Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

П. П. Горват, В. Ю. Лазур, С. И. Мигалина, И. М. Шуба, Р. К. Янев, Расщепление термов в квантово-механической задаче двух центров для уравнения Дирака, *ТМФ*, 1996, том 109, номер 2, 232–249

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf1224>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.237.59.107

26 апреля 2023 г., 16:34:22

П. П. Горват*, В. Ю. Лазур*, С. И. Мигалина*, И. М. Шуба*, Р. К. Янев†

РАСЩЕПЛЕНИЕ ТЕРМОВ В КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ЗАДАЧЕ ДВУХ ЦЕНТРОВ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ДИРАКА

Представлена асимптотическая (по большому межъядерному расстоянию) теория квантово-механической задачи двух центров для уравнения Дирака. Построена асимптотика двухцентровой волновой функции дираковского электрона для системы произвольный ион + атом. С помощью этой функции вычислен главный член асимптотики расщепления термов в релятивистской двухцентровой задаче.

1. ВВЕДЕНИЕ

Квантово-механическая задача о движении электрона в поле двух неподвижных ядер с зарядами Z_1 и Z_2 , расположенных на расстоянии R друг от друга (так называемая задача Z_1eZ_2), исследовалась весьма детально в рамках уравнения Шредингера начиная с конца двадцатых годов. Состояние проблемы и список работ по этой тематике до 1976 г. даны в книге [1]. Интенсивность исследования этой задачи в последнее двадцатилетие объясняется не только появлением мощных ЭВМ и теми успехами, которые к этому времени были достигнуты в асимптотических методах решения обыкновенных дифференциальных уравнений, но и потребностями мезомолекулярной физики [2, 3] и теории ион-атомных столкновений [4]. Новые результаты были получены как для самой задачи о молекулярном ионе водорода H_2^+ (см., например, [5] и имеющиеся там ссылки), так и для задачи двух центров с сильно отличающимися зарядами [6–8]. Вместе с тем в ряде работ были сделаны оценки по теории возмущений релятивистских эффектов в задаче двух центров [9]. Эта же задача для уравнения Дирака с помощью различных приближенных методов (Галеркина, диагонализации, вариационного) была рассмотрена в работах [10–13] в связи с появившейся возможностью экспериментального наблюдения эффекта спонтанного рождения позитронов в сверхкритическом поле квазиатома, образующегося при сближении двух тяжелых ионов с суммарным атомным номером $Z_1 + Z_2 > 173$. Надо сказать, что в рамках этой проблематики во многих лабораториях мира [14, 15], где имеются ускорители тяжелых ионов, осуществляется программа исследований по проверке фундаментальных аспектов квантовой электродинамики в условиях сверхсильных полей, источником которых служат ядра сталкивающихся тяже-

*Ужгородский государственный университет Украины

†Сотрудник МАГАТЭ, г. Вена, Австрия.

лых элементов. Отметим также, что задача учета релятивистских эффектов возникает и в целом ряде традиционных задач теории ион-атомных столкновений. Так, мы стоим на пороге исследования явлений, вызываемых медленными высокозарядными ионами, уже получены полностью лишённые электронов ядра криптона и ксенона [16]. Сравнительно недавно появились сообщения [15] группы исследователей, работающих на ускорителе ионов в лаборатории Лоуренса (Беркли, США), о получении и регистрации Н- и Не-подобных ионов урана (U^{91+} и U^{90+}) с энергией меньше 100 эВ на единицу заряда. Еще не исследованное взаимодействие таких ионов с веществом должно быть существенно квазимолекулярным, а его последовательная теория должна основываться на релятивистских уравнениях. На очереди – исследование многоэлектронных процессов и реакций с перестройкой (перезарядки, ионизации и др.) в столкновениях высокозарядных ионов с атомами и молекулами, изучение свойств трансурановых элементов путем образования сверхтяжелых квазимолекул и процессов в электронных оболочках делящихся ядер. Все это, по сути дела, новые многообещающие области применения релятивистской двухцентровой задачи, интерес к которым вызван перспективами развития техники ускорения тяжелых ионов.

