

ФУНКЦІЯ ГРІНА МОДЕЛЬНОЇ ДВОЦЕНТРОВОЇ КВАНТОВОМЕХАНІЧНОЇ ЗАДАЧІ

М. В. Хома, В. Ю. Лазур

Ужгородський національний університет,
вул. Волошина, 32, Ужгород, 88000, Україна

(Отримано 16 липня 2001 р.; в остаточному вигляді — 28 листопада 2001 р.)

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

Ключові слова: молекулярний потенціал Саймонса, функція Гріна, сфероїдальні координати, асимптотичний розклад.

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

I. ВСТУП

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

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

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

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

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

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

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

Як завжди, коли мова йде про розв'язання рівняння Шрединґера (1), коректне наближення до його точного розв'язку можна отримати для тих потенціалів $V(\mathbf{r}, R)$, для яких відомі зручні аналітичні зображення функції Гріна $G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R)$. У теорії електронної будови і спектрів молекулярних систем ця функція відіграє таку ж фундаментальну роль, що й одноцентрова кулонівська функція Гріна в теорії будови атомів. Проте, на відміну від останньої, для двоцентрових функцій Гріна $G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R)$ відомо відносно мало аналітичних результатів. Навіть для найпростішої моделі — задачі двох чисто кулонівських центрів $Z_1 e Z_2$ [1] — не вдається отримати замкненого аналітичного виразу $G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; R)$, аналогічного, наприклад, добре відомому виразу Гостлера і Пратта [2] для нерелятивістської кулонівської функції Гріна. Тому загальноприйняті методи побудови двоцентрових функцій Гріна ґрунтуються здебільшого на розкладанні цих функцій у ряди Фур'є за повними базисними наборами функцій, що виникають при відокремленні змінних у рівнянні Шрединґера у витягнутих сфероїдальних координатах [1]. Такі розклади, по-перше, важливі для практичних застосувань, і, по-друге, вони можуть бути використані для виведення різних інтегральних співвідношень [1], що зв'язують як самі кулонівські сфероїдальні функції (КСФ), так і КСФ зі сферичними.

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

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

Принциповішим для задач теорії збурень, що базуються на використанні апарату функцій Гріна, є поширення методів, розвинених для задачі Z_1eZ_2 , на складніші двоатомні системи, у яких рух електрона чи окремої групи електронів не піддається простому математичному описові. У задачах, пов'язаних із таким узагальненням, з'являються додаткові труднощі, які виникають усякий раз, коли доводиться розв'язувати рівняння Шредингера з невідокремлюваними змінними. У сучасній теорії електронної будови складних молекул ці труднощі долаються за допомогою методу самоузгодженого поля та концепції ефективних потенціалів. Загальний виклад цих методів стосовно молекулярних систем міститься, наприклад, у монографіях та оглядах [19–24]. Метод самоузгодженого поля враховує конфігураційну взаємодію в молекулах, проте використовуваний в ньому молекулярні орбіталі, як правило, неортогональні, що призводить інколи до суттєвих технічних ускладнень.

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

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

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

II. РОЗКЛАДИ ДВОЦЕНТРОВИХ ФУНКЦІЙ ГРІНА ЗА СФЕРОЇДАЛЬНИМИ ФУНКЦІЯМИ

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

Загалом важко встановити достатньо чіткий математичний критерій придатності тієї чи іншої моделі ефективного потенціалу. Проте можна стверджувати, що чим сильніше енергія зв'язку валентного електрона відрізняється від потенціалів йоні-

зації решти електронів, тим простіше й надійніше можна вибрати ефективний потенціал. Якщо при цьому фрагменти системи розведені достатньо далеко, так що їхні внутрішні оболонки не перекриваються, то силове поле, що діє на виділений слабкозв'язаний електрон, може бути виражене через потенціали взаємодії електрона з окремими фрагментами системи [24].

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

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

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

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

$$\xi = (r_1 + r_2)/R, \quad 1 \leq \xi < \infty,$$

$$\begin{aligned} \eta &= (r_1 - r_2)/R, \quad -1 \leq \eta \leq 1, \\ \varphi &= \arctan(y/x), \quad 0 \leq \varphi < 2\pi, \end{aligned} \quad (5)$$

робить можливим точний розрахунок термів та електронних хвильових функцій.

