

$$- \frac{1}{4} (m^2 - m'^2) \int_0^\infty f_{nn_1m}(\mu) f_{n'n_1'm'}(\mu) \frac{d\mu}{\mu} = 0, \quad (8)$$

и для функций $f_{nn_2m}(\nu)$ с заменой β_1 на β_2 , $\{n_1, n_1'\}$ на $\{n_2, n_2'\}$, μ на ν . Если $n = n'$ и $m = m'$, то коэффициенты при первом и третьем интегралах в (8) равны нулю, и функции f_{nn_1m} , $f_{nn_1'm}$ удовлетворяют соотношению «ортонормировки»:

$$\int_0^\infty f_{nn_1m}(\mu) f_{nn_1'm}(\mu) d\mu = \delta_{n_1, n_1'}, \quad n = n',$$

$$m = m', \quad \beta_1 - \beta_1' = \frac{n_1 - n_1'}{n}. \quad (9)$$

Если $n_1 \neq n_1'$, то $\beta_1 - \beta_1' \neq 0$, и интеграл (9) равен нулю. При $n_1 = n_1'$ нулю равен множитель $\beta_1 - \beta_1' = 0$, а интеграл (9) отличен от нуля. В Приложении А показано, что при $n_1 = n_1'$ интеграл (9) равен единице, а при $n_1 \neq n_1'$ — нулю¹⁾.

Формула (9) соответствует равенству нулю недиагонального матричного элемента кулоновского потенциала. Элемент объема в параболических координатах равен [8] $d\mathbf{r} = [(\mu + \nu)/4] d\mu d\nu d\varphi$ или $d\mathbf{r} = (r/2) d\mu d\nu d\varphi$, и при $n_1 \neq n_1'$

$$\int F_{nn_1m}(\mathbf{r}) \left(-\frac{Z}{r}\right) F_{nn_1'm}^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} =$$

$$= -\frac{Z^2}{n^2} \int_0^\infty f_{nn_1m}(\mu) f_{nn_1'm}(\mu) d\mu \times$$

$$\times \int_0^\infty f_{nn_2m}(\nu) f_{nn_2'm}(\nu) d\nu = 0, \quad (10)$$

¹⁾ Нормировочный коэффициент функций f_{nn_1m} в формуле (6) отличается от такового в книге [8], см. формулы (37.15) и (37.16) в [8], но полные функции F_{nn_1m} одинаковы.

причем в этом равенстве оба интеграла в правой части равны нулю, так как, если $n_1 \neq n'_1$, то и $n_2 \neq n'_2$. Равенство (10) является следствием вырождения кулоновских уровней.

Кулоновские сферические функции $\psi_{nLm}(\mathbf{r})$ равны [8]

$$\begin{aligned} \psi_{nLm}(\mathbf{r}) &= f_{nL}(r)Y_{Lm}(\theta, \varphi), \\ Y_{Lm}(\theta, \varphi) &= \Theta_{Lm}(\theta) \frac{\exp(im\varphi)}{\sqrt{2\pi}}, \\ f_{nL}(r) &= N_{nL} \left(\frac{2Zr}{n}\right)^L \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \times \\ &\times {}_1F_1\left(-n+L+1; 2L+2; \frac{2Zr}{n}\right), \\ \Theta_{Lm}(\theta) &= N_{Lm} \sin^m \theta \times \\ &\times {}_2F_1\left(m-L, L+m+1; m+1; \frac{1-\cos\theta}{2}\right), \\ N_{nL} &= \frac{2Z\sqrt{Z}}{n^2(2L+1)!} \sqrt{\frac{(n+L)!}{(n-L-1)!}}, \\ N_{Lm} &= \frac{1}{2^m m!} \sqrt{\frac{2L+1}{2} \frac{(L+m)!}{(L-m)!}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Действуя аналогично случаю параболических функций, получаем соотношение между интегралами от сферических радиальных функций:

$$\begin{aligned} 2(E_n - E_{n'}) \int_0^\infty f_{nL}(r) f_{n'L'}(r) r^2 dr + (L' - L) \times \\ \times (L' + L + 1) \int_0^\infty f_{nL}(r) f_{n'L'}(r) dr = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

При $L' = L$ множитель при втором интеграле в формуле (12) равен нулю и тогда при $n \neq n'$ из этого соотношения следует хорошо известное условие ортогональности радиальных функций [8]:

$$\int_0^\infty f_{nL}(r) f_{n'L}(r) r^2 dr = 0, \quad L = L', \quad n \neq n'. \quad (13)$$

При $n = n'$ нулю равен множитель при первом интеграле в (12), $E_n - E_{n'} = 0$, и при $L' \neq L$ равен нулю второй интеграл:

$$\int_0^\infty f_{nL}(r) f_{n'L'}(r) dr = 0, \quad L' \neq L, \quad n = n'. \quad (14)$$

В этом интеграле отсутствует множитель r^2 : вместо $r^2 dr$ стоит dr . Эта формула соответствует равенству

нулю недиагонального радиального матричного элемента центробежного потенциала $V_{sph}^{L''}(r)$:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty V_{sph}^{L''}(r) f_{nL}(r) f_{nL'}(r) r^2 dr = L''(L'' + 1) \times \\ \times \int_0^\infty f_{nL}(r) f_{nL'}(r) dr = 0, \quad L \neq L'. \end{aligned} \quad (15)$$

Объемный недиагональный матричный элемент $V_{sph}^{L''}$ равен нулю при $L' \neq L$ за счет ортогональности угловых сферических функций, так как $V_{sph}^{L''}(r)$ не зависит от углов. При одинаковых же числах $n = n'$ равен нулю еще и радиальный матричный элемент. Формулы (14), (15) являются следствием вырождения кулоновских уровней.

Функция $f_{nL}(r)$ нормирована условием

$$\int_0^\infty f_{nL}^2(r) r^2 dr = 1,$$

а интеграл (14) при $L = L'$ равен среднему значению степени r^{-2} [8]:

$$\int_0^\infty f_{nL}^2(r) dr = \int_0^\infty \frac{f_{nL}^2(r)}{r^2} r^2 dr = \frac{2Z^2}{n^3(2L+1)}. \quad (16)$$

Сферическую ψ_{nLm} и параболическую F_{nn_1m} функции можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{f_{nL}(r)\Theta_{Lm}(\theta)}{N_{nL}N_{Lm}} &= \left[\exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \left(\frac{2Zr}{n}\right)^L \sin^m \theta \right] \times \\ &\times F\left(-n+L+1, 2L+2; \frac{2Zr}{n}\right) \times \\ &\times F\left(m-L, L+m+1; m+1; \frac{1-\cos\theta}{2}\right), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{f_{nn_1m}(\mu) f_{nn_2m}(\nu)}{N_{nn_1m} N_{nn_2m}} &= \\ &= \left[\exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \left(\frac{Zr}{n}\right)^m \sin^m \theta \right] \times \\ &\times F\left(-n_1; m+1; \frac{Z\mu}{n}\right) F_1\left(-n_2; m+1; \frac{Z\nu}{n}\right), \\ \mu + \nu &= 2r, \quad \mu\nu = r^2 \sin^2 \theta. \end{aligned} \quad (18)$$

Из этих формул видно, что сферическая и параболическая функции имеют общие функциональные множители $\sin^m \theta$, $\exp(-Zr/n)$ и степени $(2Zr/n)^L$ и $(Zr/n)^m$, что существенно упрощает вычисление коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$.

3. КОЭФФИЦИЕНТЫ $C_{nLm}^{nn_1m}$

Используя полученные выше упрощенные соотношения ортонормировки для параболических функций (9) и для сферических радиальных функций (14), коэффициенты $C_{nLm}^{nn_1m}$ можно выразить через однократные интегралы от произведений кулоновских волновых функций, которые вычисляются аналитически и выражаются через однократные суммы. Из этих интегралов и сумм следует большое число физических пределов. С помощью однократных интегралов коэффициенты $C_{nLm}^{nn_1m}$ вычисляются также с помощью метода эталонного уравнения для расчета волновых функций [14, 15], см. также [16].

Умножив равенства (1) на $\exp(-im\varphi)/\sqrt{2\pi}$ и проинтегрировав их по азимутальному углу φ в пределах $0, 2\pi$ запишем эти равенства в виде

$$\sum_{L=m}^{n-1} C_{nLm}^{nn_1m} f_{nL}(r) \Theta_{Lm}(\theta) = \frac{\sqrt{2Z}}{n} f_{nn_1m}(\mu) f_{nn_2m}(\nu), \quad (19)$$

$$f_{nL}(r) \Theta_{Lm}(\theta) = \frac{\sqrt{2Z}}{n} \times \sum_{n_1=0}^{n-m-1} C_{nLm}^{nn_1m} f_{nn_1m}(\mu) f_{nn_2m}(\nu). \quad (20)$$

Умножаем (19) сначала на $f_{nL}(r)$ и интегрируем по r от 0 до ∞ , используя «ортогональность» (14) и равенство (16). Затем умножаем (19) на $\Theta_{Lm}(\theta) \sin \theta d\theta$ и интегрируем по θ от 0 до π , используя ортогональность угловых функций. Получаем в результате два соотношения:

$$C_{nLm}^{nn_1m} \Theta_{Lm}(\theta) = \frac{n^2(2L+1)}{Z\sqrt{2Z}} \times \int_0^\infty f_{nn_1m}(\mu) f_{nn_2m}(\nu) f_{nL}(r) dr, \quad (21)$$

$$C_{nLm}^{nn_1m} f_{nL}(r) = \frac{\sqrt{2Z}}{n} \times \int_0^\pi f_{nn_1m}(\mu) f_{nn_2m}(\nu) \Theta_{Lm}(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (22)$$

Умножая (20) на $f_{nn_1m}(\mu)$ и интегрируя по μ в пределах $0 \leq \mu \leq \infty$, с использованием (9) получаем

$$C_{nLm}^{nn_1m} f_{nn_2m}(\nu) = \frac{n}{\sqrt{2Z}} \int_0^\infty f_{nL}(r) \times \Theta_{Lm}(\theta) f_{nn_1m}(\mu) d\mu, \quad \cos \theta = \frac{\mu - \nu}{\mu + \nu}. \quad (23)$$

После умножения (20) на $f_{nn_2m}(\nu)$ и интегрирования по ν в пределах $0 \leq \nu \leq \infty$ получаем аналогичное соотношение, но с перестановками $n_1 \leftrightarrow n_2$ и $\mu \leftrightarrow \nu$. Интересно отметить, что при $n_1 = n_2$ и нечетном $L - m$, когда $C_{nLm}^{nn_1m} = 0$, см. формулу (4), интегралы в (21)–(23) равны нулю тождественно: в (21) – при любом значении угла $0 \leq \theta \leq \pi$, в (22) – при $0 \leq r \leq \infty$, в (23) – при $0 \leq \nu \leq \infty$.

Используя (17), (18), находим предел соотношения (21) на полуоси $z > 0$, где

$$\theta = 0, \quad \mu = 2r, \quad \nu = 0,$$

$$F(m - L, L + m + 1; m + 1; 0) = 1,$$

и (21) преобразуется к выражению

$$C_{nLm}^{nn_1m} = \frac{n}{Z} \sqrt{n(2L+1) \frac{(n_2+m)! (L-m)!}{n_2! (L+m)!}} \times \int_0^\infty \left(\frac{2Zr}{n}\right)^{m/2} f_{nn_1m}(\mu = 2r) f_{nL}(r) dr = \frac{1}{m!(2L)!} \times \sqrt{\frac{(n_1+m)!(n_2+m)! (n+L)! (L-m)!}{(2L+1)n_1!n_2! (n-L-1)! (L+m)!}} \times \quad (24)$$

$$\times \int_0^\infty x^{L+m} \exp(-x) \times F(-n_1; m+1; x) F(-n+L+1; 2L+2; x) dx, \quad (25)$$

где $x \equiv 2Zr/n$. Интеграл в формуле (25) вычислен в Приложении В с помощью ряда для $F(-n_1; m+1; x)$ по положительным степеням x . В результате, коэффициент $C_{nLm}^{nn_1m}$ получается равным сумме:

$$C_{nLm}^{nn_1m} = n_1! \times \sqrt{\left(2L+1\right) \frac{(n_1+m)!(n_2+m)! (L-m)!}{n_1! n_2! (n+L)! (n-L-1)! (L+m)!}} \times \sum_{k=0}^{\min\{n_1; L-m\}} \frac{(-1)^k (L+m+k)! (n-m-1-k)!}{k! (L-m-k)! (n_1-k)! (m+k)!}. \quad (26)$$

Верхний предел этой суммы равен минимальному из двух чисел n_1 и $L - |m|$.

Рассмотрим теперь формулу (21) на отрицательной полуоси $z < 0$, когда

$$\theta = \pi, \quad \nu = 2r, \quad \mu = 0, \quad \frac{1 - \cos \theta}{2} = 1,$$

а

$$F(m - L, L + m + 1; m + 1; 1) = (-1)^{L-m}.$$

В этом случае коэффициент $C_{nLm}^{nn_1m}$ также равен однократному интегралу от положительной степени $(2Zr/n)^{m/2}$ и аналогичные вычисления приводят к выражению

$$C_{nLm}^{nn_1m} = (-1)^{L-m} n_2! \times \sqrt{\left(2L+1\right) \frac{(n_1+m)!(n_2+m)!}{n_1! n_2!(n+L)!(n-L-1)!} \frac{(L-m)!}{(L+m)!}} \times \sum_{k=0}^{\min\{n_2, L-m\}} \frac{(-1)^k}{k!} \frac{(L+m+k)!}{(L-m-k)!} \frac{(n-m-1-k)!}{(n_2-k)!(m+k)!}, \quad (27)$$

отличающемся от (26) наличием множителя $(-1)^{L-m}$ и перестановкой квантовых чисел $n_1 \leftrightarrow n_2$. Поэтому выражения (26) и (27) удовлетворяют соотношению (3). Отметим, что коэффициенты $C_{nLm}^{nn_1m}$ не зависят от заряда ядра атома Z .

3.1. Частные значения коэффициента $C_{nLm}^{nn_1m}$

Предел $r \rightarrow 0$. Рассмотрим предел соотношения (19) при $r \rightarrow 0$, когда радиальная функция $f_{nL}(r) \sim r^L$, и поэтому в сумме слева в (19) главным в этом пределе является член с $L = m$, который при $r \rightarrow 0$ пропорционален r^m . Параболическая функция также пропорциональна r^m и поэтому при $L = m$ коэффициент $C_{n,L=m}^{nn_1m}$ равен

$$C_{n,L=m}^{nn_1m} = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{F_{nn_1m}(\mu, \nu)}{\psi_{n,L=m}(\mathbf{r})}. \quad (28)$$

Одинаковые множители сферической и параболической функций $\exp(-Zr/n)$ и $\sin^m \theta$, см. (17), (18), сокращаются в (28). При $L = m$ степенные множители одинаковы и также сокращаются, а гипергеометрическая функция у сферической угловой функции равна единице, и из формулы (28) следует:

$$C_{n,L=m}^{nn_1m} = \sqrt{\frac{(2m+1)!}{(m!)^2} \frac{(n_1+m)!(n_2+m)!}{n_1!n_2!} \frac{(n-m-1)!}{(n+m)!}}. \quad (29)$$

В частности, при $L = m = 0$, т. е. для разложения волновых функций сферических S -состояний по параболическим функциям, коэффициенты равны

$$C_{n,L=m=0}^{nn_1m} = \frac{1}{\sqrt{n}}, \quad L = m = 0, \quad 0 \leq n_1 \leq n-1 \quad (30)$$

для всех значений n_1 из интервала $0 \leq n_1 \leq n-1$. Эта формула обсуждается ниже. Она связана с особой симметрией параболических функций.

