Письма в ЖЭТФ, том 51, вып. 12, стр. 615–617 *25 июня 1990 г.*

НОВЫЕ АДИАБАТИЧЕСКИЕ ИНВАРИАНТЫ В ЗАДАЧЕ О ДВУХ АТОМАХ Н НА ДАЛЕКОМ РАССТОЯНИИ

А.А.Белов, Ю.Е.Лозовик

Рассматривается асимптотика термов молекулы водорода при межъядерном расстоянии $R \to \infty$. Показано, что эффективный гамильтониан дипольного приближения порождает вполне интегрируемую динамику на симплектическом многообразии вида $S^2 \times S^2 \times S^2 \times S^2$ и найдены явные выражения для интегралов движения. Исследуется спектр эффективного гамильтониана.

В последнее время сильно возрос интерес к изучению ридберговских состояний атомов и молекул [1], обусловленный новыми экспериментальными возможностями, а также рядом приложений этих состояний в различных областях физики и техники. Наиболее интересными объектами с теоретической точки зрения являются ридберговские системы с двумя электронами, как объект для исследования такого фундаментального явления как межэлектронные корреляции и, с другой стороны, как относительно простая система, допускающая теоретическое рассмотрение в рамках достаточно реалистических моделей.

Целью настоящей работы является изучение системы из двух возбужденных атомов водорода, находящихся на достаточно большом расстоянии R друг от друга. А именно, будем считать, что R существенно больше размеров кулоновских орбит электронов. Кроме того, мы будем предполагать, что выполнены условия применимости адиабатического приближения, и проведем все последующее рассмотрение при замороженном R. Специфика рассматриваемой задачи состоит в том, что из-за многократной вырожденности кулоновского спектра движение электронов сильно скоррелировано уже при больших межъядерных расстояниях R (относительно дваждывозбужденных состояний молекулы водорода см., напр., [2, 3]).

Интересно отметить, что несмотря на чрезвычайную сложность классических траекторий, в дипольном приближении динамика оказывается вполне интегрируемой. Этот (ранее не известный) факт имеет принципиальное значение для систематики уровней, а именно, позволяет ввести полный набор правильных квантовых чисел, классифицирующих (коллективные) электронные состояния системы. В качестве приложений рассматриваемой задачи следует отметить вычисление асимптотики термов молекулы H_2 при $R \to \infty$, а также задачу о двух кулоновских примесных центрах. Далее для простоты ограничимся случаем ридберговских атомов водорода. Эффективный гамильтониан, полученный усреднением по быстрым (кулоновским) фазам имеет вид:

$$H_{eff} = \frac{9n_1 n_2}{4R^3}\,(\mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{A}_2 - 3(\mathbf{A}_1 \cdot \vec{\nu})(\mathbf{A}_2 \cdot \vec{\nu})) \equiv \frac{9n_1 n_2}{4R^3}\,\mathcal{H}, \tag{1}$$

где $\mathbf{A}_{1,2}$ – векторы Рунге – Ленца электронов. В дальнейшем операторы, а также квантовые числа, относящиеся к первому электрону будем обозначать строчными буквами, а ко второму – заглавными.

Динамическими переменными являются векторы орбитальных моментов электронов $\mathbf{l}$, $\mathbf{L}$ и векторы Рунге–Ленца $\mathbf{a}$, $\mathbf{A}$, подчиняющиеся коммутационным соотношениям алгебры $so(4) \oplus so(4)$:

$$\mathbf{l} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{A} = 0, \qquad \mathbf{l}^2 + \mathbf{a}^2 = n^2, \qquad \mathbf{L}^2 + \mathbf{A}^2 = N^2 . \tag{2}$$

Функции Казимира, фиксированные соотношениями (2) выделяют орбиты $Q(n, N)$ группы динамической симметрии $SO(4) \times SO(4)$, вида $S^2_{n/2} \times S^2_{n/2} \times S^2_{N/2} \times S^2_{N/2}$ (S^2_r – двумерная сфера радиуса r) с естественной структурой симплектического многообразия, задаваемой формой Кириллова – Костанта – Сурьо. Для доказательства точной интегрируемости динамической системы с гамильтонианом (1) достаточно в силу теоремы Лиувилля найти четыре интеграла, находящихся в инволюции. Мы проделаем это методом Лакса, следуя работе Переломова с соавторами [4], в которой обобщены результаты Манакова [5] (применившего теорему Дубровина [6] для доказательства точной интегрируемости динамики N – мерного твердого тела) на случай двух взаимодействующих N – мерных твердых тел. Перейдем от уравнений Гамильтона, имеющих вид уравнений Эйлера на алгебре $SO(4) \oplus SO(4)$ к матричному уравнению Лакса $\dot{\mathbf{L}} = [\mathbf{M}, \mathbf{L}]$. При построении представления Лакса мы временно отвлечемся от ограничений (2) на динамические переменные и будем рассматривать динамику на всей алгебре $so(4) \oplus so(4)$, а не на орбите $Q(n, N)$. Выбирая ось z по направлению межъядерной оси и следуя прескрипции работы [4], для матриц L и M, образующих L–A пару, находим следующий анзац:

$$L(\lambda) = \left(\begin{array}{c|c} k & i\lambda a \\ \hline i\lambda\alpha & K \end{array} \right), \qquad M(\lambda) = \left(\begin{array}{c|c} b & i\lambda\beta \\ \hline i\lambda\beta & B \end{array} \right),$$

где $k_{ij} = l_{ij}$, $k_{i4} = a_i$, $k_{ij} = L_{ij}$, $k_{i4} = A_i$, $b_{ij} = B_{ij} = 0$, $b_{i4} = -\alpha_i A_i$, $B_{i4} = -\alpha_i a_i$, $(i, j = 1, 2, 3)$, $\alpha = \mathrm{diag}\,(1, 1, -1/2, 0)$, $\beta = \mathrm{diag}\,(0, 0, 0, 1)$ и λ – спектральный параметр.