Трудность рассмотрения задачи связана с тем, что уравнение Дирака с потенциалом двух кулоновских центров не допускает полного разделения переменных ни в одной ортогональной системе координат и приходится иметь дело с уравнениями в частных производных, что существенно усложняет всю конкретную проблему нахождения электронных волновых функций и энергетических термов. Отметим также, что рассмотрению теории и методов решения нерелятивистской задачи $Z_1 e Z_2$ посвящена обширная литература (см., например, [1, 4–8]), в то время как для двухцентровой задачи в релятивистском случае, которая с физической точки зрения значительно более привлекательна, арсенал методов решения, достаточно эффективных и простых в использовании, довольно ограничен (см. [14, 17]). Такое положение вряд ли можно считать удовлетворительным, поэтому в настоящей работе предпринята попытка частично восполнить этот пробел.

В качестве метода, пригодного для вычисления волновых функций и всех других необходимых величин в задаче о взаимодействии двух тяжелых ионов, предлагается использовать асимптотический подход. Этот подход позволяет получить аналитические решения, но он ограничивается асимптотически большими межъядерными расстояниями R . Эти расстояния должны быть настолько большими, чтобы квантовая проникаемость потенциального барьера, разделяющего атомные частицы, была бы много меньше единицы. Можно указать достаточно большое количество задач (см., например, [18–20]), решение которых зависит именно от этой области межъядерных расстояний. Подчеркнем, однако, что аналитические выражения, получаемые для асимптотик разного рода расщеплений и сдвигов термов, можно использовать иногда и в области более малых межъядерных расстояний, чем это определяют формальные критерии применимости асимптотических разложений. Качественным объяснением этого обстоятельства может служить тот факт, что асимптотические решения двухцентровой задачи сохраняют основные аналитические свойства точного решения [1] и уже первый член разложения волновой функции по степеням R^{-1} достаточно хорошо и вплоть до относительно малых R воспроизводит результаты вариационных расчетов [20]. Эти свойства сохра-

няются и у всех других величин, вычисляемых при помощи этих функций.

Предлагаемая работа организована следующим образом. В разделах 2–3 построена асимптотика (при больших R) двухцентральной волновой функции дираковского электрона для системы произвольный ион + атом (ион). С помощью этой функции в разделе 4 вычислен главный член асимптотики расщепления термов в релятивистской двухцентральной задаче для общего нерезонансного случая. Наконец, в разделе 5 окончательные результаты обсуждаются и сравниваются с данными аналогичных нерелятивистских приближений.

2. АСИМПТОТИКА ОДНОЭЛЕКТРОННОЙ ДВУХЦЕНТРОВОЙ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ

Исследуем решение одноэлектронного уравнения Дирака для случая потенциальной энергии внешнего поля, равной сумме двух сферически-симметричных потенциальных V_1 и V_2 ($m = e = \hbar = 1$):

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad \hat{H} = c\vec{\alpha}\hat{p} + c^2\beta + V_1(r_1) + V_2(r_2), \quad (2.1)$$

где $r_{1,2}$ – расстояние от электрона до соответствующего ядра, $\hat{p} = -i\nabla_r$ – оператор импульса, c – скорость света. В стандартном представлении [21]

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & -\mathbf{I} \end{pmatrix},$$

$\vec{\sigma}$ – матрицы Паули, а 0 и $\mathbf{I}$ – нулевая и единичная матрицы 2×2 . $V_{1,2}$ являются эффективными потенциальными энергиями взаимодействия электрона с атомными частицами 1 и 2. Их асимптотика определяется выражением

$$V_{1,2}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} V_{1,2}^{(C)}(r) \equiv -Z_{1,2}/r, \quad (2.2)$$

где $Z_{1,2}$ – заряды атомных (ионных) остатков. Уравнение (2.1) написано только для электрона, межъядерного взаимодействия в нем нет. Исследоваться будет асимптотический предел решения уравнения (2.1) при стремлении межъядерного расстояния R к ∞ .