При максимальных, для фиксированного n , квантовых числах $L = m = n-1$, когда квантовые числа $n_{1,2}$ параболического состояния принимают лишь одно значение $n_1 = n_2 = 0$, из (29) следует, что коэффициент $C_{n,L=m=n-1}^{n,n_1,m=n-1}$ равен единице:

$$C_{n,L=m=n-1}^{n,n_1=0,m=n-1} = 1, \quad L = m = n-1, \quad (31)$$

так как параболическая и сферическая функции в этом случае одинаковы:

$$\psi_{n,L=m=n-1}(\mathbf{r}) = F_{n,n_1=0,m=n-1}(\mathbf{r}) = \frac{Z\sqrt{2Z}}{nn!} \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \left(\frac{Zr}{n}\right)^{n-1} \times \sin^{n-1} \theta \frac{\exp(im\varphi)}{\sqrt{2\pi}}. \quad (32)$$

Все эти частные значения коэффициента $C_{nLm}^{nn_1m}$ следуют также из сумм (26), (27).

Случай $n_1 = n_2$. Для вычисления коэффициента $C_{nLm}^{nn_1m}$ при $n_1 = n_2$ рассматриваем соотношение (20) на плоскости $z = 0$, когда $\theta = \pi/2$, $\cos \theta = 0$ ($\sin \theta = 1$) и параболические переменные μ, ν одинаковы и равны $\mu = \nu = r$. Используем факт совпадения величин переменных $\mu = \nu$ при $\theta = \pi/2$ и вычисляем интеграл от соотношения (20) по r (или по μ или ν , что одно и то же) в пределах $0 \leq r \leq \infty$ на плоскости $z = 0$, не умножая это соотношение ни на какую из функций. В силу ортонормированности параболических функций (9) интеграл от суммы в правой части (20) отличен от нуля только для членов с $n_1 = n_2$. Тогда получаем

$$\frac{\sqrt{2Z}}{n} C_{nLm}^{nn_1m}(n_1 = n_2) = \Theta_{Lm}\left(\frac{\pi}{2}\right) \int_0^\infty f_{nL}(r) dr. \quad (33)$$

Интеграл от $f_{nL}(r)$ отличен от нуля при нечетном $n - L$ или четном $n \pm L - 1$:

$$\int_0^\infty f_{nL}(r) dr = \frac{2^{L+1}\sqrt{Z}}{n} \times \sqrt{\frac{(n-L-1)!}{(n+L)!} \frac{((n+L-1)/2)!}{((n-L-1)/2)!}}. \quad (34)$$

Оба соотношения имеют место, когда состояния с $n_1 = n_2$ существуют: при нечетном $n - m$ и нечетном $n \pm L$. Подставляя в (33) выражение для $\Theta_{Lm}(\pi/2)$ из справочника [17] (формула (8.756.1), с. 1023), получаем искомый коэффициент:

$$C_{nLm}^{nn_1m}(n_1 = n_2) = 2^{L+m} \sqrt{\frac{(n-L-1)!}{(n+L)!} \frac{((n+L-1)/2)!}{((n-L-1)/2)!}} \times \sqrt{\frac{2L+1}{\pi} \frac{(L-m)!}{(L+m)!} \frac{\Gamma((L+m+1)/2)}{\Gamma(1+(L-m)/2)}} \times \sin\left[\frac{\pi}{2}(L+m+1)\right]. \quad (35)$$

Синус в этом выражении равен нулю при четном $L+m+1$ или нечетном $L \pm m$, когда $\Theta_{Lm}(\pi/2) = 0$. При нечетном $L+m+1$ или четном $L \pm m$

$$\sin[(\pi/2)(L+m+1)] = \pm 1,$$

а коэффициент $C_{nLm}^{nn_1m}(n_1 = n_2) \neq 0$, что согласуется с формулами (3), (4).

Асимптотический предел $r \rightarrow \infty$. Исследуем теперь асимптотический предел $r \rightarrow \infty$ равенств (19), (20). В пределе $(\mu, \nu) \rightarrow \infty$ асимптотика зависимости от r полной параболической функции совпадает с асимптотикой радиальной сферической функции

$$f_{nL}(r) \sim \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \left(\frac{2Zr}{n}\right)^{n-1}$$

[8] и при $(\mu, \nu) \rightarrow \infty$ равна

$$F_{nn_1m}^{as}(\mathbf{r}) \sim \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \left(\frac{2Zr}{n}\right)^{n-1} \times \left\{ \sin^m \theta (1 + \cos \theta)^{n_1} (1 - \cos \theta)^{n_2} \right\}.$$

Параболические переменные μ, ν равны нулю на оси z : $\mu = 0$ при $z < 0$, а $\nu = 0$ при $z > 0$, и здесь асимптотические разложения функции $F_{nn_1m}(\mathbf{r})$ неприменимы. Однако размеры областей угла θ , в которых μ, ν возрастают от нуля до асимптотически больших величин, стремятся к нулю при $r \rightarrow \infty$ и этими областями можно пренебречь.

Используя асимптотику функций $f_{nL}(r)$ и $F_{nn_1m}(\mathbf{r})$, находим, что при $r \rightarrow \infty$ соотношение

(20) переходит в новую сумму для угловой функции $\Theta_{Lm}(\theta)$:

$$\Theta_{Lm}(\theta) = 2^{-n+1/2} \sqrt{(n+L)!(n-L-1)!} \sin^m \theta \times \sum_{n_1=0}^{n-m-1} \frac{C_{nLm}^{nn_1m} (1 - \cos \theta)^{n_1} (1 + \cos \theta)^{n_2}}{\sqrt{n_1!n_2!(n_1+m)!(n_2+m)!}}. \quad (36)$$

Подставляя асимптотические разложения в (22), получаем интеграл для $C_{nLm}^{nn_1m2}$:

$$C_{nLm}^{nn_1m} = 2^{-n+1/2} \sqrt{\frac{(n+L)!(n-L-1)!}{n_1!n_2!(n_1+m)!(n_2+m)!}} \times \int_0^\pi \sin^m \theta (1 - \cos \theta)^{n_1} (1 + \cos \theta)^{n_2} \times \Theta_{Lm}(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (37)$$

Переходя к новой переменной $y = (1 - \cos \theta)/2$, приводим (37) к виду

$$C_{nLm}^{nn_1m} = \frac{(-1)^L \sqrt{2L+1}}{m!} \times \sqrt{\frac{(L+m)!(n+L)!(n-L-1)!}{(L-m)!n_1!n_2!(n_1+m)!(n_2+m)!}} \times \int_0^1 y^{n_2+m} (1-y)^{n_1+m} \times {}_2F_1(m-L, L+m+1; m+1; y) dy. \quad (38)$$

Этот интеграл выражается через обобщенную гипергеометрическую функцию [17, 18]

$${}_3F_2(\alpha, \beta, \gamma; a, b; x) = 1 + \frac{\alpha\beta\gamma}{ab} \frac{x}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)\gamma(\gamma+1)}{a(a+1)b(b+1)} \frac{x^2}{2!} + \dots$$

со значением переменной $x = 1$, и коэффициент $C_{nLm}^{nn_1m}$ получается равным

²⁾ Соотношения (36), (37) можно получить также при умножении соотношений (19), (20) на $\exp(-Zr/n)$ и интегрировании их по r от 0 до ∞ с использованием формул (f.1), (f.2), (e.7) и (f.9), (f.10), (f.11) в Математических дополнениях в книге [8].

$$C_{nLm}^{nn_1m} = (-1)^{L-m} \frac{\sqrt{2L+1}}{m!(n+m)!} \left(\frac{(L+m)!(n-L-1)!(n+L)!(n_1+m)!(n_2+m)!}{(L-m)! n_1! n_2!} \right)^{1/2} \times \\ \times {}_3F_2(m-L, L+m+1, n-n_1; m+1, n+m+1; 1). \quad (39)$$

Здесь функция ${}_3F_2(\dots)$ является полиномом степени $L-m$, так как первый индекс $m-L$ равен целому отрицательному числу или нулю. При $L=m$ первый индекс функции ${}_3F_2$ равен нулю и ${}_3F_2=1$, а коэффициент $C_{n,L=m}^{nn_1m}$ равен выражению (29).

При максимальном значении квантового числа $n_1 = n - m - 1$ для заданных n, m , когда $n_2 = 0$, третий «верхний» параметр функции ${}_3F_2$ равен первому «нижнему» параметру: $n - n_1 = m + 1$. В этом случае функция ${}_3F_2(\dots; 1)$ равна обычной полной гипергеометрической функции ${}_2F_1(m-L, L+m+1; n+m+1; 1)$, которая выражается через бэта-функцию [17]. В результате, из (39) при $n_1 = n - m - 1$ можно получить соотношение:

$$n_1 = n - m - 1, \quad n_2 = 0,$$

$$C_{nLm}^{nn_1m} = (-1)^{L-m} \times \\ \times \left(\frac{2L+1}{m!} \frac{(n-1)!(n-m-1)!(L+m)!}{(n+L)!(n-L-1)!(L-m)!} \right)^{1/2}, \quad (40)$$

которое следует также из формулы (27) при $n_2 = 0$.

Рассмотрим теперь случай максимального момента $L = n - 1$ при данном квантовом числе n или, что то же самое, случай минимального главного квантового числа $n = L + 1$ при заданном моменте L . Искомый коэффициент $C_{nLm}^{nn_1m}$ для этого случая вычисляется в Приложении С и оказывается равным

$$C_{nLm}^{nn_1m}(n = L + 1) = \frac{(-1)^{n_1} L!}{\sqrt{(2L)!}} \times \\ \times \sqrt{\frac{(L+m)!(L-m)!}{n_1! n_2! (n_1+m)! (n_2+m)!}}. \quad (41)$$

4. РАЗЛОЖЕНИЯ ПО ПАРАБОЛИЧЕСКИМ ФУНКЦИЯМ УГЛОВОЙ $\Theta_{Lm}(\theta)$ И РАДИАЛЬНОЙ $f_{nL}(r)$ ФУНКЦИЙ

Сферические радиальная и угловая функции обладают своеобразной особенностью: радиальная функция f_{nL} не зависит от квантового числа m , а угловая функция Θ_{Lm} не зависит явно от главного квантового числа n . Этот факт позволяет най-

ти разложения сферической функции $f_{nL}(r)$ и независимое разложение угловой функции $\Theta_{Lm}(\theta)$ по произведениям вырожденных гипергеометрических функций, которые принадлежат кулоновским параболическим функциям. Это оказывается возможным, несмотря на то что параболические переменные μ, ν зависят и от r , и от θ , а параболические функции $f_{nn_1,2m}$ зависят от всех параболических квантовых чисел $n, n_{1,2}, m$.

4.1. Разложение угловой функции

Получим разложение сферической угловой функции $\Theta_{Lm}(\theta)$ по кулоновским параболическим функциям, воспользовавшись тем, что эта функция не зависит явно от главного квантового числа n . Рассмотрим максимальный момент $L = n - 1$ при данном n (или минимальное значение $n = L + 1$ при заданном L), когда

$$F(-n + L + 1; 2L + 2; x) = 1$$

и сферическая радиальная функция

$$f_{nL}(r) \approx \exp\left(-\frac{2Zr}{n}\right) \left(\frac{2Zr}{n}\right)^L.$$

Тогда из формул (17), (18) следует, что экспоненты $\exp(-2Zr/n)$ в правой и левой частях равенства (20) взаимно сокращаются, а степень $(2Zr/n)^L$ можно перенести в правую часть (20), где она примет вид $(2Zr/n)^{-L}$. После этого формула (20) явно становится разложением угловой функции $\Theta_{Lm}(\theta)$ по параболическим функциям.

Подставляем теперь формулу (41) для коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}(n = L + 1)$ в соотношение (20) и производим указанные выше сокращения. Получаем разложение сферической угловой функции $\Theta_{Lm}(\theta)$ по произведениям вырожденных гипергеометрических функций с параметрами параболических функций, справедливое при любых L, m :

$$\Theta_{Lm}(\theta) = \sqrt{\frac{2L+1}{2}} (L+m)!(L-m)! \times \\ \times \frac{\sin^m \theta}{2^m m!} S_{Lm}(\theta), \quad (42)$$

где сумма $S_{Lm}(\theta)$ равна

$$S_{Lm}(\theta) = \frac{L! (L-m)!}{m!} \left(\frac{Zr}{n}\right)^{m-L} \times \\ \times \sum_{j_1=0}^{L-m} \frac{(-1)^{j_1}}{j_1! j_2!} F\left(-j_1; m+1; \frac{Z\mu}{n}\right) \times \\ \times F\left(-j_2; m+1; \frac{Z\nu}{n}\right), \quad (43) \\ j_1 + j_2 = n - m - 1 = L - m.$$

Поскольку это выражение получено в результате строгого аналитического анализа, сумма $S_{Lm}(\theta)$ должна зависеть только от угла θ и не зависеть от r и n , несмотря на то что у функций F в (43) параболические переменные μ, ν зависят от r и что перед суммой в этой формуле стоит множитель $(Zr/n)^{m-L}$.

В Приложении D показано, что сумма (43) действительно зависит только от θ и не зависит от r и n . Численные исследования суммы (43), проведенные для большого числа значений $L-m$, также подтвердили, что ненулевой вклад в сумму (43) вносят только высшие степени переменных μ, ν гипергеометрических функций и в сумме (43) следует провести замену этих функций их высшими, асимптотическими, степенными множителями:

$$F\left(-j_1; m+1; \frac{Z\mu}{n}\right) F\left(-j_2; m+1; \frac{Z\nu}{n}\right) \rightarrow \\ \rightarrow \frac{(m!)^2 (-Z\mu/n)^{j_1} (-Z\nu/n)^{j_2}}{(j_1+m)!(j_2+m)!} = \\ = \frac{(m!)^2}{(j_1+m)!(j_2+m)!} \left(-\frac{Zr}{n}\right)^{L-m} \times \\ \times (1 + \cos\theta)^{j_1} (1 - \cos\theta)^{j_2}. \quad (44)$$

Подставляя (44) в (43) находим, что формальная зависимость суммы S_{Lm} от r и n аннулируется, и сумма $S_{Lm}(\theta)$ и угловая функция имеют вид

$$S_{Lm}(\theta) = (-1)^{L-m} [m! L! (L-1)!] \times \\ \times \sum_{j_1=0}^{L-m} \frac{(-1)^{j_1} (1 + \cos\theta)^{j_1} (1 - \cos\theta)^{j_2}}{j_1! j_2! (j_1+m)!(j_2+m)!}, \quad (45)$$

$$\Theta_{Lm}(\theta) = (-1)^{L-m} L! 2^{-L} \times \\ \times \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right) (L+m)!(L-m)!} \times \\ \times \sin^m \theta \sum_{j_1=0}^{L-m} \frac{(-1)^{j_1} (1 + \cos\theta)^{j_1} (1 - \cos\theta)^{j_2}}{j_1! j_2! (j_1+m)!(j_2+m)!}, \\ j_1 + j_2 = L - m. \quad (46)$$

Формулу (46) можно записать также с помощью параболических переменных μ, ν :

$$\Theta_{Lm}(\theta) = (-1)^{L-m} L! \sqrt{(L+1/2)(L+m)!(L-m)!} \times \\ \times \left(\frac{2Zr}{n}\right)^{-L} \times \\ \times \sum_{j_1=0}^{L-m} \frac{(-1)^{j_1} (Z\mu/n)^{j_1+m/2} (Z\nu/n)^{j_2+m/2}}{j_1! j_2! (j_1+m)!(j_2+m)!}. \quad (47)$$

Зависимость этого выражения от r формальная, так как $j_1 + j_2 = L - m$ и каждый член этой суммы пропорционален множителю $(2Zr/n)^L$, который сокращается с множителем перед суммой $(2Zr/n)^{-L}$.