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

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

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

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

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

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

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

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

При цьому розв'язок $\Pi_{m\ell}^{(1)}(p, \xi)$ регулярний при $\xi \rightarrow 1$ і розбіжний на нескінченності, а $\Pi_{m\ell}^{(2)}(p, \xi)$, навпаки, розбіжний при $\xi \rightarrow 1$ і регулярний на нескінченності. Тоді, згідно з загальною теорією лінійних диференціальних рівнянь другого порядку [9], радіальну частину функції Гріна $G_{m\ell}(\xi, \xi'; E)$ можна подати в такому вигляді:

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

Тут і надалі $\xi_< = \min(\xi, \xi')$, $\xi_> = \max(\xi, \xi')$, а $W[E]$

— вронскіян розв'язків $\Pi_{m\ell}^{(1)}(p, \xi)$ і $\Pi_{m\ell}^{(2)}(p, \xi)$.

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

$$\tilde{\Pi}_{m\ell}^{(\pm)}(x_{\pm}) = \left(\frac{\xi \pm 1}{\xi \mp 1} \right)^{m/2} \Pi_{m\ell}(p, \xi), \quad (11)$$

$$x_{\pm} = p(\xi \pm 1), \quad (2p \leq x_+ < \infty, \quad 0 \leq x_- < \infty).$$

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

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

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

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

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

$$R_{\nu}^{(1)}(x) \equiv x^{\nu} e^{-x} \Phi(-\alpha + \nu + 1, 2\nu + 2, 2x), \quad (13)$$

$$R_{\nu}^{(2)}(x) \equiv x^{\nu} e^{-x} \Psi(-\alpha + \nu + 1, 2\nu + 2, 2x), \quad (14)$$

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

$$\begin{aligned} \tilde{\Pi}_{m\ell}^{(1,\pm)}(x_{\pm}) & \equiv \tilde{\Pi}_{m\ell}^{(1,\pm)}(\alpha, A_{m\ell}, p; x_{\pm}) \\ & = \sum_{s=0}^{\infty} h_s^{(\pm)}(p | \alpha, A_{m\ell}) R_{s+\nu}^{(1)}(x_{\pm}), \end{aligned} \quad (15)$$

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

де коефіцієнти розкладів $h_s^{(\pm)}$ та $\tilde{h}_s^{(\pm)}$ підлягають визначенню. Підставивши ці розклади у відповідні їм рівняння (12) та скориставшись рекурентними співвідношеннями (ДІ.1), (ДІ.2) (див., Додаток I) для ба-

зисних функцій $R_s^{(1)}(x)$ і $R_s^{(2)}(x)$, дістанемо дві нескінченні тричленні системи лінійних рівнянь для коефіцієнтів $h_s^{(\pm)} \equiv h_s^{(\pm)}(p|\alpha, A_{m\ell})$, $\tilde{h}_s^{(\pm)} \equiv \tilde{h}_s^{(\pm)}(p|\alpha, A_{m\ell})$:

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

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

Для скорочення форми запису тут введено позначення

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

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

$$\gamma_s = 2 (s + \nu + 1) (s + \nu + 1 - m), \quad (19)$$

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

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

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

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

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

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

Наведені розклади (15), (16) потрібно розуміти як ряди Фур'є за повними системами функцій $R_{s+\nu}^{(1)}(x_{\pm})$

і $R_{s+\nu}^{(2)}(x_{\pm})$ відповідно. При цьому коефіцієнти $h_s^{(\pm)}$ і $\tilde{h}_s^{(\pm)}$ є коефіцієнтами Фур'є функцій $\tilde{\Pi}_{m\ell}^{(1,\pm)}(x_{\pm})$, $\tilde{\Pi}_{m\ell}^{(2,\pm)}(x_{\pm})$, і збіжність розуміється в сенсі рівномірної збіжності рядів Фур'є.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Видається цікавим розглянути граничні вирази з отриманих строгих формул (6), (24) при $R \rightarrow 0$ і порівняти їх з відомими результатами для одноцентро-

вої функції Гріна [11]. Із формул (5) випливає, що при $R \rightarrow 0$ та скінченному r витягнуті сфероїдальні координати переходять у сферичні r, θ і φ : $\xi \rightarrow 2r/R, \eta \rightarrow \cos \theta$. Якщо в рівнянні для сплюснутих кутових сфероїдальних функцій $S_{m\ell}(p, \eta)$ виконати заміну змінної $\eta \rightarrow \cos \theta$ і відкинути члени, що обертаються в нуль при $R \rightarrow 0$, то воно перейде в рівняння

$$\begin{aligned} \bar{S}_{m\ell}(p, \eta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \xrightarrow{R \rightarrow 0} \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}} P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\varphi} &\equiv Y_{m\ell}(\theta, \varphi); \\ \lambda_{m\ell}(p) \xrightarrow{R \rightarrow 0} \ell(\ell+1). \end{aligned} \quad (25)$$