В случае различных атомов 1 и 2 собственные значения (термы) $E(R)$ задачи двух центров, зависящие от R как от параметра, распадаются в асимптотическом пределе $R \rightarrow \infty$ на два класса: E_I - и E_{II} -термы, которые при $R \rightarrow \infty$ переходят в уровни энергии изолированных атомов 1 и 2, соответственно. Критерием применимости проводимого ниже разложения является требование, чтобы волновая функция ψ_1 -состояния, например на атоме 1, не сильно возмущалась бы другой частицей. Искажение зависимости этой функции от координат должно быть малым. Оно связано со смещением энергии состояния, вызванным взаимодействием с возмущающей частицей 2. Внешнее (кулоновское) поле последней будем считать слабым по сравнению с характерными внутриатомными полями для возможности использования теории возмущений. В нулевом приближении энергия $E_I(R)$ равна

$$E_I(R) = E_1 - Z_2/R + \dots, \quad (2.3)$$

где $E_1 = c^2 + E_1^{(0)}$ – энергия невозмущенного изолированного состояния атома 1: $E_1(\infty) \equiv E_1$; $|E_1^{(0)}|$ – энергия связи электрона в атоме 1.

При написании степенного разложения (2.3) для энергии $E_I(R)$ мы использовали тот факт, что тонкое расщепление термов определяется внутренней областью атома 1 и при больших расстояниях R между ядрами оно не зависит от этой величины. Так называемое радиационное смещение атомных уровней, не учитываемое уравнением Дирака одноэлектронной задачи, составляет по порядку величины $\alpha \Delta E_T$, где $\alpha = 1/c$, а $\Delta E_T \sim (\alpha Z_1)^4 c^2$ – расщепление уровня, соответствующее тонкой структуре. Влияние движения ядер на тонкое расщепление термов представляет собой поправку относительного порядка $1/M$, где M – приведенная масса ядер. Вклад эффектов электромагнитной структуры ядер в величину релятивистского сдвига пренебрежимо мал. Для $Z_1 \sim 90$ влияние размеров ядра и радиационных поправок составляет примерно 10^{-3} от полного расщепления [22]. Поэтому в дальнейшем мы будем пренебрегать радиационными поправками, а также эффектами структуры и конечной массы ядра, считая их малыми по сравнению с эффектами внешнего (кулоновского) поля возмущающей частицы. Если состояние ψ_1 обладает постоянным мультипольным моментом, то в степенное разложение энергии (2.3) надо добавить взаимодействие этого момента с зарядом Z_2 . Нулевой порядок теории возмущений не приводит к искажению волновой функции, если речь идет о квазимолекулярной функции для закрепленных ядер: $R = \text{const}$. Искажение волновой функции появляется в следующем порядке, который определяет поляризационное смещение энергии:

$$(E_I(R) - E_1 + Z_2/R) \simeq -\alpha_1 Z_2^2/(2R^4), \quad (2.4)$$

где α_1 – релятивистская поляризуемость [23] состояния ψ_1 . Необходимо потребовать, чтобы $|\alpha_1 Z_2^2/2R^4| \ll |E_1|$, откуда следует критерий

$$R \gg \left(\alpha_1^{1/4} Z_2^{1/2} \right) / (2|E_1|)^{1/4}. \quad (2.5)$$

Необходимость введения ограничения (2.5) на межъядерные расстояния обусловлена тем, что при отыскании решения уравнения (2.1) мы будем пользоваться граничным условием

$$\psi_I \xrightarrow{r_1 \ll R} \psi_1, \quad (2.6)$$

т.е. при приближении электрона к атому 1 собственная функция ψ_I гамильтониана (2.1), отвечающая собственному значению E_I , стремится к невозмущенной атомной функции ψ_1 .

2.1. Асимптотика невозмущенной атомной волновой функции. В рамках принятой нами одноэлектронной модели невозмущенная волновая функция электрона ψ_1 в атоме 1 является решением уравнения

$$(c\vec{\alpha}\vec{p} + c^2\beta + V_1(r_1))\psi_1 = E_1\psi_1. \quad (2.7)$$

Волновая функция ψ_2 атома 2 удовлетворяет аналогичному уравнению с заменой индексов $1 \rightarrow 2$. Поскольку потенциал V_1 предполагается сферически-симметричным, то

угловая зависимость функции ψ_1 определяется шаровыми спинорами Ω_{jlm} [21] и для данных j_1 и m_1 существуют два типа решений, отличающихся четностью, а именно решения с $j_1 = l_1 + 1/2$ и $j_1 = l_1 - 1/2$. Соответственно этому будем искать волновую функцию ψ_1 для обоих типов решений (в стандартном представлении) в виде [21]

$$\psi_1(\vec{r}_1) = \frac{1}{r_1} \begin{pmatrix} f_1(r_1)\Omega_{j_1 l_1 m_1}(\vec{n}_1) \\ i g_1(r_1)\Omega_{j_1 l'_1 m_1}(\vec{n}_1) \end{pmatrix}, \quad \begin{matrix} l_1 = j_1 \pm 1/2, \\ l'_1 = 2j_1 - l_1, \end{matrix} \quad (2.8)$$