Из формул (45), (46) следуют разложения угловой гипергеометрической функции:

$$F(m-L, L+m+1; m+1; y) = (-1)^{L-m} \times \\ \times \sum_{j_1=0}^{L-m} \frac{(-1)^{j_1} m! L! (L-m)! y^{j_2} (1-y)^{j_1}}{j_1! j_2! (j_1+m)!(j_2+m)!} = \quad (48) \\ = (-1)^{L-m} m! L! (L-m)! \left(\frac{2Zr}{n}\right)^{m-L} \times \\ \times \sum_{j_1=0}^{L-m} \frac{(-1)^{j_1} (Z\mu/n)^{j_1} (Z\nu/n)^{j_2}}{j_1! j_2! (j_1+m)!(j_2+m)!}, \quad (49)$$

где

$$y \equiv \frac{1 - \cos\theta}{2}, \quad j_1 + j_2 = L - m.$$

Поскольку в параболических функциях от квантовых чисел $n_{1,2}$ зависят только нормировочные множители и гипергеометрические функции, из формул (45), (46) получаем, что по полным параболическим функциям раскладывается произведение

$$\exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \left(\frac{2Zr}{n}\right)^L \Theta_{Lm}(\theta) = \\ = \sum_{n_1=0}^{L-m} \check{C}_{nLm}^{nn_1m} f_{nn_1m}(\mu) f_{nn_2m}(\nu), \quad (50)$$

$$\check{C}_{nLm}^{nn_1m} = (-1)^{n_1} \frac{n^2 L!}{Z\sqrt{Z} 2^{m+1}} \times \\ \times \sqrt{\frac{(2L+1) (L+m)!(L-m)!}{n_1! n_2! (n_1+m)!(n_2+m)!}}, \quad n_1 + n_2 = L - m,$$

в котором до полной сферической функции $f_{nL}(r)\Theta_{Lm}(\theta)$ не хватает лишь функции $F(\dots; 2Zr/n)$, для которой ниже получено аналогичное разложение.

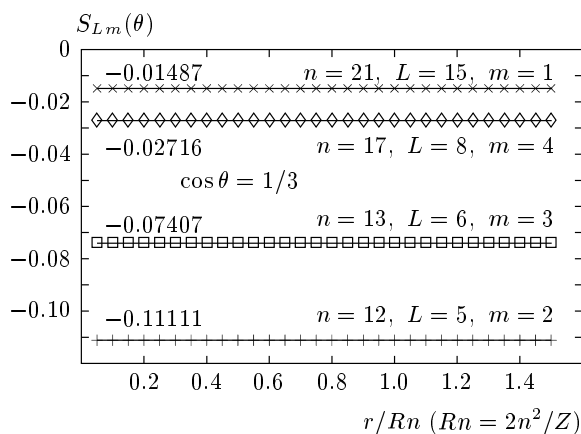


Рис. 1. Сумма S_{Lm} как функция расстояния r , вычисленная по формулам (43) (линии) и (45) (символы). Видно, что S_{Lm} не зависит от r . Например, при $n = 21, L = 15, m = 1$, она равна -0.01487 при любом r . Результаты расчета по двум указанным формулам совпадают при любых числах n, L, m

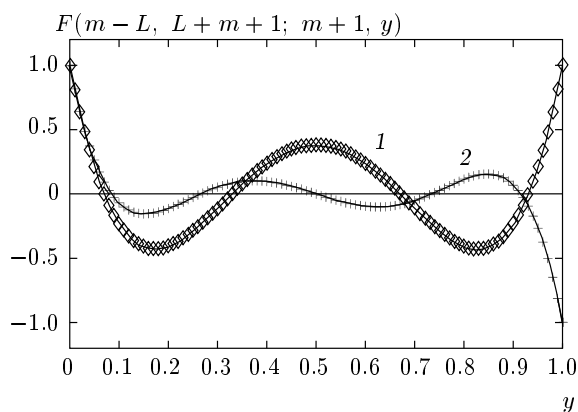


Рис. 2. Зависящая от угла θ полная гипергеометрическая функция $F(m - L, L + m + 1; m + 1; y)$, вычисленная по обычной формуле [8, 17] (линии) и по формуле (48) (символы) для $L = 4, m = 0$ (1); $L = 6, m = 1$ (2). Видно, что результаты расчета по двум указанным формулам совпадают

На рис. 1 показана сумма $S_{Lm}(\theta)$, вычисленная по формулам (43) и (45) для нескольких наборов чисел nLm . Видно, что для каждого набора этих чисел формулы (43), (45) определяют одну и ту же функцию, которая не зависит от r . На рис. 2 показана угловая гипергеометрическая функция $F(m - L, L + m + 1; m + 1; y)$, вычисленная с помощью обычной формулы [8, 17] и с помощью формулы (48), и видно совпадение результатов. На рис. 3 показана угловая функция $\Theta_{Lm}(\theta)$, вычисленная по

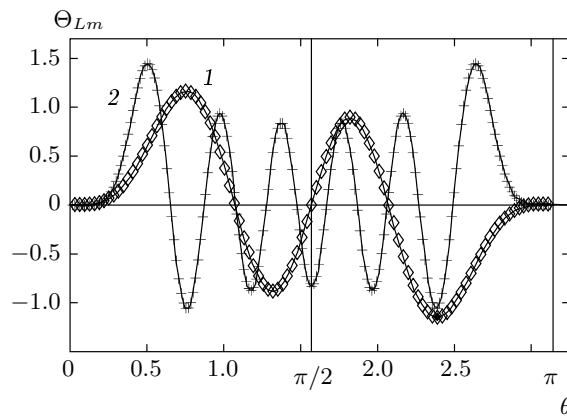


Рис. 3. Угловая функция $\Theta_{Lm}(\theta)$, вычисленная по обычной формуле (11) (линии), и по формуле (46) (символы) для $L = 7, m = 4$ (1); $L = 17, m = 7$ (2). Результаты расчетов по указанным формулам совпадают для каждой пары чисел L, m

обычной формуле (6) и по формуле (11), и также видно согласие этих формул.

4.2. Разложение радиальной функции

Сферическая радиальная функция $f_{nL}(r)$ не зависит от квантового числа m , поэтому для поиска ее разложения по параболическим функциям можно рассматривать произвольные значения квантового числа m . Рассмотрим соотношение (20) при $m = L$, когда оно становится разложением сферической радиальной функции по параболическим функциям. Действительно, у сферической угловой функции $\Theta_{Lm}(\theta)$ полная гипергеометрическая функция равна при $m = L$ единице и от угловой функции в этом случае остается нормировочный фактор N_{Lm} и множитель $\sin^m \theta$, который сокращается с таким же множителем у параболической функции, см. формулы (17), (18). Следовательно, при $m = L$ формула (20) действительно превращается в разложение сферической радиальной функции $f_{nL}(r)$ по произведениям вырожденных гипергеометрических функций, зависящих от параболически переменных. Радиальная функция $f_{nL}(r)$ не зависит от угла θ , поэтому и стоящая в правой части равенства (20) сумма параболических функций не должна при $m = L$ зависеть от угла θ .

Используя формулу (29) для коэффициентов $C_{n,L=m}^{nn_1m}$, соотношение (20) можно записать при $m = L$ в виде

$$f_{nL}(r) = N_{nL} \left(\frac{2Zr}{n}\right)^L \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) S_{n,m=L}(r), \quad (51)$$

где

$$S_{n,m}(r) \equiv N_S(n, L) \times \sum_{n_1=0}^{n-m-1} C_{Snm} F\left(-n_1; m+1; \frac{Z\mu}{n}\right) \times F\left(-n_2; m+1; \frac{Z\nu}{n}\right), \quad (52)$$

$$N_S(n, L) \equiv \frac{(2L+1)! (n-L-1)!}{(L!)^2 (n+L)!},$$

$$C_{Snm} \equiv \frac{(n_1+m)! (n_2+m)!}{n_1! n_2!},$$

причем $n_1 + n_2 = n - m - 1$.

Вырожденные гипергеометрические функции в этой сумме зависят от параболических переменных μ, ν и поэтому произведение этих функций формально зависит от угла θ . Однако сумма (52) не должна зависеть от угла θ и, действительно, не зависит от него при любых значениях квантовых чисел n, m и при любом r .

Например, при асимптотически больших расстояниях $r \rightarrow \infty$, когда вырожденная гипергеометрическая функция

$$F(-n_1; m+1; Z\mu/n) \Big|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{m!}{(n_1+m)!} \left(-\frac{Z\mu}{n}\right)^{n_1},$$

и аналогичное выражение можно записать для $F(-n_2, m+1; Z\nu/n)$, зависящая от произведения этих функций сумма $S_{n,m}(r)$ выражается через сумму:

$$S_{n,m}(r) \Big|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow \sum_{n_1=0}^{n-m-1} \frac{(1-y)^{n_1} y^{n_2}}{n_1! n_2!} = \frac{1}{(n-m-1)!},$$

$$0 \leq y \leq 1, \quad y \equiv \frac{1 - \cos \theta}{2},$$

которая равна одной и той же величине $1/(n-m-1)!$ при любом значении y из интервала $0 \leq y \leq 1$. Например, при $n_1 + n_2 = n - m - 1 = 3$ эта сумма равна

$$\frac{y^3}{6} + \frac{(1-y)y^2}{2} + \frac{(1-y)^2y}{2} + \frac{(1-y)^3}{6} = 1/6.$$

Интересно отметить, что при частном значении $m = 0$ коэффициент C_{Snm} не зависит от квантовых чисел $n_{1,2}$, но при этом сумма $S_{n,m}$ также не зависит от угла θ , как и при $m \neq 0$. Это совпадает с найденным выше разложением независимой от угла θ

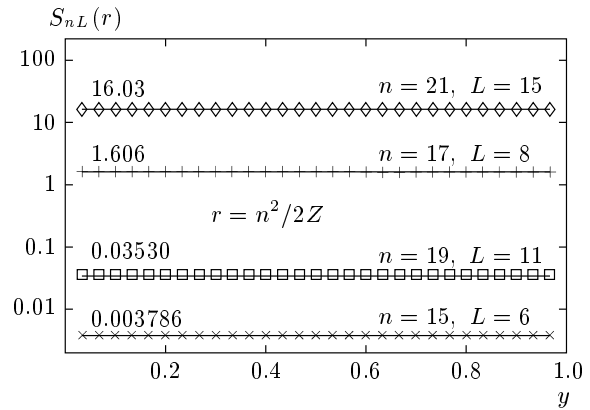


Рис. 4. Сумма S_{nL} , вычисленная как функция угла θ по формулам (52) (линии) и (53) (символы) для четырех значений чисел n, L . При всех n, L эта сумма не зависит от θ . Например, при $n = 21, L = 15$ сумма S_{nL} равна 16.03 при любом угле из интервала $0 \leq \theta \leq \pi$

волновой функции сферического S -состояния по параболическим функциям, когда $C_{nLm}^{nm_1m} = 1/\sqrt{n}$ при всех значениях квантовых чисел n_1, n_2 , см. формулу (30).

Независимость суммы $S_{nL}(r)$ от угла θ позволяет вычислять ее при любом θ . Можно, например, рассматривать (52) при: 1) $\theta = 0$, когда $\nu = 0, \mu = 2r$; 2) $\theta = \pi/2$ (плоскость $z = 0$), когда $\cos \theta = 0$ и $\mu = \nu = r$; 3) $\theta = \pi$, когда $\mu = 0, \nu = 2r$:

$$S_{n,m}(r) \equiv N_{S(n,L)} \sum_{n_1=0}^{n-m-1} C_{Snm} \times \begin{cases} F(-n_1; m+1; 2Zr/n), & \theta = 0, \\ F(-n_1; m+1; Zr/n) \times \\ \times F(-n_2; m+1; Zr/n), & \theta = \pi/2, \\ F(-n_2; m+1; 2Zr/n), & \theta = \pi. \end{cases} \quad (53)$$

Во всех трех случаях величина суммы $S_{n,m}(r)$ одинакова.

Проведенный численный расчет подтверждает независимость суммы $S_{n,m}$ от угла θ при любой величине r и при любых квантовых числах n, m . На рис. 4 показана эта сумма как функция угла θ , вычисленная по формулам (52), (53) при нескольких значениях квантовых чисел n, m . Из рис. 4 следует, что $S_{n,m}(r)$ действительно не зависит от угла θ .

Радиальная функция может быть записана в ви-

де $(k_1 + k_2 = n - L - 1)$

$$f_{nL}(r) = \frac{2Z\sqrt{Z}}{n^2(L!)^2} \sqrt{\frac{(n-L-1)!}{(n+L)!}} \times \left(\frac{2Zr}{n}\right)^L \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \sum_{k_1=0}^{n-L-1} \frac{(k_1+L)!(k_2+L)!}{k_1!k_2!} \times F\left(-k_1; L+1; \frac{Z\mu}{n}\right) F\left(-k_2; L+1; \frac{Z\nu}{n}\right). \quad (54)$$

Из формул (51), (52) следует разложение радиальной функции ${}_1F_1(\dots)$ ($k_1 + k_2 = n - L - 1$):

$$F\left(-n+L+1; 2L+2; \frac{2Zr}{n}\right) = \frac{(2L+1)!}{(L!)^2} \frac{(n-L-1)!}{(n+L)!} \times \sum_{k_1=0}^{n-L-1} \frac{(k_1+L)!(k_2+L)!}{k_1!k_2!} F\left(-k_1; L+1; \frac{Z\mu}{n}\right) \times F\left(-k_2; L+1; \frac{Z\nu}{n}\right). \quad (55)$$

Эта сумма не зависит от θ и ее также можно записать в виде

$$F\left(-n+L+1; 2L+2; \frac{2Zr}{n}\right) = \frac{(2L+1)!}{(L!)^2} \frac{(n-L-1)!}{(n+L)!} \times \sum_{k_1=0}^{n-L-1} \frac{(k_1+L)!(k_2+L)!}{k_1!k_2!} \times \begin{cases} F(-k_1; L+1; 2Zr/n), \\ F(-k_1; L+1; Zr/n) \times F(-k_2; L+1; Zr/n), \\ F(-k_2; L+1; 2Zr/n), \end{cases} \quad (56)$$

где $k_1 + k_2 = n - L - 1$ и во всех трех случаях величина суммы одинакова.