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

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

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

для приєднаних поліномів Лежандра $P_\ell^m(\cos \theta)$. Це означає, що кутова частина розв'язків рівняння Шрединґера з МПС (4) переходить у цій границі в кутову частину одноцентрової кулонівської задачі у сферичних координатах. Отже, наявні граничні співвідношення

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

$$\begin{aligned} h_s^{(\pm)} \xrightarrow{R \rightarrow 0} \frac{2^{\nu+s} \Gamma(\nu+s+1-\alpha)}{\Gamma(2\nu+2s+2)} \delta_{s0}, \\ \tilde{h}_s^{(\pm)} \xrightarrow{R \rightarrow 0} 2^{\nu+s} \delta_{s0}. \end{aligned} \quad (26)$$

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

$$\tilde{\Pi}_{m\ell}^{(1,\pm)}(p(\xi \pm 1)) \xrightarrow{R \rightarrow 0} \frac{\Gamma(\nu+1-\alpha)}{\Gamma(2\nu+2)} \exp\left(-\frac{2Zr}{\alpha}\right) \left(\frac{4Zr}{\alpha}\right)^\nu \Phi\left(\nu+1-\alpha, 2\nu+2, \frac{4Zr}{\alpha}\right), \quad (27)$$

$$\tilde{\Pi}_{m\ell}^{(2,\pm)}(p(\xi \pm 1)) \xrightarrow{R \rightarrow 0} \exp\left(-\frac{2Zr}{\alpha}\right) \left(\frac{4Zr}{\alpha}\right)^\nu \Psi\left(\nu+1-\alpha, 2\nu+2, \frac{4Zr}{\alpha}\right). \quad (28)$$

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

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

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

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

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

$$\bar{S}_{m\ell}(p, \eta) = N_{m\ell}^{-1}(p) \sum_{n=\text{Ent}[(m-\ell)/2]}^{\infty} d_{2n+\delta}^{m\ell} P_{\ell+2n+\delta}^m(\eta); \quad (30)$$

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

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

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

де

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
 & + \left. \frac{B_\delta B_{1+\delta} E_{1+\delta} E_{2+\delta}}{2\ell + 2\delta + 3} - \frac{B_{2+\delta} B_{3+\delta} E_{3+\delta} E_{4+\delta}}{2(2\ell + 2\delta + 5)} \right] + \frac{E_\delta E_{-1+\delta} B_{-1+\delta} B_{-2+\delta}}{8(2\ell + 2\delta - 1)^2} \\
 & \times \left[\frac{(E_{-1+\delta} B_{-2+\delta} + E_{-2+\delta} B_{-3+\delta} - B_{-1+\delta} E_\delta - B_\delta E_{1+\delta})^2 - E_\delta E_{-1+\delta} B_{-1+\delta} B_{-2+\delta}}{2\ell + 2\delta - 1} \right. \\
 & \left. + \frac{E_{-2+\delta} E_{-3+\delta} B_{-3+\delta} B_{-4+\delta}}{2(2\ell + 2\delta - 3)} \right] + \frac{B_{-1+\delta} B_{-2+\delta} B_\delta B_{1+\delta} E_{-1+\delta} E_\delta E_{1+\delta} E_{2+\delta}}{2(2\ell + 2\delta - 1)^2 (2\ell + 2\delta + 3)^2}, \quad (40)
 \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
 h_s^{(\pm)} &= p^{|s|} \sum_{j=0}^{\infty} \left[h_s^{(\pm)} \right]_{2j} p^{2j}, \\
 \tilde{h}_s^{(\pm)} &= p^{|s|} \sum_{j=0}^{\infty} \left[\tilde{h}_s^{(\pm)} \right]_{2j} p^{2j}. \quad (43)
 \end{aligned}$$

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

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

Отриманий вираз (6), (24) для функції Гріна МПС (4) незручний тим, що має вельми складну аналі-

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

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

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

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

$$\begin{aligned} & \times \exp(-x_{\pm} + x'_{\pm}) \Phi(\mu + 1 - \alpha, 2\mu + 2, 2x_{\pm} <) \\ & \times \Psi(\mu + 1 - \alpha, 2\mu + 2, 2x_{\pm} >), \end{aligned} \quad (45)$$