где $\vec{n}_1 = \vec{r}_1/r_1$, а $f_1(r_1) = r_1 f(r_1)$ и $g_1(r_1) = r_1 g(r_1)$ — умноженные на r_1 большая и малая компоненты радиальной волновой функции дираковского электрона, являющиеся решением следующей системы уравнений:

$$\left(\frac{d}{dr_1} + \frac{\kappa_1}{r_1} \right) f_1 = \frac{1}{c} (c^2 + E_1 - V_1(r_1)) g_1, \quad (2.9)$$

$$\left(\frac{d}{dr_1} - \frac{\kappa_1}{r_1} \right) g_1 = \frac{1}{c} (c^2 - E_1 + V_1(r_1)) f_1. \quad (2.10)$$

Здесь j_1 и l_1 — полный и орбитальный моменты электрона, m_1 — проекция j_1 на межъядерную ось $\vec{R}$, $\kappa_1 = (-1)^{k_1 - l_1} k_1$, $k_1 = j_1 + 1/2$. В дальнейшем будем считать, что вырождение уровней с одинаковыми значениями главного квантового числа n_1 и j_1 , но разными $l_1 = j_1 \pm 1/2$ снято межэлектронным взаимодействием. Оно влияет на полную энергию атомов, на энергии отдельных орбиталей и частично учитывается уже в приближении сферически-симметричного поля при надлежащем выборе эффективного потенциала $V_1(r_1)$ [23].

Коэффициенты асимптотических разложений компонент f_1 и g_1 радиальной функции по степеням r_1^{-1} существенно зависят от коэффициентов такого же разложения потенциала $V_1(r_1)$. Обменное взаимодействие с остовными электронами экспоненциально убывает при $r_1 \rightarrow \infty$, поэтому им можно пренебречь. Дипольный момент остова равен нулю, поэтому, кроме кулоновской части (2.2), V_1 может иметь только квадрупольную (и высшие мультипольные) часть взаимодействия. Квадрупольный момент атомов или ионов численно мал [24–26], поэтому имеет смысл учесть лишь главные члены асимптотических разложений радиальных волновых функций f_1 и g_1 дискретного спектра дираковского электрона [21]:

$$\begin{aligned} f_1^{(0)} &= -\sqrt{\frac{1+\varepsilon_1}{1-\varepsilon_1}} g_1^{(0)} = A_1 r_1^{\varepsilon_1 Z_1/\lambda_1} e^{-\lambda_1 r_1} = \\ &= P_1(r_1) e^{-\lambda_1 r_1}, \quad r_1 \lambda_1^2 \gg Z_1, \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\varepsilon_1 = E_1/c^2, \quad \lambda_1 = \alpha^{-1} (1 - (E_1/c^2)^2)^{1/2}, \quad \alpha = 1/c = 1/137, \quad (2.12)$$

где α — постоянная тонкой структуры, A_1 — асимптотический коэффициент. Для компактной записи последующих формул определим биспинор $Z_{jlm}(\vec{n})$, составленный из шаровых спиноров [21]:

$$Z_{jlm}(\vec{n}) = \begin{pmatrix} \Omega_{jlm}(\vec{n}) \\ -i\sqrt{\frac{1-\varepsilon_1}{1+\varepsilon_1}} \Omega_{jl'm}(\vec{n}) \end{pmatrix}, \quad \begin{matrix} l = j \pm 1/2, \\ l' = 2j - l = j \mp 1/2. \end{matrix} \quad (2.13)$$

Принимая во внимание соотношение (2.11) и пользуясь обозначением (2.13), запишем искомое асимптотическое представление дираковской невозмущенной атомной функции ψ_1 в форме

$$\psi_1^{(0)} = \frac{f_1^{(0)}(r_1)}{r_1} Z_{j_1 l_1 m_1}(\vec{n}_1) = \frac{P_1(r_1)}{r_1} Z_{j_1 l_1 m_1}(\vec{n}_1) e^{-\lambda_1 r_1}, \quad r_1 \lambda_1^2 \gg Z_1. \quad (2.14)$$

Асимптотический коэффициент A_1 определяется распределением электронной плотности во внутренней области атома 1. Его значение можно получить путем сшивания асимптотики (2.11) с вариационными (например, Хартри–Фока–Дирака (ХФД) [27–30]) волновыми функциями. Внутренняя часть атома или иона будет влиять на функцию (2.11) только через коэффициент A_1 .