Сумма полных параболических функций $f_{nn_1m}(\mu)f_{nn_2m}(\nu)$ равна произведению $(n_1 + n_2 = n - L - 1)$

$$\sin^L \theta f_{nL}(r) = \frac{2^{L+1}\sqrt{Z}}{n} \sqrt{\frac{(n-L-1)!}{(n+L)!}} \times \sum_{n_1=0}^{n-L-1} \sqrt{\frac{(n_1+L)!(n_2+L)!}{n_1!n_2!}} \times f_{nn_1,m=L}(\mu)f_{nn_2,m=L}(\nu). \quad (57)$$

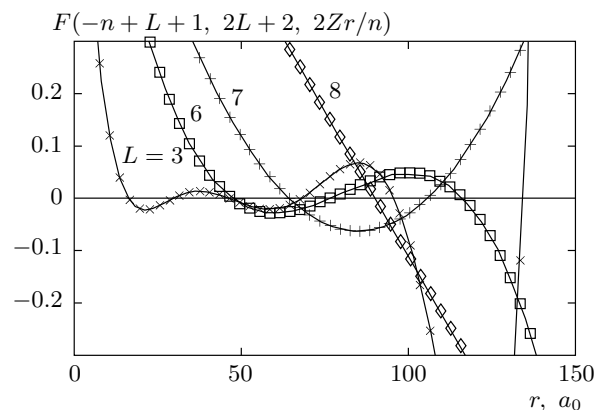


Рис. 5. Вырожденная гипергеометрическая функция $F(-n+L+1; 2L+2; 2Zr/n)$, вычисленная как полином по обычной формуле [8] (линии) и по формулам (55), (56) (символы) для состояний $n = 10$, $L = 3, 6, 7, 8$ и $Z = 1$; $a_0 = 5.29 \cdot 10^{-9}$ см — боровский радиус. Результаты всех расчетов совпадают

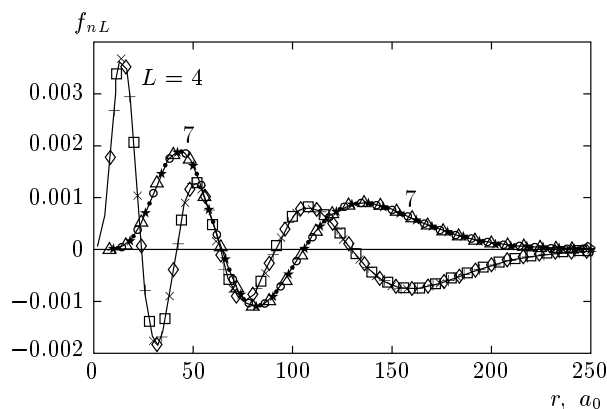


Рис. 6. Радиальная функция $f_{nL}(r)$, вычисленная по обычной формуле (11) (линии) и по формуле (54) с разными значениями угла θ (разные символы соответствуют разным значениям угла θ) для состояний $n = 10$, $L = 4, 7$; $Z = 1$. Видно совпадение результатов

На рис. 5 показана радиальная вырожденная гипергеометрическая функция $F(-n+L+1; 2L+2; 2Zr/n)$, вычисленная как полином [8] и как сумма произведений параболических вырожденных гипергеометрических функций, формулы (55), (56), для $n = 10$ и $L = 3, 6, 7, 8$. Из рис. 5 следует, что формулы (55), (56) верны. На рис. 6 показана сферическая радиальная функция $f_{nL}(r)$, вычисленная по обычной формуле (11) и с помощью суммы (54), и результаты совпадают.

5. ОСНОВНАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ $C_{nLm}^{nn_1m}$

Для получения основной формулы для коэффициента $C_{nLm}^{nn_1m}$ записываем полную сферическую функцию $f_{nL}(r)\Theta_{Lm}(\theta)$ с помощью выражений (47) и (54):

$$f_{nL}(r)\Theta_{Lm}(\theta) = C \sum_{j_1=0}^{L-m} \frac{(-1)^{j_1}}{j_1! j_2! (j_1+m)! (j_2+m)!} \times$$

$$\times \sum_{k_1=0}^{n-L-1} \frac{(k_1+L)!(k_2+L)!}{k_1! k_2!} \times$$

$$\times \left[\exp\left(-\frac{Z\mu}{2n}\right) \left(\frac{Z\mu}{n}\right)^{j_1+m/2} \times \right.$$

$$\times F\left(-k_1; L+1; \frac{Z\mu}{n}\right) \left. \right] \times$$

$$\times \left[\exp\left(-\frac{Z\nu}{2n}\right) \left(\frac{Z\nu}{n}\right)^{j_2+m/2} \times \right.$$

$$\times F\left(-k_2; L+1; \frac{Z\nu}{n}\right) \left. \right], \quad (58)$$

$$C \equiv (-1)^{L-m} \frac{Z\sqrt{2Z(2L+1)}}{n^2 L!} \times$$

$$\times \sqrt{\frac{(n-L-1)!(L+m)!(L-m)!}{(n+L)!}},$$

$$j_1 + j_2 = L - m, \quad k_1 + k_2 = n - L - 1.$$

Умножив (23) на $f_{nn_2m}(\nu)$ и проинтегрировав по ν с использованием «ортонормировки» параболических функций (9), получаем, что коэффициент $C_{nLm}^{nn_1m}$ равен двукратному интегралу:

$$C_{nLm}^{nn_1m} = \frac{n}{\sqrt{2Z}} \int_0^\infty f_{nn_2m}(\nu) d\nu \times$$

$$\times \int_0^\infty f_{nL}(r)\Theta_{Lm}(\theta) f_{nn_1m}(\mu) d\mu. \quad (59)$$

Подставляя (58) в (59), получаем

$$C_{nLm}^{nn_1m} = \text{const} \sum_{j_1=0}^{L-m} \frac{(-1)^{j_1+L-m}}{j_1! j_2! (j_1+m)! (j_2+m)!} \times$$

$$\times \sum_{k_1=0}^{n-L-1} \frac{(k_1+L)!(k_2+L)!}{k_1! k_2!} \times$$

$$\times J_\mu(n_1, j_1, k_1) J_\nu(n_2, j_2, k_2), \quad (60)$$

$$\text{const} = \frac{\sqrt{2L+1}}{L!(m!)^2} \times$$

$$\times \sqrt{\frac{(n-L-1)!(L+m)!(L-m)!(n_1+m)!(n_2+m)!}{n_1! n_2! (n+L)!}},$$

где $j_1 + j_2 = L - m$, $k_1 + k_2 = n - L - 1$ и при этом

$$(j_1 + k_1) + (j_2 + k_2) = n - m - 1 = n_1 + n_2. \quad (61)$$

Интеграл $J_\mu(n_1, j_1, k_1)$ равен

$$J_\mu(n_1, j_1, k_1) = \int_0^\infty \exp(-x) x^{m+j_1} \times$$

$$\times F(-n_1; m+1; x) F(-k_1; L+1; x) dx, \quad (62)$$

а интеграл $J_\nu(n_2, j_2, k_2)$ получается из интеграла $J_\mu(n_1, j_1, k_1)$ заменой квантовых чисел $n_1 \rightarrow n_2$, $j_1 \rightarrow j_2$ и $k_1 \rightarrow k_2$. Произведение интегралов $J_\mu J_\nu$ вычисляется в Приложении Е и $C_{nLm}^{nn_1m}$ получается равным

$$C_{nLm}^{nn_1m} = C_0 \times$$

$$\times \sum_{j_1=0}^{L-m} \frac{(-1)^{j_1}}{j_1! j_2! (j_1+m)! (j_2+m)! (n_1-j_1)! (n_2-j_2)!}, \quad (63)$$

$$C_0 \equiv \sqrt{2L+1}(L!) \times$$

$$\times \sqrt{\frac{(n-L-1)!(L+m)!(L-m)!}{(n+L)!}} \times$$

$$\times \sqrt{n_1! n_2! (n_1+m)! (n_2+m)!},$$

$$j_1 + j_2 = L - m. \quad (63a)$$

В этой сумме отличны от нуля лишь члены с $j_1 \leq n_1$ и $j_2 \leq n_2$, так как $(n_1 - j_1)! = \Gamma(n_1 - j_1 + 1)$ и, если аргумент $n_1 - j_1 + 1$ равен нулю или целому отрицательному числу, то гамма-функция равна $\pm\infty$, а $\left[1/(n_1 - j_1)!\right]_{j_1 > n_1} = 0$.

Рассмотрим перестановку параболических квантовых чисел $n_1 \leftrightarrow n_2$ в формулах (63), (63a) и одновременно перестановку $j_1 \leftrightarrow j_2$ в сумме (63). Коэффициент C_0 и знаменатель в сумме (63) не меняются при этих перестановках. Знаковый множитель в числителе можно записать в виде

$$(-1)^{j_1} = (-1)^{(j_1+j_2)-j_2} = (-1)^{L-m} (-1)^{j_2}.$$

Величина j_2 меняется в пределах $0 \leq j_2 \leq L - m$, как и число j_1 , поэтому из формулы (63) после этих перестановок следуют соотношения симметрии (3) и (4) для коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$.

Из формулы (63) следуют все найденные выше частные значения коэффициента $C_{nLm}^{nn_1m}$. Рассмотрим несколько примеров. При максимальной при данном n величине момента $L = n - 1$ верхний предел суммы (63) равен $L - m = n - m - 1$ и поэтому области изменения чисел $j_{1,2}$ и чисел $n_{1,2}$ одинаковы: $0 \leq j_1 \leq n - m - 1$. Из факта совпадения этих областей следует, что только один член суммы (63) отличен от нуля, когда $j_1 = n_1$ и одновременно $j_2 = n_2$, а все остальные члены суммы (63) равны нулю, так как если $j_1 < n_1$, то $j_2 > n_2$ (и наоборот) и члены суммы равны нулю из-за равенства нулю множителей $1/(n_2 - j_2)!$ или $1/(n_1 - j_1)!$. При этом выражение (63) совпадает с выражением (41) для коэффициента $C_{nLm}^{nn_1m}$, полученным другим путем.

В случае максимального дипольного момента штарковского состояния, когда $n_1 = n - m - 1$, а $n_2 = 0$, в сумме (63) отличен от нуля также только один член с $j_2 = n_2 = 0$, $j_1 = L - m$, и выражение (63) совпадает с выражением (40).

Формула (63) оказывается применимой до $n = 500$ и $L - m \approx 200$, что существенно превышает пределы применимости формул (26), (27).

Если в полученных в работах [3–7] формулах положить $m = m'$, то величины коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$ будут совпадать с этими величинами, найденными в данной работе. Если, например, в формуле (27) из работы [5] положить $m' = m$, то для $C_{nLm}^{nn_1m}$ получается следующее выражение:

$$C_{nLm}^{nn_1m} = \sum_{k=0}^{\min(n-L-1, n_1)} \frac{(-1)^k C_0 / (L - n_1 + k)! (L - m - n_1 + k)!}{k! (n - L - 1 - k)! (n_1 - k)! (n_1 + m - k)!}. \quad (64)$$

Формально сумма (64) отличается от суммы (63), но численные значения этих сумм одинаковы и поэтому величины коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$, получаемые с помощью сумм (63) и (64) одинаковы, так как при $m = m'$ константы C_0 , на которые умножаются эти суммы, также одинаковы.

На рис. 7 показана зависимость коэффициента $C_{nLm}^{nn_1m}$ от момента L , вычисленная по формуле (63), в сравнении с результатами расчета с помощью интеграла (24) при вычислении волновых функций методом эталонного уравнения, который излагается ниже.

6. МЕТОД ЭТАЛОННОГО УРАВНЕНИЯ

Для состояний с большими главными квантовыми числами $n \geq 200$ вычисление коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$ с помощью формул (63) и (64) практически невозможно, так как для таких значений n расчет по этим формулам необходимо проводить с точностью до нереально большого числа десятичных знаков. В этом разделе для больших n расчет коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$ проводится с помощью интегралов (24) и (37), (93) (см. далее), в которые подставляются волновые функции, вычисляемые методом модифицированного квазиклассического приближения, называемого методом эталонного уравнения.

Стандартная форма волнового уравнения. Приведем уравнение (7) для параболических функций и аналогичное уравнение для сферических радиальных функций [8] к одному и тому же виду.

Введем для этого новую переменную $x = Zr/n$ для сферической функции $\phi(x) = x f_{nL}(x)$ и $x = Z\mu/n$ (или $x = Z\nu/n$) для параболической функции $\phi(x)$. Эти уравнения преобразуются в таких переменных к одному и тому же виду:

$$\frac{d^2 \phi_n}{dx^2} + k^2(x) \phi_n(x) = 0, \quad (65)$$

$$k(x) = \frac{1}{x} \sqrt{(x - x_1)(x - x_2)}.$$

Форма этого уравнения удобна тем, что аналитические выражения интегралов от квазиимпульсов $k(x)$ в сферических и параболических координатах,

$$J(x) = \int_{x_1}^x \sqrt{(x_1 - x)(x - x_2)} \frac{dx}{x}, \quad (66)$$

будут одинаковыми, см. ниже. Поскольку, однако, как переменные, так и величины точек поворота для параболических и сферических функций различны и равны

$$x_{1,2}^{par} = \alpha_1 \pm \sqrt{\alpha_1^2 - \frac{m^2 - 1}{4}}, \quad (67)$$

$$x_{1,2}^{sph} = n \pm \sqrt{n^2 - L(L + 1)},$$

где

$$\alpha_{1,2} = n_{1,2} + \frac{|m| + 1}{2}, \quad \alpha_1 + \alpha_2 = n,$$

$$\beta_{1,2} = \frac{\alpha_{1,2}}{n}, \quad \beta_1 + \beta_2 = 1$$

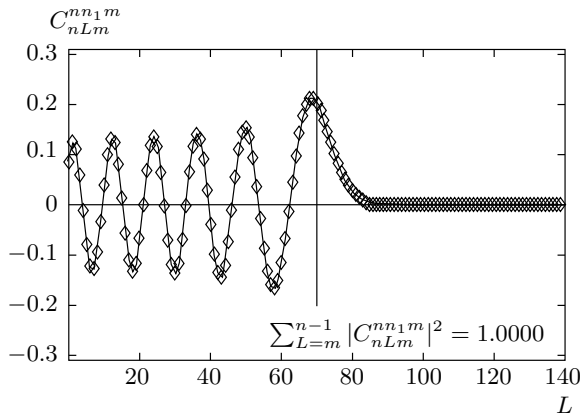


Рис. 7. Зависимость от орбитального момента L коэффициента $C_{nLm}^{nn_1m}$, вычисленного по формуле (63) (линии) и методом эталонного уравнения, интеграл (24) (ромбы), для состояний с квантовыми числами $n = 140$, $n_1 = 10$, $m = 0$. Число пересечений этой зависимости с осью x равно n_1

(классически разрешенной является область $x_2 \leq x \leq x_1$), то количественно сферические и параболические волновые функции различаются. Они различаются также тем, что сферическая радиальная функция равна $f_{nL}(r) = \phi_{nL}(r)/r$, а параболическая — $f_{nn_1m}(\mu) = \phi_{nn_1m}(\mu)/\sqrt{\mu}$ и то же для функции от ν .

Формулы (65), (66) оказываются применимыми также и для сферической угловой функции $\Theta_{Lm}(\theta)$. Избавляясь от первой производной в полном дифференциальном уравнении для этой функции [8], приходим к уравнению

$$\frac{d^2 \tilde{\Theta}_{Lm}(\theta)}{d\theta^2} + \left[\left(L + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{m^2 - 1/4}{\sin^2 \theta} \right] \times \tilde{\Theta}_{Lm}(\theta) = 0, \quad (68)$$

$$\Theta_{Lm}(\theta) = \frac{\tilde{\Theta}_{Lm}(\theta)}{\sqrt{\sin \theta}},$$

и интеграл от квазиимпульса равен

$$J_{\Theta}^{L,m}(\theta) = \int_{\theta_1}^{\theta} k_{\Theta}(\theta) d\theta = \int_{\theta_1}^{\theta} \sqrt{\left(L + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{m^2 - 1/4}{\sin^2 \theta}} d\theta. \quad (69)$$

Выносим $\sin^{-2} \theta$ из под знака корня в (69) и используем тождество

$$\frac{d\theta}{\sin \theta} = \frac{\sin \theta d\theta}{\sin^2 \theta} = \frac{-d(\cos \theta)}{1 - \cos^2 \theta} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{1 + \cos \theta} + \frac{1}{1 - \cos \theta} \right) d(\cos \theta). \quad (70)$$

Вводим затем новые переменные x^{\pm} и приводим интеграл $J_{\Theta}^{L,m}(\theta)$ к сумме двух формально одинаковых интегралов $J_+(x_1^+, x_2^+, x^+)$ и $J_-(x_1^-, x_2^-, x^-)$:

$$J_{\Theta}^{L,m}(x) = J_+(x_1^+, x_2^+, x^+) + J_-(x_1^-, x_2^-, x^-), \quad (71)$$

$$x^{\pm} \equiv \frac{2L + 1}{2} \frac{1 \pm \cos \theta}{2},$$

$$J_{\pm}(x_1^{\pm}, x_2^{\pm}, x^{\pm}) = \mp \int_{x_1^{\pm}}^{x^{\pm}} \sqrt{(x^{\pm} - x_1^{\pm})(x_2^{\pm} - x^{\pm})} \frac{dx^{\pm}}{x^{\pm}}, \quad (72)$$

где точки поворота $\theta_{1,2}$ равны

$$\cos \theta_{1,2} = \pm K_{Lm}, \quad K_{Lm} \equiv \sqrt{1 - \frac{4m^2 - 1}{(2L + 1)^2}}, \quad (73)$$

$$x_{1,2}^{\pm} = \frac{2L + 1}{2} \left(\frac{1 \pm K_{Lm}}{2} \right),$$

причем $\theta_2 = \pi - \theta_1$, $\cos \theta_2 = -\cos \theta_1$. При $m = 0$ величина $K_{Lm} > 1$ и точек поворота нет.