Все интегралы движения могут быть получены в виде коэффициентов разложения $\mathrm{tr}\,\cdot (L(\lambda))^{2k}$ $(k = 1, \ldots, 4)$ по спектральному параметру λ. Пространство $Q(n, N)$ имеет естественную симплектическую структуру, индуцированную с алгебры $so(4) \oplus so(4)$. При этом симплектическая форма на $Q(n, N)$ невырождена и, следовательно, $Q(n, N)$ является симплектическим многообразием, что обуславливает применимость теоремы Лиувилля. Перейдем к вычислению интегралов движения. Обозначим посредством $I_{2k, r}$ коэффициент при λ^r в разложении $\mathrm{tr}(L(\lambda))^{2k}$ по степеням λ. Четыре интеграла $I_{2,0}, I_{4,0}, I_{6,0}$ и $I_{8,0}$ являются комбинациями функций Казимира и фиксированы условиями (2). Остается шесть нетривиальных интегралов $I_{4,2}, I_{6,2}, I_{6,4}, I_{8,2}, I_{8,4}$ и $I_{8,6}$ из которых четыре функционально независимых. Два интеграла уже, фактически, известны. Это сам гамильтониан (1) и проекция полного момента на межъядерную ось $J_1 = (\mathbf{l} + \mathbf{L}, \vec{\nu})$. Приведем явное выражение для оставшихся интегралов:

$$J_2 = \frac{1}{4}(\mathbf{a}^2 + \mathbf{A}^2) + \frac{3}{4}(\mathbf{a}\cdot\vec{\nu})^2 + (\mathbf{A}\cdot\vec{\nu})^2 + (\mathbf{l}\cdot\mathbf{L}) - \frac{3}{2}(\mathbf{l}\cdot\vec{\nu})(\mathbf{L}\cdot\vec{\nu}),$$

$$J_3 = ((\mathbf{l}\cdot\mathbf{L}) - \frac{3}{2}(\mathbf{l}\cdot\vec{\nu})(\mathbf{l}\cdot\vec{\nu}))^2 - \mathbf{l}^2\mathbf{L}^2 + ((\mathbf{a}\cdot\mathbf{A}) - \frac{3}{2}(\mathbf{a}\cdot\vec{\nu})(\mathbf{A}\cdot\vec{\nu}))^2 -$$

$$- ((\mathbf{l}\cdot\mathbf{A}) - \frac{3}{2}(\mathbf{l}\cdot\vec{\nu})(\mathbf{A}\cdot\vec{\nu}))^2 - ((\mathbf{a}\cdot\mathbf{L}) - \frac{3}{2}(\mathbf{a}\cdot\vec{\nu})(\mathbf{L}\cdot\vec{\nu}))^2 -$$

$$- \frac{3}{4}(\mathbf{a}^2\cdot\mathbf{A}^2 + \mathbf{a}^2((\mathbf{L}\cdot\vec{\nu})^2) - (\mathbf{A}\cdot\vec{\nu})^2) + ((\mathbf{l}\cdot\vec{\nu})^2 - (\mathbf{a}\cdot\vec{\nu})^2)\,\mathbf{A}^2).$$

Пользуясь тем, что симплектическое многообразие задачи кэлерово, условие квантования можно представить в виде требования положительности характеристического класса квантового расслоения [7]. Мы ограничимся исследованием случая, когда орбиты электронов сильно вытянуты вдоль межъядерной оси, т. е. $(\mathbf{a}, \vec{\nu}) \sim n$, $(\mathbf{A}, \vec{\nu}) \sim N$. Оказывается, что для этого класса состояний спектр оператора $\mathcal{H}$ близок к гармоническому: $\mathcal{H} \approx -2nN + 2nN(\omega_1 s_1 + \omega_2 s_2)$, где $\omega_{1,2}^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{N^2}\right) \pm \left(\left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{N^2}\right)^2 - \frac{3}{n^2 N^2}\right)^{1/2}$, $s_{1,2}$ –

главные квантовые числа осцилляторов. По мере приближения к точкам $\mathcal{H} = \pm nN$ происходит сгущение уровней. Эти точки соответствуют логарифмическим особенностям в плотности состояний, связанным с топологической перестройкой траекторий вблизи особенностей эквипотенциальной поверхности (грубо говоря, эти особенности имеют характер четырехмерных седел). В интервале $\mathcal{H} \in (-2nN, -nN) \cup (nN, 2nN)$ состояния имеют спонтанный дипольный момент, который может быть обнаружен экспериментально. Поляризуемость системы связана с плотностью состояний известным соотношением (см., напр., [8]).

Литература

1. Ридберговские состояния атомов и молекул. Под. ред. Стеббингса Р. и Даннинга Ф. М.: Мир, 1985.
2. *Takagi H., Nakamura H.* Phys. Rev. A, 1983, **27**, 69.
3. *Hara S., Sato H.* J Phys. B, 1984, **17**, 4301.
4. *Perelomov A.M. et al.* Comm. Math. Phys., 1986, **102**, 573.
5. *Манаков С.В.* Функциональный анализ, 1976, **10**, 93.
6. *Дубровин Б.А. и др.* УМН, 1976, XXXI, 55.
7. *Харт Н.* Геометрическое квантование в действии. М.: Мир, 1985.
8. *Казанцев А.П., Покровский В.Л.* ЖЭТФ, 1983, **85**, 1917.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
10 мая 1990 г.