Внутренняя область многоэлектронного атома, вообще говоря, не поддается описанию при помощи единого локального потенциала V_1 . Даже в простейшем варианте метода ХФД уравнения для волновых функций орбит содержат нелокальные обменные члены. Однако при асимптотически больших значениях r_1 отклонения потенциала V_1 от кулоновского (2.2) можно считать малыми, т.к. в вариационных расчетах используется точный гамильтониан атома. Именно это обстоятельство позволяет производить сшивку. Вариационная волновая функция $f_1^{\text{ХФД}}(r_1)$ оказывается близкой к зависимости (2.11) при $r_1 \rightarrow \infty$.

Нашей целью является определение амплитуды A_1 асимптотики (2.11), в которую входило бы спектроскопически точное (экспериментальное) значение параметра λ_1 или потенциала ионизации $|E_1^{(0)}|$. Количественно степень отклонения вариационной волновой функции (которой соответствует другое (расчетное) значение параметра λ_1') от асимптотической зависимости (2.11) при $r_1 \rightarrow \infty$ определяется отношением $\Delta\lambda_1/\lambda_1$, где $\Delta\lambda_1 = |\lambda_1 - \lambda_1'|$. Порядок величины этого отношения позволяет также судить о погрешности вычисления асимптотического коэффициента A_1 .

Представим простую модель для определения A_1 , которая удобна для водородоподобных атомов и ионов, а также для возбужденных состояний многоэлектронных атомов. В этом случае коэффициент A_1 определяется сравнением известного асимптотического представления (см. (36.22) в [21]) для нормированных водородоподобных функций $f_1(r_1)$ и $g_1(r_1)$ с общей формулой (2.11) при целых значениях величины $Z_1/\lambda_1 \equiv N_1$ и последующим аналитическим продолжением полученного таким образом выражения для A_1 на область нецелых значений этой величины:

$$A_1^{(C)} = \lambda_1 (2\lambda_1)^{\varepsilon_1 Z_1/\lambda_1} \left(\frac{(1 + \varepsilon_1)(Z_1/\lambda_1 - \varkappa_1)}{2Z_1 \Gamma(\varepsilon_1 Z_1/\lambda_1 - \gamma_1 + 1) \Gamma(\varepsilon_1 Z_1/\lambda_1 + \gamma_1 + 1)} \right)^{1/2}, \quad (2.15)$$

где $\gamma_1 = (k_1^2 - \alpha^2 Z_1^2)^{1/2}$, а $\Gamma(x)$ – гамма-функция Эйлера.

2.2. Волновая функция в межъядерной области. Рассмотрим взаимодействие атомной частицы 1 с ионом заряда Z_2 , находящимся на большом расстоянии R . Считаем, что эти расстояния удовлетворяют условию (2.5). Нашей задачей является определение волновой функции в межъядерной области (сокращенно область II), когда электрон находится далеко от обоих ядер.

Рассматриваемая задача целиком обусловлена дальнедействующим характером кулоновского поля возмущающего иона 2. При больших межъядерных расстояниях в области II конфигурационного пространства потенциальная энергия взаимодействия электрона с каждым из ядер много меньше его полной энергии $E_I \simeq E_1$. Несмотря на это из-за дальнедействия кулоновского поля возмущающего иона волновая функция в этой области меняется уже в нулевом приближении.