Интегралы (72) совпадают с интегралом (66) и, следовательно, для всех кулоновских сферических и параболических функций можно использовать одно и то же выражение для интеграла от квазиимпульса.

Сферическая угловая функция $\Theta_{Lm}(\theta)$ симметрична относительно отражения в центре, т. е. при замене $\theta \rightarrow \pi - \theta$. Поэтому она зависит от суммы двух интегралов от квазиимпульсов $J_+(x^+) + J_-(x^-)$, которая обладает этой симметрией, и это гарантирует симметрию квазиклассического выражения для $\Theta_{Lm}(\theta)$. Если в полном уравнении для угловой функции [8] перейти к новой переменной $x = \cos \theta$ [9] и после этого избавиться от первой производной, то придем к уравнению, интеграл от квазиимпульса которого также определяется формулой (66). Точки поворота в этом случае равны

$$\cos \theta_{1,2} = \pm \sqrt{1 - \frac{m^2 - 1}{L(L + 1)}},$$

но их отличие от точек (73) мало при больших L, m и не превышает неточности квазиклассического приближения. Квазиимпульс в этом случае также можно записать в виде суммы двух квазиимпульсов с

необходимой симметрией и выражение для $\Theta_{Lm}(\theta)$ также будет симметрично.

Метод эталонного уравнения. В квазиклассическом приближении волновые функции обращаются в бесконечность в точках поворота $x = x_{1,2}$, так как квазиимпульс $k(x)$ равен нулю в этих точках. Вблизи полюсов волновая функция пропорциональна $|x - x_{1,2}|^{-1/4}$ и, хотя интеграл от квазиимпульса при такой зависимости сходится, ошибка в расчете коэффициента $C_{nLm}^{nn_1m}$ оказывается весьма большой. Поэтому квазиклассика неприменима для вычисления коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$.

В методе эталонного уравнения [14–16] интегралы от квазиимпульсов считаются аргументами не плоских волн, как в обычном квазиклассическом приближении, когда электрон считается квазисвободной частицей, а аргументами функции Эйри, когда электрон считается движущимся в однородном электрическом поле, напряженность которого равна r^{-2} . В этом случае волновая функция, функция Эйри, не имеет полюсов в точках поворота, а вдали от точек поворота совпадает с квазиклассической функцией. При этом для коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$ получаются корректные результаты.

Волновая функция в методе эталонного уравнения записывается в виде [14, 15]:

$$\phi_n(x) = \text{const} \left(\frac{t}{k^2(x)} \right)^{1/4} \Phi(t). \quad (74)$$

Функция Эйри $\Phi(t)$ выражается через модифицированные функции Бесселя $J_\nu(x)$ и $K_\nu(x)$ [8, 17], а зависящая от x величина t определяется интегралом от квазиимпульса. В результате в подбарьерной области $x \geq x_1$ параболическая и сферическая радиальная волновые функции равны

$$f_{nn_1m}(x) = \frac{C_{nn_1m} t^{3/4}}{\sqrt{6\pi x k(x)}} K_{1/3}(I_1(x)), \quad (75)$$

$$t = \left(\frac{3}{2} I_1(x) \right)^{2/3},$$

$$f_{nL}(x) = \frac{C_{nL} t^{3/4}}{x \sqrt{3\pi k(x)}} K_{1/3}(I_1(x)), \quad x \geq x_1. \quad (76)$$

В подбарьерной области величина $t > 0$. При $x \leq x_2$ интеграл $I_1(x)$ заменяется на $I_2(x)$ (см. ниже формулу (87)). Функции (75) и (76) конечны в точках поворота, так как в этих точках как $k(x) = 0$, так и $t = 0$, а их отношение равно конечной величине: $t^{3/4}/\sqrt{k(x)} = \text{const}$.

Сравнивая асимптотику функций (75), (76) при $x \rightarrow \infty$ с асимптотикой функций $f_{nn_1m}(\mu = 2r)$ и $f_{nL}(r)$, находим нормировочные константы C_{nn_1m} для параболических функций:

$$C_{nn_1m}^{m=0} = (-1)^{n_1} \frac{2\sqrt{Z/n}}{n_1!} \left(\frac{x_1 + |x_2|}{2e} \right)^{\alpha_1} \times \exp \left(\frac{1}{2} \arcsin \frac{x_1 - |x_2|}{x_1 + |x_2|} - \frac{\pi}{4} \right), \quad (77)$$

$$C_{nn_1m}^{m>0} = \frac{(-1)^{n_1} \cdot 2\sqrt{Z/n}}{\sqrt{n_1!(n_1 + m)!}} \times \left(\frac{x_1 - x_2}{2e} \right)^{\alpha_1} \left(\frac{\sqrt{x_1} + \sqrt{x_2}}{\sqrt{x_1} - \sqrt{x_2}} \right)^{\sqrt{m^2-1}/2}, \quad (78)$$

где $e = 2.718\dots$, и константу C_{nL} для сферической функции:

$$C_{nL} = \frac{(-1)^{n-L-1} (2Z\sqrt{Z}/n^2)}{\sqrt{(n+L)!(n-L-1)!}} \times \left(\frac{n^2 - \kappa_L^2}{e^2} \right)^{n/2} \left(\frac{n + \kappa_L}{n - \kappa_L} \right)^{\kappa_L/2}, \quad (79)$$

где $\kappa_L \equiv \sqrt{L(L+1)}$.

В классически разрешенной области эти функции равны

$$f_{nn_1m}(x) = \frac{C_{nn_1m} t^{3/4}}{\sqrt{18xk(x)/\pi}} \times \left[J_{-1/3} \left(\frac{2}{3} |t|^{3/2} \right) + J_{1/3} \left(\frac{2}{3} |t|^{3/2} \right) \right], \quad (80)$$

$$f_{nL}(x) = \frac{C_{nL} t^{3/4}}{x \sqrt{9k(x)/\pi}} \times \left[J_{-1/3} \left(\frac{2}{3} |t|^{3/2} \right) + J_{1/3} \left(\frac{2}{3} |t|^{3/2} \right) \right], \quad (81)$$

$$\frac{2}{3} |t|^{3/2} = I_{12}(x), \quad x \leq x_1, \quad \frac{2}{3} |t|^{3/2} = I_{21}(x), \quad x \geq x_2, \quad t \leq 0,$$

интегралы I_{12} , I_{21} определены ниже, см. (88)–(92). На рис. 7 показана зависимость коэффициента $C_{nLm}^{nn_1m}$ от L , вычисленная по формуле (24) с подстановкой формул (75), (76) и (80), (81) для сферической радиальной и параболической волновых функций в сравнении с расчетом по формуле (63). Из рис. 7 следует совпадение результатов.

Квазиклассическая формула для угловой функции $\Theta_{Lm}(\theta)$ в классически разрешенной области имеет вид

$$\Theta_{Lm}^{Class}(\theta) = C_{Lm} \frac{\cos\left(\left|I_{21}(x^-) - I_{12}(x^+)\right| - \pi/4\right)}{q_{angl}(\theta)}, \quad (82)$$

$$q_{angl}(\theta) = \left|\sin^2 \theta - \frac{4m^2 - 1}{(2L + 1)^2}\right|^{1/4}, \quad (83)$$

$$C_{Lm} = \frac{2^m}{\sqrt{\pi}} \left[L(L + 1) - m^2 + \frac{1}{2}\right]^{1/4} \times \frac{\Gamma((L + m + 1)/2)}{\Gamma(1 + (L - m)/2)} \sqrt{\frac{(L - m)!}{(L + m)!}}. \quad (84)$$

Нормировочная константа C_{Lm} определялась при сравнении выражения (82) с точной шаровой функцией при $\theta = \pi/2$ (см. [17], с. 1023, формулы (8.756.1) и (2)). В методе эталонного уравнения угловая функция в классически разрешенной области равна

$$\Theta_{Lm}^{etal}(\theta) = \frac{C_{Lm}(\sqrt{\pi}/3)t^{3/4}}{q_{angl}(\theta)} \times (J_{-1/3}(T) + J_{1/3}(T)), \quad (x_2 \leq x \leq x_1), \quad (85)$$

$$t = \left(\frac{3}{2}T\right)^{2/3}, \quad (85a)$$

$$T \equiv |J_{21}(x_1^+, x_2^+, x^+) - J_{12}(x_2^-, x_1^-, x^-)|,$$

а в подбарьерной области —

$$\Theta_{Lm}^{etal}(\theta) = \frac{C_{Lm}}{\sqrt{3\pi}} \frac{t^{3/4} K_{1/3}(T)}{q_{angl}(\theta)}, \quad t = \left(\frac{3}{2}T\right)^{2/3}, \quad (86)$$

$$T \equiv |J_2(x_2^+, x_1^+, x^+) - J_1(x_1^-, x_2^-, x^-)|, \quad x \geq x_1, \quad (86a)$$

$$T \equiv |J_1(x_2^+, x_1^+, x^+) - J_2(x_1^-, x_2^-, x^-)|, \quad x \leq x_2. \quad (86b)$$

Интегралы от квазиимпульсов вычисляются элементарно [17] и для подбарьерных областей интегралы

$$I_1(x_1, x_2, x) = \int_{x_1}^x k(x') dx', \quad x \geq x_1,$$

$$I_2(x_1, x_2, x) = \int_{x_2}^x k(x') dx', \quad x \leq x_2,$$

($x_2 < x_1$), формально одинаковы и равны

$$I_{1,2}(x_1, x_2, x) = Kr(x) - (x_1 + x_2) \times \ln \frac{\sqrt{|x - x_1|} + \sqrt{|x - x_2|}}{\sqrt{x_1 - x_2}} - 2\sqrt{x_1 x_2} \ln \frac{\sqrt{x_1|x - x_2|} - \sqrt{x_2|x - x_1|}}{\sqrt{x(x_1 - x_2)}}, \quad x_2 < x_1 \leq x, \quad x \leq x_2 < x_1, \quad (87)$$

где

$$Kr(x) \equiv \sqrt{|(x - x_1)(x - x_2)|}.$$

В области классически разрешенного движения $x_2 \leq x \leq x_1$ интегралы от квазиимпульсов тоже вычисляются элементарно. Интеграл

$$I_{21}(x_1, x_2, x) = \int_{x_2}^x k(x') dx'$$

равен

$$I_{21}(x_1, x_2, x) = Kr(x) + \sqrt{x_1 x_2} \times \left[\arcsin\left(1 - \frac{2x_1}{x} \frac{x - x_2}{x_1 - x_2}\right) - \frac{\pi}{2} \right] - \frac{x_1 + x_2}{2} \left[\arcsin\left(1 - 2 \frac{x - x_2}{x_1 - x_2}\right) - \frac{\pi}{2} \right], \quad x_2 \leq x \leq x_1, \quad (88)$$

а интеграл

$$I_{12}(x_1, x_2, x) = \int_{x_1}^x k(x') dx'$$

получается из этого выражения перестановкой $x_1 \leftrightarrow x_2$ и изменением знаков

$$\sqrt{x_1 x_2} \rightarrow -\sqrt{x_1 x_2}, \quad \left(-\frac{x_1 + x_2}{2}\right) \rightarrow \frac{x_1 + x_2}{2}.$$

В случае отсутствия второй точки поворота, $x_2 = 0$, формулы (87), (88) переходят в полученные ранее формулы [19]:

$$I_1^0(x_1, x) = \int_{x_1}^x k(x') dx' = \sqrt{x(x - x_1)} - x_1 \ln \frac{\sqrt{x} + \sqrt{x - x_1}}{\sqrt{x_1}}, \quad x \geq x_1, \quad (89)$$

$$I_{12}^0(x_1, x) = \int_{x_1}^x k(x') dx' = \sqrt{x(x_1 - x)} + x_1 \left[\arcsin \sqrt{\frac{x}{x_1}} - \frac{\pi}{2} \right], \quad x \leq x_1. \quad (90)$$

Этот случай имеет место у сферической радиальной функции $f_{nL}(r)$ с нулевым моментом $L = 0$ и у параболических функций при $|m| = 1$.

У угловой функции $\Theta_{Lm}(\theta)$ при $m = 0$ реальных точек поворота нет и интегралы от квазиимпульсов оказываются равными $[\Theta_{Lm}(\theta), m = 0, x_2 < 0]$:

$$I_{12,21}^{\Theta, m=0}(x_1, x_2, x) = Kr(x) - \frac{1}{2} \ln \left[\frac{x_1}{x} \left(1 + \frac{2Kr(x)}{1 + 2x_1(x_1 + x_2)} \right) \right] \pm \frac{x_1 + x_2}{2} \left[\arcsin \left(1 - 2 \frac{x_1 - x}{x_1 - x_2} \right) - \frac{\pi}{2} \right], \quad 0 \leq x < x_1, \quad (91)$$

причем знак «+» относится к интегралу $I_{12}^{\Theta, m=0}$, а знак «-» — к $I_{21}^{\Theta, m=0}$.

При $m = 0$ у параболической функции f_{nn_1m} имеется только одна реальная точка поворота x_1 , а $x_2 < 0$ и интегралы от квазиимпульсов для подбарьерной области оказываются равными $[f_{nn_1m}(x), m = 0, x_2 < 0]$:

$$I_{1,par}^{m=0}(x_1, x_2, x) = Kr(x) + \frac{1}{2} \left[\arcsin \left(1 + \frac{2x_2(x - x_1)}{x(x_1 - x_2)} \right) - \frac{\pi}{2} \right] - \frac{x_1 + x_2}{2} \ln \left(1 + 2 \frac{Kr(x) + x - x_1}{x_1 - x_2} \right), \quad x \geq x_1, \quad (92)$$

а интеграл $I_{12,par}^{m=0}(x_1, x_2, x)$ дается формулой (91).