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

$$\begin{aligned} g_{ml}(x_{\pm}, x'_{\pm}; E) &= \frac{1}{4x_{\pm}x'_{\pm}} \frac{\Gamma(\mu + 1 - \alpha)}{\Gamma(2\mu + 2)} \\ & \times M_{\alpha, \mu + \frac{1}{2}}(2x_{\pm} <) W_{\alpha, \mu + \frac{1}{2}}(2x_{\pm} >). \end{aligned} \quad (46)$$

Обидві наведені форми запису $G_{ml}(\xi, \xi'; E)$ незручні для аналітичних розрахунків тим, що містять не-симетричний за аргументами x_{\pm} і x'_{\pm} множник $g_{ml}(x_{\pm}, x'_{\pm}; E)$ ((45) і (46)). На прикладі кулонівської функції Гріна Гостлер [2] показав, що симетрія за змінними x_{\pm} і x'_{\pm} відновлюється в явному вигляді, якщо для добутку функцій Уїттекера скористатися інтегральним зображенням, яке знайшов Бухгольц [17]:

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

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

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

Дещо інший клас зображень для радіальної функції Гріна $G_{ml}(\xi, \xi'; E)$ можна отримати, якщо врахувати, що модифікована функція Бесселя $I_{2\mu+1}$ під знаком інтеграла в (48) є білінійною генеруючою функцією для поліномів Лагерра $L_n^{2\mu+1}$ (так звана формула Гілле-Гарді [15]):

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \alpha_{nml} &= n + \mu_{ml} + 1 + p^2 O\left(\frac{1}{n}\right), \\ n \gg 1, \quad \mu_{ml}(\mu_{ml} + 1) &= A_{ml} \end{aligned} \quad (52)$$

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

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

Полюси виразу (50) в комплексній площині змінної

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

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

або в еквівалентній формі

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

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

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

$$\mu_{ml}(E_{nml}) = Z \left[-\frac{1}{2} E_{nml}(R) \right]^{-1/2} - n - 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (56)$$

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

$$\mu_{ml}(p, \alpha_{nml}) = \ell + 2p^2 \frac{\alpha_{nml}^2 [\ell(\ell+1) - 3m^2]}{(2\ell+1)\ell(\ell+1)(2\ell-1)(2\ell+3)} + O(p^4). \quad (57)$$

Незважаючи на те, що вище було одержано декілька різних за функціональним виглядом асимптотичних формул для $G_{ml}(\xi, \xi; E)$, важко надати перевагу якійсь із них, оскільки при розв'язанні конкретних задач із використанням техніки функцій Гріна вдалий вибір зображення для $G_{ml}(\xi, \xi; E)$ відіграє суттєву, а іноді й вирішальну роль в отриманні остаточного результату в аналітичному вигляді. Власне тому ми зараз, не звертаючись до знайдених у розділі 2 точних розв'язків, одержимо ще кілька доволі простих асимптотичних зображень функції $G_{ml}(\xi, \xi; E)$ для ділянки координат $\xi, \xi' \gg \sqrt{(\alpha/2Z)^2 + 1}$. З цієї метою повернімося до вихідного рівняння (8) і зведемо його до стандартної форми, яка не містить пер-

ших похідних і тим самим є зручнішою при формулюванні різних наближень. Для цього перейдімо в рівнянні (8) до нових незалежних змінних x, x' та до нової шуканої функції $G_{ml}(x, x'; E)$ за формулами

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

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

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

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

$$G_{ml}(x, x'; E) = \frac{\Gamma(-\alpha + \tilde{\mu} + 1)}{\Gamma(2\tilde{\mu} + 2)} \times M_{\alpha, \tilde{\mu} + 1/2}(x <) W_{\alpha, \tilde{\mu} + 1/2}(x >). \quad (60)$$

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

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

і у вигляді штурмівського розкладу за поліномами Лагерра

$$G_{ml}(x, x'; E) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\tilde{S}_n(x) \tilde{S}_n(x')}{1+n+\tilde{\mu}-\alpha}, \quad (62)$$

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

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

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

$$\Psi_{nml}(\mathbf{r}; R) = \frac{2(2Z)^{3/2}}{\alpha^2 x (1+4p^2/x^2)^{1/4}} \times \tilde{S}_n(x) \tilde{S}_{ml}(p, \eta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (64)$$

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

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

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

$$\tilde{\mu} \equiv \tilde{\mu}_{ml}(E_{nml}) = Z \left[-\frac{1}{2} E_{nml}(R) \right]^{-1/2} - n - 1,$$

$$n = 0, 1, 2, \dots \quad (66)$$

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

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

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

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

них розділах фізики, універсальний у своїх застосуваннях, а інтегральні зображення (48), (61) і штурмівські розклади (50), (62) безпосередньо використовують добре розвинений математичний апарат вищих

трансцендентних функцій.