При больших R учесть кулоновское дальнедействие возмущающего иона можно следующим образом. Представим решение двухцентрового уравнения Дирака (2.1) в виде

$$\psi_I = \psi_1 \chi_1, \quad (2.16)$$

где χ_1 – подлежащая определению поправочная функция (ПФ), которая учитывает наличие второго потенциального центра. После подстановки ψ_I в виде (2.16) в (2.1) получим уравнение относительно χ_1 , которое вследствие матричного характера операторов исходного уравнения (2.1) имеет весьма сложную матричную структуру. Трудности аналитического интегрирования такого уравнения очевидны. Более простой способ отыскания ПФ состоит в использовании уравнения второго порядка (квадрированного уравнения Дирака) [21], которое в интересующей нас межъядерной области с учетом нулевого приближения (2.3) для энергии имеет вид

$$\left((E_1 - V_1^{(C)} - W_1)^2 + ic \left(\frac{dV_1^{(C)}}{dr_1} \alpha_{r_1} + \frac{dV_2^{(C)}}{dr_2} \alpha_{r_2} \right) \right) \psi_1 = c^2 (p^2 + c^2) \psi_1, \quad (2.17)$$

где $\alpha_{r_i} = (\vec{\alpha} \vec{r}_i) / r_i$, $i = 1, 2$, а возмущение W_1 определяется формулой

$$W_1 = \left(\frac{Z_2}{R} - \frac{Z_2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}|} \right). \quad (2.18)$$

Для отыскания ПФ χ_1 подставим ψ_1 в виде (2.16) в (2.17) и учтем, что волновая функция ψ_1 атома 1 удовлетворяет квадрированному уравнению

$$\left((E_1 - V_1^{(C)})^2 + ic \frac{dV_1^{(C)}}{dr_1} \alpha_{r_1} \right) \psi_1 = c^2 (p^2 + c^2) \psi_1. \quad (2.19)$$

В результате получим точное уравнение для ПФ χ_1 :

$$2W_1(E_1 - V_1^{(C)} - W_1/2)\chi_1 - ic \frac{dV_2^{(C)}}{dr_2} \alpha_{r_2} \chi_1 = \frac{2c^2}{\psi_1} (\vec{\nabla} \psi_1)(\vec{\nabla} \chi_1) + c^2 \nabla^2 \chi_1. \quad (2.20)$$

Главный член асимптотического разложения ПФ χ_1 по малому параметру R^{-1} получается при учете в уравнении (2.20) членов порядка единицы и R^{-1} и пренебрежении величинами $\sim R^{-2}$. Поэтому в первом приближении нельзя, к сожалению, удержать член $ic(dV_2^{(C)}/dr_2)\alpha_{r_2}\chi_1$, обусловленный спином электрона, т.к. в межъядерной области он порядка R^{-2} . Предполагая далее медленность зависимости ПФ χ_1 от своих аргументов и от R , отбросим последнее слагаемое в правой части (2.20), содержащее

$\nabla^2 \chi_1$. В этом же приближении в скалярном произведении градиентов функций ψ_1 и χ_1 нужно оставить лишь градиент χ_1 по направлению наиболее сильного (экспоненциального) затухания ψ_1 по радиусу r_1 . Это обстоятельство может быть выражено в форме разложения

$$(\vec{\nabla} \psi_1)(\vec{\nabla} \chi_1)/\psi_1 \simeq -\lambda_1(1 + O(1/R))\partial \chi_1/\partial r_1. \quad (2.21)$$

Следующий шаг, который приводит к дальнейшему упрощению уравнения (2.20), связан с тем, что в области, удаленной от обоих центров, взаимодействие электрона с каждым атомным остатком много меньше его полной энергии:

$$E_1 = c^2 + v_0^2/2 \gg (V_1^{(C)}; W_1), \quad (2.22)$$

здесь v_0 – орбитальная скорость связанного электрона. По этой причине в левой части уравнения (2.20) следует пренебречь $V_1^{(C)}$ и W_1 по сравнению с E_1 . После этих упрощений уравнение для ПФ χ_1 принимает вид

$$\nu_1 \partial \chi_1 / \partial r_1 + W_1 \chi_1 = 0, \quad \nu_1 = \lambda_1 c^2 / E_1 = \lambda_1 / \varepsilon_1. \quad (2.23)$$

К этому уравнению нужно еще добавить граничное условие

$$\chi_1 \xrightarrow[r_1 \rightarrow \infty]{} 1, \quad (2.24)$$

которое можно потребовать на основании (2.6).