Точность метода эталонного уравнения возрастает с ростом n . Точность расчета коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$ возрастает при использовании симметрии угловой функции при преобразовании формулы (37) к виду

$$C_{nLm}^{nn_1m} = 2^{-n+1/2} \sqrt{\frac{(n+L)!(n-L-1)!}{n_1!n_2!(n_1+m)!(n_2+m)!}} \times \int_0^{\pi/2} \sin^m \theta \Gamma(\theta) \Theta_{Lm}(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (93)$$

$$\Gamma(\theta) \equiv (1 - \cos \theta)^{n_1} (1 + \cos \theta)^{n_2} + (-1)^{L-m} (1 + \cos \theta)^{n_1} (1 - \cos \theta)^{n_2}. \quad (93a)$$

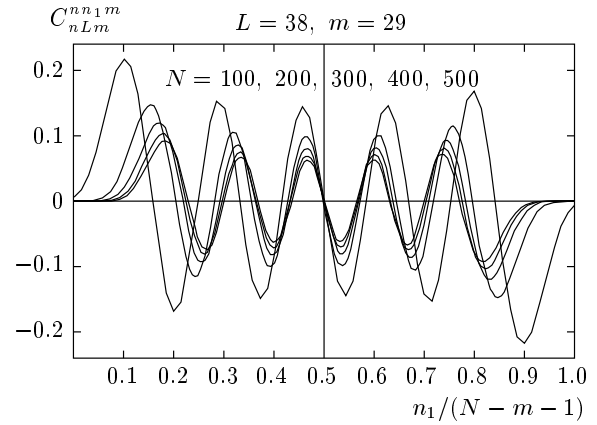


Рис. 8. Зависимость от квантового числа n_1 коэффициента $C_{nLm}^{nn_1m}(n_1)$, вычисленного по формуле (93) с использованием метода эталонного уравнения для функции $\Theta_{Lm}(\theta)$, формулы (85), (86). По оси x отложена переменная $n_1/(N - m - 1)$, где $N - m - 1$ — максимальная величина числа n_1 при фиксированных значениях N и m . Эта переменная дискретна и меняется в пределах от 0 до 1. Дискретностью этой переменной объясняются переломы у показанных на рисунке кривых

На рис. 8 показаны коэффициенты $C_{nLm}^{nn_1m}$, вычисленные по этой формуле для состояний $100 \leq n \leq 500$ с использованием метода эталонного уравнения для вычисления $\Theta_{Lm}(\theta)$, формулы (85), (86). Равенство единице нормировочной суммы квадратов этих коэффициентов выполнялось с точностью 10^{-3} – 10^{-4} .

7. СЕЧЕНИЕ L-ПЕРЕМЕШИВАНИЯ АТОМНЫМИ ИОНАМИ

Если расстояние R между возбужденным атомом и ионом много больше размера ридберговской орбиты, то взаимодействие $V(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ возбужденного электрона с ионом A^+ можно разложить по обратным степеням R :

$$V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = -\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \approx -\frac{1}{R} + \frac{r \cos \theta_{rR}}{R^2} + \dots + O(R^{-3}), \quad (94)$$

и поле иона напряженностью R^{-2} можно считать однородным в пределах ридберговской орбиты. Волновыми функциями электрона в кулоновском и слабом однородном электрическом полях являются парабо-

лические функции $F_{nn_1m}(\mathbf{r})$. Энергии этих штарковских состояний в поле иона равны [2, 8]:

$$E_{n,m,n_1}(R) \approx E_n - \frac{d_{n_1}^{n,m}}{R^2} + \dots, \quad (95)$$

$$d_{n_1}^{n,m} = -\frac{3n(n_1 - n_2)}{2Z}.$$

Функции $F_{nn_1m}(\mathbf{r})$, определенные в системе координат с осью z , направленной по вектору межъядерного расстояния \mathbf{R} , можно использовать в качестве волновых функций адиабатических состояний, несмотря на то что эти функции и дипольные моменты $d_{n_1}^{n,m}$ не зависят от поля иона вследствие вырождения кулоновских уровней энергии. Если перед столкновением возбужденный электрон находится в «сферическом» состоянии $\psi_{nL_0m}(\mathbf{r})$, то, согласно формуле (1), заселенными до столкновения оказываются все адиабатические состояния с теми же квантовыми числами n, m , что и начальное состояние, и в произвольный момент времени t волновая функция равна

$$\Phi(t, \mathbf{r}) = \exp\left(-i \int_{t_0}^t E_n dt'\right) \times \sum_{n_1=0}^{n-|m|-1} C_{nL_0m}^{nn_1m} F_{n,m,n_1}(\mathbf{r}) \times \exp\left(-i \int_{t_0}^t (E_{n,n_1,m}(R(t')) - E_n) dt'\right), \quad (96)$$

где $t_0 \rightarrow -\infty$ — начальный момент времени. В конце столкновения, при $t \rightarrow +\infty$, эту функцию можно записать в виде

$$\Phi(t \rightarrow \infty, \mathbf{r}) = \beta_0(t) \sum_{n_1=0}^{n-|m|-1} C_{nL_0m}^{nn_1m} F_{n,m,n_1}(\mathbf{r}) \beta_{n_1}^{n,m}(\varrho), \quad (97)$$

где

$$\beta_0(t) \equiv \exp\left(-i \int_{t_0}^t E_n dt'\right),$$

$$\beta_{n_1}^{n,m}(\varrho) \equiv \exp\left(-i \int_{-\infty}^{\infty} (E_{n,m,n_1} - E_n) dt\right) \equiv \exp(i\alpha_{n_1}^{n,m}), \quad \alpha_{n_1}^{n,m} \equiv \frac{\pi d_{n_1}^{n,m}}{v\varrho}. \quad (98)$$

Траектория иона прямолинейная, $R = \sqrt{\varrho^2 + x^2}$, расстояние вдоль траектории $x = vt$ (v — скорость столкновения) отсчитывается от точки наименьшего расстояния между ионом и атомом в ридберговском состоянии, когда межъядерное расстояние R равно прицельному параметру $R = \varrho$.

Если пренебречь переходами между адиабатическими состояниями во время столкновения, то вероятность $P_{L_0 \rightarrow L}^{n,m}(\varrho)$ образования после столкновения состояния $\psi_{nLm}(\mathbf{r})$, т. е. вероятность перехода $\psi_{n,L_0,m} \rightarrow \psi_{nLm}$, будет равна

$$P_{L_0 \rightarrow L}^{n,m}(\varrho) = \left| \int \psi_{nLm}(\mathbf{r}) \Phi(t = \infty, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 = \left| \sum_{n_1=0}^{n-|m|-1} \beta_{n_1}^{n,m}(\varrho) C_{nL_0m}^{nn_1m} C_{nLm}^{nn_1m} \right|^2. \quad (99)$$

Вероятность (99) определяется перемешиванием временных фаз адиабатических волновых функций, что было обнаружено Фирсовым [20] при исследовании резонансной перезарядки $\text{H}_a(1s) + \text{H}_b^+ = \text{H}_a^+ + \text{H}_b(1s)$. Собельман [21] (см. с. 329 в книге [21]) оценивал этим же методом вероятность перехода $\text{H}(2s) \rightarrow \text{H}(2p)$ в однородном электрическом поле и показал, что время этого перехода в поле 300 В/см примерно равно времени радиационного перехода $\text{H}(2p) \rightarrow \text{H}(1s) + \hbar\nu$. Эти эффекты обусловлены вырождением кулоновских уровней энергии с одним и тем же главным квантовым числом n .

При $L = L_0$ из формулы (99) получаем вероятность остаться в начальном состоянии:

$$P_{L_0}^{n,m}(\varrho) = \left| \sum_{n_1=0}^{n-|m|-1} \beta_{n_1}^{n,m}(\varrho) (C_{nL_0m}^{nn_1m})^2 \right|^2. \quad (100)$$

Сумма вероятности остаться в начальном состоянии и полной вероятности изменения момента $P_{L_0 \rightarrow L}^{tot}(\varrho)$ равна единице:

$$P_{L_0 \rightarrow L}^{tot}(\varrho) + P_{L_0}^{n,m}(\varrho) = 1.$$

Поэтому полная вероятность изменения момента равна

$$P_{L_0 \rightarrow L}^{tot}(\varrho) \equiv \sum_{L \neq L_0}^{n-1} P_{L_0 \rightarrow L}^{n,m}(\varrho) = 1 - \left| \sum_{n_1=0}^{n-|m|-1} \beta_{n_1}^{n,m}(\varrho) (C_{nL_0m}^{nn_1m})^2 \right|^2. \quad (101)$$

Это выражение получается и при суммировании вероятности (99) по $L \neq L_0$ с использованием соотношений ортонормировки (5) для коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$.

Асимптотика $\varrho \rightarrow \infty$ и дипольно разрешенные переходы. При асимптотически больших прицельных параметрах $\beta_{n_1}^{n,m}(\varrho)$ разлагается в ряд:

$$\frac{\pi d_{n_1}^{n,m}}{v\varrho} \rightarrow 0, \quad \beta_{n_1}^{n,m}(\varrho) = \exp\left(\frac{i\pi d_{n_1}^{n,m}}{v\varrho}\right) \approx \approx 1 + \frac{i\pi d_{n_1}^{n,m}}{v\varrho} - \frac{1}{2} \left(\frac{\pi d_{n_1}^{n,m}}{v\varrho}\right)^2 + \dots \quad (102)$$

Сумма в формулах (100), (101) при учете первого члена разложения в (102) равна сумме квадратов модулей коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$, которая равна 1, см. формулу (5). Поэтому вероятность остаться в начальном состоянии равна в этом пределе единице, а полная вероятность изменения момента стремится к нулю при $\varrho \rightarrow \infty$, как и должно быть.

Сумма в (100) и (101) при учете второго члена разложения (102):

$$\frac{i\pi}{v\varrho} \sum_{n_1=0}^{n-m-1} d_{n_1}^{n,m} (C_{nL_0m}^{nn_1m})^2 = 0, \quad (103)$$

равна нулю, так как квадрат коэффициента $(C_{nL_0m}^{nn_1m})^2$ симметричен (см. формулу (3)), дипольный момент $d_{n_1}^{n,m}$ антисимметричен, и, следовательно, их произведение антисимметрично относительно перестановки $n_1 \leftrightarrow n_2$. Если имеется центральный член суммы (103) с $n_1 = n_2$, то он также равен нулю, так как нулю равен дипольный момент этого состояния $d_{n_1}^{n,m}(n_1 = n_2) = 0$. Отсюда следует, что главный член разложения при $\varrho \rightarrow \infty$ полной вероятности изменения момента равен

$$P_{L_0 \rightarrow L}^{tot}(\varrho) \approx \left(\frac{\pi}{v\varrho}\right)^2 \sum_{n_1=0}^{n-|m|-1} (d_{n_1}^{n,m} C_{nL_0m}^{nn_1m})^2. \quad (104)$$

Вероятность $P_{L_0 \rightarrow L}^{n,m}(\varrho)$ конкретного перехода $L_0 \rightarrow L$ при $\varrho \rightarrow \infty$ определяется вторым членом разложения экспоненты (102) и равна

$$P_{L_0 \rightarrow L}^{n,m}(\varrho) \approx \left(\frac{\pi}{v\varrho}\right)^2 \times \times \left| \sum_{n_1=0}^{n-m-1} d_{n_1}^{n,m} C_{nL_0m}^{nn_1m} C_{nLm}^{nn_1m} \right|^2, \quad \varrho \rightarrow \infty, \quad (105)$$

так как вклад от первого члена разложения $\beta_{n_1}^{n,m}(\varrho) \approx 1$ равен нулю из-за равенства нулю при

$L \neq L_0$ присутствующей в формуле (99) суммы произведения коэффициентов $C_{nLm}^{nn_1m}$, см. условия ортонормировки (5).

При больших прицельных параметрах, когда справедливо разложение (102), должна быть справедлива теория возмущений. Вероятность (99) должна быть пропорциональна квадрату матричного элемента кулоновского взаимодействия между сферическими функциями. Рассмотрим для примера вероятность дипольного перехода. Используя разложение сферических функций по параболическим, формула (1), преобразуем матричный элемент z -компоненты дипольного момента $d_z \equiv r \cos \theta$ между сферическими функциями $\psi_{nL_0m}(\mathbf{r})$ и $\psi_{nLm}(\mathbf{r})$ через матричные элементы между параболическими функциями:

$$(d_z)_{nL_0m}^{nLm} = \int d_z \psi_{nL_0m} \psi_{nLm}^* d\mathbf{r} = \sum_{n_1=0}^{n-m-1} C_{nL_0m}^{nn_1m} \times \times \sum_{n'_1=0}^{n-m-1} C_{nLm}^{nn'_1m} \int d_z F_{nn_1m} F_{nn'_1m}^* d\mathbf{r}. \quad (106)$$

Поскольку недиагональные ($n'_1 \neq n_1$) матричные элементы дипольного момента d_z между параболическими функциями равны нулю, а диагональные равны дипольным моментам штарковских состояний $d_{n_1}^{n,m}$, получаем

$$(d_z)_{nL_0m}^{nLm} = \int d_z \psi_{nL_0m} \psi_{nLm} d\mathbf{r} = = \sum_{n_1=0}^{n-m-1} d_{n_1}^{n,m} C_{nL_0m}^{nn_1m} C_{nLm}^{nn_1m}. \quad (107)$$

Сумма в этой формуле совпадает с суммой в формуле (105) и поэтому при $\varrho \rightarrow \infty$ вероятность $P_{L_0 \rightarrow L}^{n,m}(\varrho)$ пропорциональна квадрату матричного элемента z -компоненты дипольного момента между сферическими функциями ψ_{nL_0m} и ψ_{nLm} :

$$P_{L_0 \rightarrow L}^{n,m}(\varrho) \approx \left(\frac{\pi (d_z)_{nL_0m}^{nLm}}{v\varrho}\right)^2, \quad \varrho \rightarrow \infty, \quad (108)$$

отличному от нуля лишь для дипольных переходов $L = L_0 \pm 1$, как и должно быть согласно теории возмущений [9, 10]. Для дипольных переходов члены суммы (107) симметричны относительно перестановки $n_1 \leftrightarrow n_2$, ибо как дипольный момент $d_{n_1}^{n,m}$, так и произведение $C_{n,L_0,m}^{nn_1m} C_{n,L_0 \pm 1,m}^{nn_1m}$ антисимметричны относительно этой перестановки. Отметим также, что в используемом адиабатическом приближении учитываются переходы только с $\Delta m = 0$.

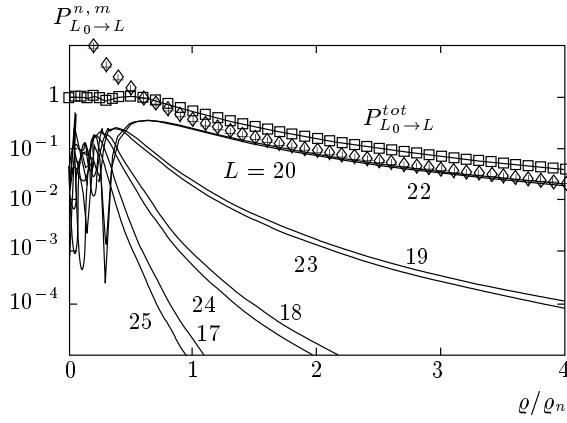


Рис. 9. Асимптотика вероятностей изменения момента как функций относительного прицельного параметра ϱ/ϱ_n , $\varrho_n = 2n^2/Zv$, для состояний $n = 28$, $m = 14$, $Z = 1$ и начального момента $L_0 = 21$. Ромбы и кресты — асимптотика дипольных переходов $L - L_0 = \pm 1$, формула (110); ромбы — переход $L_0 \rightarrow L_0 + 1$, кресты — переход $L_0 \rightarrow L_0 - 1$. Суммарная вероятность изменения момента $P_{L_0 \rightarrow L}^{tot}(\varrho)$ вычислена с помощью двух формул: квадраты — по формуле (101), линия — численное суммирование вероятностей всех переходов. Линии без символов — вероятности конкретных переходов $L_0 \rightarrow L$ с указанными величинами L . При $\varrho/\varrho_n \leq 0.4$ вероятности всех переходов колеблются в интервале 0–1

Матричный элемент d_z в сферическом базисе между состояниями с одним и тем же n выражается через элементарные функции [22–24]:

$$(d_z)_{nL_0m}^{n,L_0\pm 1,m} = \frac{3n}{2Z} \times \sqrt{(n^2 - L_0^2) \frac{[L_0 + (1 \pm 1)/2]^2 - m^2}{[2(L_0 + 1) \pm 1](2L_0 \pm 1)}}, \quad (109)$$

и асимптотика вероятности дипольных переходов (108) равна ($\varrho_n \equiv 2n^2/vZ$):

$$P_{L_0 \rightarrow L_0 \pm 1}(\varrho) \approx \left(\frac{3\pi}{4}\right)^2 \left(1 - \frac{L_0^2}{n^2}\right) \times \frac{[L_0 + (1 \pm 1)/2]^2 - m^2}{[2(L_0 + 1) \pm 1](2L_0 \pm 1)} \times \left(\frac{\varrho_n}{\varrho}\right)^2, \quad \varrho \rightarrow \infty. \quad (110)$$

На рис. 9 показаны вероятности переходов с несколькими значениями разности $L - L_0$. Вероятности дипольных переходов, вычисленные по общей

формуле (99), практически совпадают с асимптотической (110) уже при $\varrho \geq 1.5\varrho_n$, а вероятности переходов с $\Delta L > 1$ затухают быстрее при $\varrho \rightarrow \infty$. Это подтверждает необходимость вычислять коэффициенты $C_{nLm}^{mn_1m}$ с высокой точностью.