Робота виконана за часткової фінансової підтримки міжнародної асоціації INTAS (Грант 99-01326).

Додаток I

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Додаток II

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

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

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

$$[d_{2+\delta}]_4 = \frac{E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{8(2\ell+2\delta+3)^2} \left[\frac{(B_{1+\delta}E_{2+\delta} + B_{2+\delta}E_{3+\delta} - B_{-1+\delta}E_\delta - B_\delta E_{1+\delta})^2}{2\ell+2\delta+3} - \frac{B_\delta B_{1+\delta}E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{2\ell+2\delta+3} + \frac{E_\delta E_{-1+\delta}B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}}{2\ell+2\delta-1} + \frac{B_{2+\delta}B_{3+\delta}E_{3+\delta}E_{4+\delta}}{2(2\ell+2\delta+5)} \right],$$

$$[d_{2+\delta}]_6 = \frac{E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{16(2\ell+2\delta+3)^2} \left[\frac{B_{1+\delta}E_{2+\delta} + B_{2+\delta}E_{3+\delta} - B_{-1+\delta}E_\delta - B_\delta E_{1+\delta}}{2\ell+2\delta+3} \times \left(\frac{2E_\delta E_{-1+\delta}B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}}{2\ell+2\delta-1} + \frac{B_{2+\delta}B_{3+\delta}E_{3+\delta}E_{4+\delta}}{2\ell+2\delta+5} \right) + \frac{(B_{1+\delta}E_{2+\delta} + B_{2+\delta}E_{3+\delta} - B_{-1+\delta}E_\delta - B_\delta E_{1+\delta})^2 - 3B_\delta B_{1+\delta}E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{2\ell+2\delta+3} + \frac{B_{2+\delta}B_{3+\delta}E_{3+\delta}E_{4+\delta}}{4(2\ell+2\delta+5)^2} (B_{3+\delta}E_{4+\delta} + B_{4+\delta}E_{5+\delta} - B_{-1+\delta}E_\delta - B_\delta E_{1+\delta}) + \frac{E_\delta E_{-1+\delta}B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}}{(2\ell+2\delta-1)^2} (B_\delta E_{1+\delta} + B_{-1+\delta}E_\delta - B_{-3+\delta}E_{-2+\delta} - B_{-2+\delta}E_{-1+\delta}) \right],$$

$$[d_{4+\delta}]_0 = \frac{E_{1+\delta}E_{2+\delta}E_{3+\delta}E_{4+\delta}}{8(2\ell+2\delta+3)(2\ell+2\delta+5)},$$

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

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

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

$$[d_{-2+\delta}]_4 = \frac{B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}}{8(2\ell+2\delta-1)^2} \left[-\frac{B_\delta B_{1+\delta}E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{2\ell+2\delta+3} - \frac{E_{-2+\delta}E_{-3+\delta}B_{-3+\delta}B_{-4+\delta}}{2(2\ell+2\delta-3)} + \frac{E_\delta E_{-1+\delta}B_{-1+\delta}B_{-2+\delta} - (B_{-3+\delta}E_{-2+\delta} + B_{-2+\delta}E_{-1+\delta} - B_{-1+\delta}E_\delta - B_\delta E_{1+\delta})^2}{2\ell+2\delta-1} \right],$$

$$[d_{-2+\delta}]_6 = \frac{B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}}{16(2\ell+2\delta-1)^2} \left[\frac{E_{-1+\delta}B_{-2+\delta} + E_{-2+\delta}B_{-3+\delta} - B_\delta E_{1+\delta} - E_\delta B_{-1+\delta}}{2\ell+2\delta-1} \times \left(\frac{2B_\delta B_{1+\delta}E_{1+\delta}E_{2+\delta}}{2\ell+2\delta+3} + \frac{E_{-2+\delta}E_{-3+\delta}B_{-3+\delta}B_{-4+\delta}}{2\ell+2\delta-3} \right) + \frac{(E_{-1+\delta}B_{-2+\delta} + E_{-2+\delta}B_{-3+\delta} - B_\delta E_{1+\delta} - E_\delta B_{-1+\delta})^2 - 3E_\delta E_{-1+\delta}B_{-1+\delta}B_{-2+\delta}}{2\ell+2\delta-1} \right]$$