Уравнение (2.23) имеет простой вид, и его решение, удовлетворяющее граничному условию (2.24), удобно представить в форме

$$\chi_1 = \left(\frac{r_1 + r_2 - \vec{n}_1 \vec{R}}{R - \vec{n}_1 \vec{R}} \right)^{\varepsilon_1 Z_2 / \lambda_1} \exp \left(-\frac{\varepsilon_1 Z_2 r_1}{\lambda_1 R} \right), \quad (2.25)$$

где $\vec{n}_1 = \vec{r}_1 / r_1$, а вектор $\vec{R}$ направлен из ядра Z_1 в ядро Z_2 .

В заключение данного пункта отметим, что в нерелятивистском пределе полученное выражение (2.25) для ПФ χ_1 сходится к известному результату работ [18, 31]. Принято считать [18], что в нерелятивистском случае принципиальная сторона методики определения ПФ в межъядерной области была изложена впервые Ландау [32] и Херрингом [33] на примере простейшей системы $H^+ + H(1s)$. Позже в работах Смирнова и сотрудников [18] были рассмотрены различные более сложные системы.

2.3. Область вблизи чужого ядра. Продолжим построенную в предыдущем пункте волновую функцию атома 1 из межъядерной области в далекую подбарьерную область – вблизи иона 2, где она сильно возмущается этим ионом. С этой целью предварительно рассмотрим некоторые общие свойства релятивистской функции Грина (РФГ) для потенциала V_2 . Она удовлетворяет неоднородному уравнению

$$(c\vec{\alpha}\vec{p} + c^2\beta + V_2(r_2) - E_1)G_2^{(0)}(E; \vec{r}_2, \vec{r}_2') = \beta\delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_2'). \quad (2.26)$$

Отметим, что в качестве энергии в этом уравнении фигурирует невозмущенное значение энергии E_1 атома 1, а не более точное значение $E_I = E_1 - Z_2/R$. В этом пункте мы будем рассматривать только нерезонансный случай: энергия E_1 атома 1 не совпадает ни с одним из уровней энергии $E_2^{(n)}$ на возмущающем ионе 2.

Общее выражение для функции Грина уравнения (2.26) с произвольным сферически-симметричным потенциалом V_2 удобно представить в виде парциального разложения по угловым гармоникам с разделенными радиальными и угловыми переменными в каждом матричном элементе [23, 34]:

$$G_2^{(0)}(E_1; \vec{r}_2, \vec{r}_2') = \sum_{jlm} \begin{pmatrix} G_{jl}^{(1)} Y_{l,l}(\vec{n}_2, \vec{n}_2') & iG_{jl}^{(2)} Y_{l,l'}(\vec{n}_2, \vec{n}_2') \\ iG_{jl}^{(3)} Y_{l',l}(\vec{n}_2, \vec{n}_2') & -G_{jl}^{(4)} Y_{l',l'}(\vec{n}_2, \vec{n}_2') \end{pmatrix}, \quad (2.27)$$

где $G_{jl}^{(i)} \equiv G_{jl}^{(i)}(E_1; r_2, r_2')$ – радиальные и $Y_{l,l'}(\vec{n}_2, \vec{n}_2') = \Omega_{jlm}(\vec{n}_2) \Omega_{j'l'm'}^+(\vec{n}_2')$ – угловые части функции Грина $G_2^{(0)}$; $l' = 2j - l$, $\vec{n}_2 = \vec{r}_2/r_2$, $\vec{n}_2' = \vec{r}_2'/r_2'$, $i = \overline{1, 4}$. Подставляя разложение (2.27) в уравнение (2.26) и учитывая свойства дираковских матриц β и $\vec{\alpha}$, получим уравнение для радиальной части $G_2^{(0)}$, которое удобно записать в матричной форме,

$$\hat{D}(E_1; r_2) G_{jl} = \begin{pmatrix} c^2 - E_1 + V_2(r_2) & -c \left(\frac{d}{dr_2} + \frac{1 - \varkappa}{r_2} \right) \\ c \left(\frac{d}{dr_2} + \frac{1 + \varkappa}{r_2} \right) & -c^2 - E_1 + V_2(r_2) \end{pmatrix} G_{jl} = \frac{\delta(r_2 - r_2')}{r_2 r_2'}, \quad (2.28)$$

$G_{jl} \equiv G_{jl}(E_1; r_2, r_2')$ – матрица радиальных частей $G_2^{(0)}$ с матричными элементами в (2.27); $\varkappa = (-1)^{k-l} k$, $k = j + 1/2$. Таким образом, матрица G_{jl} является решением одномерного матричного дифференциального уравнения (2.28) и имеет вид прямого произведения регулярного $\Phi^{(r)}(r_<)$ и нерегулярного $\Phi^{(n)}(r_>)$ в нуле решений однородного уравнения

$$\hat{D}(E_1; r_2) \Phi(r_2) = 0, \quad (2.29)$$

деленного на вронсиан этих решений; $r_< = \min(r_2, r_2')$, $r_> = \max(r_2, r_2')$.