Эффективное сечение перехода $L_0 \rightarrow L$ равно

$$\sigma_{L_0 \rightarrow L}^{n,m} = 2\pi\varrho_n^2 \int_0^\infty P_{L_0 \rightarrow L}^{n,m}(x)x dx, \quad (111)$$

$$x \equiv \frac{\varrho}{\varrho_n}, \quad \varrho_n \equiv \frac{2n^2}{Zv}.$$

При вычислении сечения конкретного перехода $L_0 \rightarrow L$ в эту формулу необходимо подставлять вероятность конкретного перехода $P_{L_0 \rightarrow L}^{n,m}(x)$, вычисляемую по формуле (99), а при вычислении полного сечения изменения момента — полную вероятность изменения момента $P_{L_0 \rightarrow L}^{tot}(\varrho)$. Зависимости от x величины $\beta_{n_1}^{n,m}(x)$ и асимптотики вероятности дипольного перехода определяются формулами

$$\beta_{n_1}^{n,m}(x) = \exp\left[i\frac{3\pi(n_2 - n_1)}{4nx}\right], \quad \varrho \rightarrow \infty,$$

$$P_{\Delta L = \pm 1}^{n,m}(\varrho) \approx \left(\frac{\pi Z(d_z)_{nL_0m}^{nL_0m}}{2n^2x}\right)^2.$$

Для дипольных переходов $L_0 \rightarrow L \pm 1$ интеграл (111) логарифмически расходится на верхнем пределе, так как для этих переходов при больших прицельных параметрах $P_{nLm}^{(n)}(\varrho)d\varrho \sim d\varrho/\varrho$. Следовательно, необходимо учесть лэмбовский сдвиг ($L = 0$) и спин-орбитальное расщепление ($L \geq 1$) кулоновских уровней энергии [9, 21–23]:

$$\Delta E_{nL} = \begin{cases} \frac{4\alpha^3 Z^4}{3\pi n^3} \left(\frac{3}{8} - \ln 30.4\right), & L = 0, \\ \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3 L(L+1)}, & L \geq 1, \end{cases} \quad (112)$$

где $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$, и положить вероятность $P_{L_0 \rightarrow L}^{n,m}(\varrho)$ равной нулю для больших прицельных параметров, для которых сдвиг энергии начального состояния равен или меньше лэмбовского сдвига или спин-орбитального расщепления. При скорости столкновения $v = 0.1/N$ (когда $v = 0.781 \cdot 10^6$ см/с для $n = 28$, $Z = 1$) верхний предел в интеграле (111) для $n = 28$ и $m = L = 0$ оказывается равным $x_{max} = 12.42$, так как он определяется лэмбовским сдвигом. При неравном нулю моменте величина x_{max} зависит от спин-орбитального расщепления и возрастает от $x_{max} = 2.28$ при $L = 1$ до

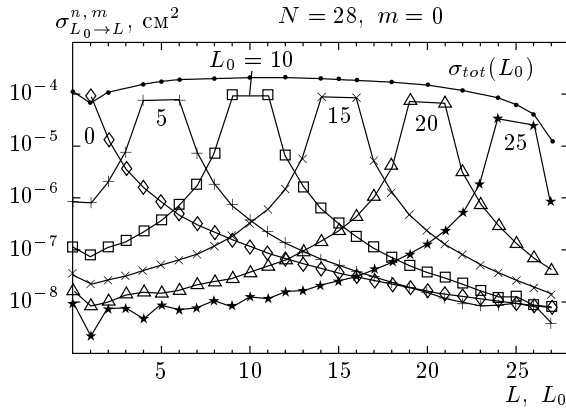


Рис. 10. Сечения изменения начального момента $L_0 = 0, 5, 10, 15, 20, 25$ и $Z = 1$ с переходом в состояния со всеми другими значениями момента $0 \leq L \leq N - 1$ и полное сечение изменения момента $\sigma_{tot}(L_0) = \sum_L \sigma_{L_0 \to L}^{n,m}$, просуммированное по всем конечным величинам момента, в зависимости от всех значений начального момента L_0

$x_{max} = 28.1$ при максимальных величинах момента $L \approx n - 1$. При вычислении интегралов вдоль траекторий (96) также, строго говоря, следует пренебрегать вкладами от областей $x \geq x_{max}$, но это пренебрежение слабо влияет на величину сечения.

На рис. 10 показаны сечения, вычисленные таким способом для скорости столкновения $vn = 0.1$ и $n = 28, m = 0$. Видно, что сечения дипольных переходов $\Delta L = \pm 1$ почти на порядок больше сечений переходов с $\Delta L \geq 2$. На рис. 11 показаны полные сечения изменения момента для $n = 28$ и для нескольких значений чисел m .

Статистически усредненное сечение. В столкновениях атомного иона с возбужденным состоянием, имеющим момент L_0 , вероятность образования состояния с проекцией момента m пропорциональна статистическому весу этого состояния. Поэтому статистически усредненное полное сечение изменения момента равно

$$\sigma_{tot}^n(L_0) = \sum_{|m|=0}^{L_0} \frac{\sigma_{tot}^{n,|m|}(L_0)}{2L_0 + 1} \begin{cases} 1, & |m| = 0, \\ 2, & |m| > 0. \end{cases} \quad (113)$$

где $\sigma_{tot}^{n,|m|}(L_0)$ определяется формулой (111), в которую надо подставлять полную вероятность изменения момента (101). На рис. 12 показано сечение (113), вычисленное для состояний с главными квантовыми числами $n = 10-100$ при скорости столкновения $v = 0.781 \cdot 10^6$ см/с. Видно, что величина этого сечения для $n = 28$ близка к сечению при $m = 0$,

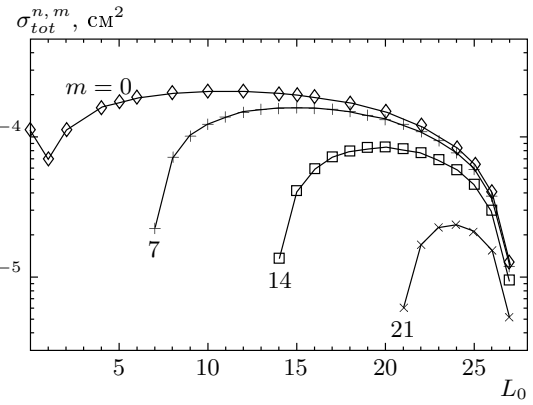


Рис. 11. Полное сечение изменения момента $\sigma_{tot}^{n,m}(L_0)$ как функция начального момента L_0 при $N = 28, Z = 1$ и проекциях момента $m = 0, 7, 14, 21$

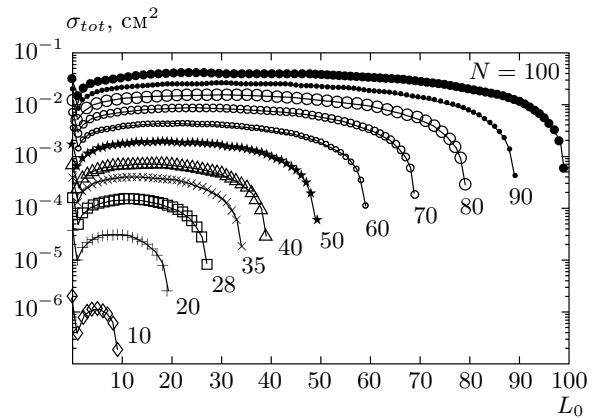


Рис. 12. Усредненное по проекции момента с помощью статистической формулы (113) полное сечение изменения момента $\sigma_{tot}(L_0), Z = 1$, для состояний с указанными главными квантовыми числами N при скорости столкновения $v = 0.781 \cdot 10^6$ см/с

показанному на рис. 11. На рис. 13 показана зависимость сечений (113) от скорости столкновения для $n = 100$. Видно, что величины сечений пропорциональны v^{-2} .

Случай $L_0 = 0$ и тушение метастабильного состояния атома водорода $H(2S)$. Рассмотрим переходы из начального S -состояния, когда $L_0 = m = 0$ и коэффициенты $C_{nLm}^{m n_1 m}$ равны $1/\sqrt{n}$ для любого значения квантового числа n_1 ($0 \leq n_1 \leq n - 1$), см. формулу (40). Суммарная вероятность перехода $P_{0 \rightarrow L \geq 1}^{tot}(\varrho)$ во все состояния с моментами $L \geq 1$ равна

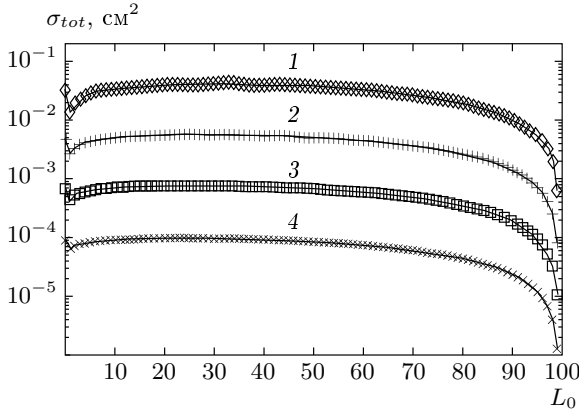


Рис. 13. Зависимость от начального момента L_0 полного статистически усредненного сечения изменения момента (113) для состояний с $N = 100$, $Z = 1$, при разных скоростях столкновения: $v = 0.781 \cdot 10^6$ (1), $2.344 \cdot 10^6$ (2), $7.032 \cdot 10^6$ (3), $2.110 \cdot 10^7$ (4) см/с. Видно, что сечение обратно пропорционально квадрату скорости столкновения $\sigma_{tot}(L_0) \approx v^{-2}$

$$P_{0 \rightarrow L \geq 1}^{tot}(\varrho) = 1 - \frac{1}{n^2} \left| \sum_{n_1=0}^{n-1} \beta_{n,n_1}^{m=0}(\varrho) \right|^2. \quad (114)$$

Вероятность перехода $2S \rightarrow 2P_{m=0}$ ($n = 2$) равна

$$P_{2S \rightarrow 2P_{m=0}}^{tot}(\varrho) = \sin^2 \frac{3\pi}{Zv\varrho} \quad (115)$$

и интеграл по прицельному параметру обрывается на прицельном параметре, определяемом лэмбовским сдвигом $2S_{1/2} - 2P_{1/2}$ [9, 21, 23]:

$$\Delta E(2S_{1/2} - 2P_{1/2}) = 1.595 \cdot 10^{-7} \text{ ат. ед.},$$

$$R_n = 4340 a_0, \quad R_n/\varrho_n = 1.727.$$

Сечение этого перехода с хорошей точностью представляется с помощью формулы

$$\sigma(2S_{1/2} \leftrightarrow 2P_{1/2}) = \pi a_0^2 \frac{24Z^2}{v^2} \ln \frac{0.375v^2}{\Delta E_{1/2}}. \quad (116)$$

Это сечение оказывается близким к сечению, полученному для данного перехода в работе [25].

Для $n \geq 3$ ситуация сложнее, так как в этом случае имеется D -состояние, квазипересечение с которым P -состояния определяется спин-орбитальным расщеплением, которое примерно на порядок больше лэмбовского сдвига, и соответствующее квазипересечение происходит при значительно меньших расстояниях. В результате сечение изменения момента P -состояния меньше сечения изменения момента S -состояния, см. рис. 10–13.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Величины сечений в используемом приближении квантовой интерференции оцениваются величиной $\sigma \sim \pi \varrho_n^2$. При малой скорости столкновения $v = 0.1/N$, когда $v = 0.781 \cdot 10^6$ см/с при $n = 28$, эта величина составляет 10^{-5} – 10^{-4} см² (см. рис. 10–13), что на 4–5 порядков больше сечения, полученного ранее [26].

При $v \ll 1$ средний прицельный параметр ϱ_n много больше размера орбиты $r_n = 2n^2/Z$ и поэтому электрическое поле возмущающего иона является практически однородным электрическим полем в объеме орбиты, причем величина этого поля очень мала и равна примерно 0.1 В/см для $n = 28$ и $v = 0.781 \cdot 10^6$ см/с. При этом смещения штарковских уровней энергий $|d_{n_1}^{n,m}|/\varrho_n^2$ оказываются много меньшими разностей энергий ближайших уровней $\Delta E_{n,n\pm 1} \approx Z^2/n^3$. Отношение максимальных для данного n штарковских смещений кулоновских уровней к $\Delta E_{n,n\pm 1}$ равно $3v^2(n-1)/8Z^3$ и много меньше единицы, если $n \ll 8Z^3/3v^2$. При $v \approx 10^{-2}$ это соответствует условию $n \ll 2.7Z^3 \cdot 10^4$.

Оценим подробнее величину электрического поля иона, которое действует на возбужденный электрон в ридберговском состоянии с главным квантовым числом $n = 30$ при межъядерном расстоянии, равном характерному прицельному параметру ϱ_n , и при скорости столкновения $v = 10^{-2}$ ат. ед. Размер орбиты с $n = 30$ при $Z = 1$ равен $r_n = 2n^2 = 1.8 \cdot 10^3$ ат. ед. и характерное межъядерное расстояние $\varrho_n \approx 1.8 \cdot 10^5$ ат. ед. Электрическое поле иона при этом расстоянии равно $\varrho_n^{-2} \approx 3.1 \cdot 10^{-11}$ ат. ед. Атомная единица электрического поля равна $5.14 \cdot 10^9$ В/см [27], поэтому характерное поле иона приблизительно равно всего 0.16 В/см. Смысл этой оценки состоит в том, что, если ридберговский атом в состоянии $n = 30$ движется со скоростью $v \approx 10^{-2}$ ат. ед. $\approx 10^6$ см/с в экспериментальной установке, внутри которой имеется область размера $\varrho_n \approx 10^{-3}$ см с полем около 0.16 В/см, то также произойдет полное перемешивание орбитального момента L возбужденного атома. Если скорость ридберговского атома равна 1 ат. ед. то перемешивание также произойдет в поле, приблизительно равном 0.16 В/см, если размер области с таким полем будет равен 10^{-1} см. Электрические поля такой малой напряженности и в таких малых областях безусловно существуют в реальных экспериментальных установках.

Для строгого решения задачи о перемешивании момента необходимо численное решение систе-

мы адиабатических уравнений. Однако проведенные расчеты также оказываются вполне корректными, так как основной вклад в полное сечение изменения момента вносят дипольно разрешенные переходы (см. рис. 10), сечения которых определяются относительно большими прицельными параметрами, при которых применима теория возмущений [9, 10].