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

-
- [1] И. В. Комаров, Л. И. Пономарев, С. Ю. Славянов, *Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции* (Наука, Москва, 1976).
- [2] L. Hostler, R. K. Pratt, Phys. Rev. Lett. **10**, 469 (1963); L. Hostler, J. Math. Phys. **5**, 591 (1964).
- [3] B. J. Laurenzi, J. Chem. Phys. **55**, 2681 (1971).
- [4] К. Фламмер, *Таблицы волновых сфероидальных функций* (ВЦ АН СССР, 1962).
- [5] V. A. Davydkin, L. P. Rapoport, J. Phys. B **7**, 1101 (1974).
- [6] N. L. Manakov, V. D. Ovsiannikov, Phys. Lett. A **58**, 385 (1976).
- [7] С. И. Винницкий, Л. И. Пономарев, ЭЧАЯ. **13**, 1337 (1982).
- [8] Т. Р. Грозданов, Р. К. Янев, В. Ю. Лазур, Phys. Rev. A **32**, 3425 (1985); В. Ю. Лазур, Ю. Ю. Машика, Р. К. Янев, Т. П. Грозданов, Теор. мат. физ. **87**, 97 (1991).
- [9] Ф. Морс, Г. Фешбах, *Методы теоретической физики Т.1* (Иностр. лит., Москва, 1958).
- [10] В. Л. Бахрах, С. И. Ветчинкин, Теор. мат. физ. **6**, 392 (1971).
- [11] С. В. Христенко, Теор. мат. физ. **22**, 31 (1975).
- [12] В. Л. Бахрах, С. И. Ветчинкин, С. В. Христенко, Теор. мат. физ. **12**, 223 (1972).
- [13] С. И. Ветчинкин, В. Л. Бахрах, Опт. спектроскоп. **34**, 247 (1973).
- [14] С. И. Ветчинкин, В. Л. Бахрах, И. М. Уманский, А. Д. Степухович, Опт. спектроскоп. **48**, 49 (1980).
- [15] Г. Бейтмен, А. Эрдейи, *Высшие трансцендентные функции Т.1* [Перевод с английского (Наука, Москва, 1973)].
- [16] В. Ю. Лазур, Т. П. Грозданов, Р. К. Янев, Хим. физ. **5**, 471 (1986).
- [17] Н. Buchholz, *Die konfluente hypergeometrische Function* (Berlin, 1953).
- [18] А. И. Шерстюк, Опт. спектроскоп. **38**, 1040 (1975).
- [19] S. V. Khristenko, A. I. Maslov, V. P. Shevelko, *Molecules and Their Spectroscopic Properties* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1998).
- [20] R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186 (1928).
- [21] C. C. Roothan, Rev. Mod. Phys. **32**, 179 (1960).
- [22] Дж. Слэтер, *Электронная структура молекул* (Мир, Москва, 1965).
- [23] Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф, *Квантовая механика молекул* (Мир, Москва, 1972).
- [24] Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский, *Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях* (Атомиздат, Москва, 1979).
- [25] Ch. Schwartz, Ann. Phys. **6**, 156 (1959).
- [26] Y. Gontier, M. Trahin, Phys. Rev. A **4**, 1896 (1971).
- [27] С. В. Ветчинкин, *Теоретические проблемы химической физики* (Наука, Москва, 1982).
- [28] D. R. Bates, V. I. Orlik, J. Phys. B **1**, 543 (1968).
- [29] D. I. Abramov, S. Yu. Slavyanov, J. Phys. B **11**, 2229 (1978).
- [30] М. И. Карбованец, В. Ю. Лазур, М. И. Чибисов, Журн. эксп. теор. физ. **86**, 84 (1984).
- [31] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (Наука, Москва, 1974).

**GREEN'S FUNCTION OF THE MODEL TWO-CENTRE
QUANTUM-MECHANICAL PROBLEM**

M. V. Khoma, V. Yu. Lazur
*Uzhhorod National University,
32, Voloshin Str., Uzhhorod, UA-88000, Ukraine*

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