В рассматриваемой задаче система адиабатических уравнений обладает своеобразной особенностью. До столкновения, при $x \rightarrow -\infty$, заселены практически все адиабатические состояния. В таком случае даже при интенсивных адиабатических переходах заметному изменению может подвергнуться только распределение вероятностей заселения состояний с моментами L , а не полная вероятность изменения момента.

При исследовании состояний с большими квантовыми числами возникает необходимость вычислять факториалы больших целых чисел. Величины факториалов $k!$ очень резко возрастают с ростом k и уже факториал $176!$ оказывается за пределами интервала $10^{\pm 315}$, в котором работают современные персональные компьютеры, в то время как вычисляемые величины (нормировочные константы волновых функций, коэффициенты $C_{nLm}^{nm_1m}$) оказываются вполне приемлемыми для гораздо больших квантовых чисел. Эта проблема легко решается вычислением не факториалов, а логарифмов факториалов:

$$\ln(k!) = \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln(k-1) + \ln k,$$

$$\ln[(k+1)!] = \ln(k!) + \ln(k+1),$$

с последующим вычислением, например, нормировочной константы сферической радиальной функции, см. формулу (11), с помощью выражения

$$\frac{1}{(2L+1)!} \sqrt{\frac{(n+L)!}{(n-L-1)!}} = \exp\left(-\ln[(2L+1)!] + \frac{1}{2}\left(\ln[(n+L)!] - \ln[(n-L-1)!]\right)\right).$$

Все выражения с факториалами, вычислялись в данной работе по этой схеме.

Автор выражает глубокую благодарность И. Л. Бейгману за весьма детальные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного агентства по атомной энергии (контракт № 11667/R0).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

После замены переменной $x = Z\mu/n$ приводим интеграл (9) к следующему виду:

$$\int_0^\infty f_{nn_1m}(\mu)f_{nn'_1m}(\mu) d\mu = (m!)^{-2} \times \sqrt{\frac{(n_1+m)!(n'_1+m)!}{n_1!n'_1!}} J(\lambda), \quad (A.1)$$

где $\lambda = 1$, а интеграл $J(\lambda)$ равен

$$J(\lambda) = \int_0^\infty \exp(-\lambda x)x^m \times F(-n_1; m+1; x)F(-n'_1; m+1; x) dx. \quad (A.2)$$

Вычисляем этот интеграл с помощью формул (f.9), (f.11) в Математических дополнениях книги [8] и получаем

$$J(\lambda) = \frac{(m!)^2(n_1+n'_1+m)!}{(n_1+m)!(n'_1+m)!} \lambda^{-(n_1+n'_1+m+1)} \times (\lambda-1)^{(n_1+n'_1)} \times F\left(-n_1, -n'_1; -(n_1+n'_1+m); \frac{\lambda(\lambda-2)}{(\lambda-1)^2}\right). \quad (A.3)$$

Находим предел этого выражения при $\lambda \rightarrow 1$, который определяется степенью $(\lambda-1)^{(n_1+n'_1)}$ и полной гипергеометрической функцией в (A.3). Если $n_1 \neq n'_1$, то абсолютная величина положительной степени $n_1+n'_1$ множителя $(\lambda-1)^{(n_1+n'_1)}$ больше абсолютной величины старшей отрицательной степени полинома $F(-n_1, -n'_1; \dots)$, которая равна $2 \min\{n_1, n'_1\}$, и предел этого произведения при $\lambda \rightarrow 1$ будет равен нулю. Только при $n_1 = n'_1$ абсолютные величины этих степеней совпадают и искомым предел имеет конечную величину.

Для определения конкретной величины предела представляем функцию $F(-n_1, -n'_1; \dots)$ в виде степенного ряда:

$$F(-n_1, -n'_1; -(n_1+n'_1+m); z) = \sum_{k=0}^{\min\{n_1, n'_1\}} \frac{z^k}{k!} \frac{(-1)^{3k} n_1! n'_1! (n_1+n'_1+m-k)!}{(n_1-k)!(n'_1-k)!(n_1+n'_1+m)!}, \quad (A.4)$$

где $z = (\lambda-1)^{-2n_1}$. Используя эту сумму, находим предел при $n'_1 = n_1$:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 1} [(\lambda-1)^{2n_1} F(-n_1, -n_1; -(2n_1+m); z)] = \frac{n_1! (n_1+m)!}{(2n_1+m)!}. \quad (A.5)$$

Подставляя его в (A.3) и затем в (A.1), находим, что интеграл (9) действительно равен нулю при $n_1 \neq n'_1$ и равен единице при $n_1 = n'_1$.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Представим функцию $F(-n_1; m + 1; x)$ в виде ряда по положительным степеням x :

$$F(-n_1; m + 1; x) = \sum_{k=0}^{n_1} \frac{(-1)^k (m!n_1!)x^k}{k!(m+k)!(n_1-k)!} \quad (B.1)$$

Подставляем сумму (B.1) в формулу (25) и используя формулы (f.1) и (f.2) в Математических дополнениях в книге [8] выражаем интеграл от каждой степени x^{L+m+k} через полную гипергеометрическую функцию:

$$\int_0^\infty \exp(-x)x^{L+m+k} F(-n+L+1; 2L+2; x) dx = (L+m+k)! \times F(-n+L+1, L+m+k+1; 2L+2; 1). \quad (B.2)$$

С помощью формулы (e.7) из книги [8] получаем для этой функции выражение

$$F(-n+L+1, L+m+k+1; 2L+2; 1) = \frac{(2L+1)!(n-m-1-k)!}{(L-m-1)!(n+L)!} \quad (B.3)$$

и приходим к формуле (26) настоящей работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ С

Проблема вычисления коэффициента $C_{nLm}^{nn_1m}$ при $n = L + 1$ легко решается, так как для максимальных моментов состояний с любым главным квантовым числом $n = L + 1$ функция $F(\dots; 2Zr/n) = 1$, и интеграл (25), зависящий в этом случае только от одной вырожденной гипергеометрической функции $F(-n_1; m + 1; x)$, легко вычисляется и выражается через полную гипергеометрическую функцию $F(-n_1, L + m + 1; m + 1; 1)$, см. формулу (f.1) в работе [8]. Используя соотношение 9.131.1 из [17]:

$$F(\alpha, \beta; \gamma; z) = (1-z)^{-\alpha} F(\alpha, \gamma - \beta; \gamma; z/(z-1))$$

и вычисляя его предел при $z \rightarrow 1$, выражаем $F(-n_1, L + m + 1; m + 1; 1)$ через факториальные множители. Подставляя затем $n = L + 1$, приходим к формуле (41) для коэффициента $C_{nLm}^{nn_1m}$ при $n = L + 1$.

ПРИЛОЖЕНИЕ D

Сумма (43) состоит из суммы степеней

$$(Z\mu/n')^{j_1} (Z\nu/n')^{j_2} = (Zr/n')^{j_1+j_2} (1 + \cos \theta)^{j_1} (1 - \cos \theta)^{j_2},$$

где $0 \leq j'_1 \leq j_1$ и $0 \leq j'_2 \leq j_2$. Члены суммы (43) с максимальными величинами чисел $j'_{1,2}$, которые равны $\max(j'_1) = j_1$ и $\max(j'_2) = j_2$, пропорциональны степени $(Zr/n')^{L-m}$, так как $j_1 + j_2 = L - m$, и будучи умноженными на стоящую перед суммой (43) степень $(Zr/n')^{m-L}$, оказываются независящими и от r , и от n' . Отсюда следует, что только эти члены суммы (43) должны быть отличными от нуля, а все остальные должны равняться нулю.

Продемонстрируем это на примерах, когда $L - m = 0, 1, 2, \dots$. Три первые степени произведения F -функций в сумме (43) равны

$$F\left(-j_1; m+1; \frac{Z\mu}{n'}\right) F\left(-j_2; m+1; \frac{Z\nu}{n'}\right) = 1 - \frac{Z/n'}{m+1} (j_1\mu + j_2\nu) + \left[\frac{(Z/n')^2}{(m+1)^2} j_1 j_2 \mu\nu + \frac{(Z/n')^2}{2(m+1)(m+2)} \times (j_1(j_1-1)\mu^2 + j_2(j_2-1)\nu^2) \right] + \dots \quad (D.1)$$

Сумма (43) от нулевой степени в этой формуле, т. е. от 1, равна

$$\sum_{j_1=0}^{L-m} \frac{(-1)^{j_1}}{j_1! j_2!} = \begin{cases} 1, & L-m=0, \\ 0, & L-m \geq 1, \end{cases} \quad j_1 + j_2 = L-m, \quad (D.2)$$

а сумма от линейного члена в (D.1) равна

$$\sum_{j_1=0}^{L-m} \frac{(-1)^{j_1}}{j_1! j_2!} (j_1\mu + j_2\nu) = \begin{cases} \nu - \mu, & L-m=1, \\ 0, & L-m > 1, \end{cases} \quad (D.3)$$

$$j_1 + j_2 = L-m.$$

При $L - m = 0$ эта сумма также равна нулю, но при $L - m = 0$ ее нет в сумме (43). Сумма от первого квадратичного члена в (43) равна

$$\sum_{j_1=0}^{L-m} \frac{(-1)^{j_1}}{j_1! j_2!} j_1 j_2 \mu\nu = \begin{cases} -\mu\nu, & L-m=2, \\ 0, & L-m > 2, \end{cases} \quad (D.4)$$

$$j_1 + j_2 = L-m$$

(при $L - m = 0$ и $L - m = 1$ эта сумма также равна нулю, но в этом случае ее нет в сумме (43)). Сумма от второго квадратичного члена в (43) равна

$$\sum_{j_1=0}^{L-m} \frac{(-1)^{j_1}}{j_1! j_2!} [j_1(j_1-1)\mu^2 + j_2(j_2-1)\nu^2] = \begin{cases} \mu^2 + \nu^2, & L - m = 2, \\ 0, & L - m > 2, \end{cases} \quad (\text{D.5})$$

$$j_1 + j_2 = L - m.$$

Ситуация с более высокими степенями аналогична.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Вычисляем интеграл (62) с помощью разложения функции $F(-k_1; L+1; x)$ в ряд по степеням x . Интеграл от старшей степени $k = k_1$ равен

$$\int_0^\infty \exp(-x) x^{m+j_1+k_1} F(-n_1; m+1; x) dx = (m+j_1+k_1)! \times F(-n_1; m+1+j_1+k_1; m+1; 1). \quad (\text{E.1})$$

Интегралы от степеней $k < k_1$ равны аналогичным выражениям.

С помощью соотношения 9.131.1 из [17] для полной гипергеометрической функции

$$F(\alpha, \beta; \gamma; z) = (1-z)^{-\alpha} F\left(\alpha, \gamma - \beta; \gamma; \frac{z}{z-1}\right)$$

записываем полную гипергеометрическую функцию в формуле (E.1) в виде предела:

$$F(-n_1; m+1+j_1+k_1; m+1; 1) = \lim_{z \rightarrow 1} \left[(1-z)^{n_1} \times F\left(-n_1, -(j_1+k_1); m+1; \frac{z}{z-1}\right) \right]. \quad (\text{E.2})$$

Если $j_1+k_1 < n_1$, то полином $F(-n_1, \dots; z/(z-1))$ оборвется на степени, меньшей n_1 , и предел $z \rightarrow 1$ произведения этого полинома на степень $(1-z)^{n_1}$ будет равен нулю. Если же $j_1+k_1 \geq n_1$, то полином оборвется на степени n_1 , а предел (E.2) и интеграл $J_\mu(n_1, j_1, k_1)$ будут отличны от нуля. То же самое относится и к интегралу $J_\nu(n_2, j_2, k_2)$: он отличен от нуля при $j_2+k_2 \geq n_2$. Однако при увеличении суммы j_1+k_1 сумма j_2+k_2 уменьшается согласно

соотношению (61), так как n и m постоянны. Поэтому произведение интегралов $J_\mu J_\nu$ отлично от нуля, если $j_1+k_1 = n_1$ и одновременно $j_2+k_2 = n_2$:

$$J_\mu(n_1, j_1, k_1) J_\nu(n_2, j_2, k_2) \neq 0 \quad (\text{E.3})$$

при $j_1+k_1 = n_1$ и $j_2+k_2 = n_2$.

Величины этих интегралов определяются пределами (E.2), которые легко вычисляются. Если $j_1+k_1 = n_1$ и $j_2+k_2 = n_2$, то интегралы $J_\mu(n_1, j_1, k)$ и $J_\nu(n_2, j_2, k')$ от всех степеней x^k при $k < k_1$ и степеней $x^{k'}$ при $k' < k_2$ равны нулю.

Из (E.3) следует, что только один член второй суммы в формуле (60) отличен от нуля, а именно, когда $k_1 = n_1 - j_1$ и $k_2 = n_2 - j_2$, и (60) преобразуется к однократной сумме (63).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Фок, Изв. АН СССР, Отделение матем. и естеств. наук, № 2, с. 169 (1935); Z. Phys. **98**, 145 (1935).
2. И. В. Комаров, Л. И. Пономарев, С. Ю. Славянов, *Сферoidalные и кулоновские сферoidalные функции*, Наука, Москва (1976).
3. А. Р. Stone, Proc. Camb. Phil. Soc. **52**, 424 (1956).
4. D. Park, Z. Phys. **159**, 155 (1960).
5. J. W. B. Hughes, Proc. Phys. Soc. **91**, 810 (1967).
6. С. В. Tarter, J. Math. Phys. **11**, 3192 (1970).
7. М. Л. Englefield, *Group Theory and the Coulomb Problem*, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto (1972).
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Физматлит, Москва (1963); см. также издание: Наука, Москва (1989).
9. V. S. Lebedev and I. L. Beigman, *Physics of Highly Excited Atoms and Ions*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1998).
10. И. Л. Бейгман, М. И. Сыркин, ЖЭТФ **89**, 400 (1985).
11. Т. М. Kereselidze, I. L. Noselidze, and M. I. Chibisov, J. Phys. B **36**, 853 (2003).
12. М. И. Chibisov and Т. М. Kereselidze, Preprint IAE-5410/6, Moscow (1991).
13. Б. М. Смирнов, *Ионы и возбужденные атомы в плазме*, Атомиздат, Москва (1974).
14. В. А. Фок, *Таблицы функций Эйри*, Изд. информац. отдела НИИ-108, Москва (1946), с. 3-17.

15. В. А. Фок, *Проблемы дифракции и распространения электромагнитных волн*, Советское Радио, Москва (1970).
16. С. Ю. Славянов, *Асимптотика решений одномерного уравнения Шредингера*, Изд-во Ленингр. унив., Ленинград (1990).
17. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*, Физматлит, Москва (1962).
18. Г. Бейтмен, А. Эрдейи, *Таблицы интегральных преобразований*, т. 2, Наука, Москва (1970).
19. L. P. Presnyakov, *Phys. Rev. A* **2**, 1720 (1970).
20. О. Б. Фирсов, *ЖЭТФ* **21**, 1001 (1951).
21. И. И. Собо́льман, *Введение в теорию атомных спектров*, Физматлит, Москва (1963).
22. Г. Бете, Э. Солпитер, *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами*, Физматлит, Москва (1960).
23. В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Релятивистская квантовая теория*, Наука, Москва (1968).
24. W. Gordon, *Ann. Phys.* **2**, 1031 (1929).
25. М. И. Чиби́сов, *Опт. и спектр.* **27**, 9 (1969).
26. A. K. Kazansky and V. N. Ostrovsky, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3094 (1996).
27. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Параметры атомов и атомных ионов*, Энергоатомиздат, Москва (1986).