Итак, явный вид решения уравнения (2.28) можно получить для тех потенциалов V_2 , для которых известно решение соответствующего однородного уравнения Дирака (2.29). Имеет смысл поэтому рассмотреть простейший случай, когда ион 2 – чисто кулоновский центр: $V_2^{(C)} = -Z_2/r_2$. В этом случае (2.29) представляет собой систему радиальных уравнений Дирака для кулоновского потенциала и решается хорошо известными методами (см., например, [21]). В результате $\Phi^{(r,n)}$ выражаются в виде линейных комбинаций функций Уиттекера M и W , соответственно. Вычисляя вронсиан полученных решений, матрицу G_{jl} можно записать в виде

$$G_{jl} = -\frac{2\lambda_1 \Gamma\left(\gamma - \frac{\varepsilon_1 Z_2}{\lambda_1}\right)}{(xx')^{3/2} \Gamma(2\gamma + 1)} \begin{cases} \begin{pmatrix} f_+^{(r)}(x) \\ f_-^{(r)}(x) \end{pmatrix} (f_+^{(n)}(x'), f_-^{(n)}(x')), & x < x', \\ \begin{pmatrix} f_+^{(n)}(x) \\ f_-^{(n)}(x) \end{pmatrix} (f_+^{(r)}(x'), f_-^{(r)}(x')), & x > x'. \end{cases} \quad (2.30)$$

Здесь $\gamma = (k^2 - \alpha^2 Z_2^2)^{1/2}$, $x = 2\lambda_1 r_2$, $x' = 2\lambda_1 r_2'$, а функции $f_{\pm}^{(r)}$ и $f_{\pm}^{(n)}$ даются равенствами

$$\begin{aligned} f_{\pm}^{(r)}(x) &= \sqrt{1 \pm \varepsilon_1} \left(\left(\gamma - \frac{\varepsilon_1 Z_2}{\lambda_1} \right) M_{\mu-, \gamma}(x) \pm \left(\frac{Z_2}{\lambda_1} - \varkappa \right) M_{\mu+, \gamma}(x) \right), \\ f_{\pm}^{(n)}(x) &= \sqrt{1 \pm \varepsilon_1} \left(\left(\frac{Z_2}{\lambda_1} + \varkappa \right) W_{\mu-, \gamma}(x) \pm W_{\mu+, \gamma}(x) \right), \quad \mu_{\pm} \equiv \frac{\varepsilon_1 Z_2}{\lambda_1} \pm \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Поскольку угловая структура $G_2^{(0)}$ в (2.27) образована прямым произведением шаровых спиноров, полную функцию Грина $G_2^{(0)}(E_1; \vec{r}_2, \vec{r}_2')$ также можно записать в виде суммы прямых произведений

$$G_2^{(0)}(E_1; \vec{r}_2, \vec{r}_2') = -2\lambda_1 \sum_{jlm} \frac{\Gamma(\gamma - \varepsilon_1 Z_2 / \lambda_1)}{\Gamma(2\gamma + 1)} \psi_{jlm}^{(r)}(\vec{r}_2) \overline{\psi_{jlm}^{(n)}(\vec{r}_2')}, \quad r_2 < r_2'. \quad (2.32)$$

Здесь $\overline{\psi} = \psi^+ \beta$, а функции $\psi^{(r)}$ и $\psi^{(n)}$ определяются соотношениями

$$\psi_{jlm}^{(r,n)}(\vec{r}_2) = x^{-3/2} \begin{pmatrix} f_+^{(r,n)}(x) \Omega_{jlm}(\vec{n}_2) \\ i f_-^{(r,n)}(x) \Omega_{jl'm}(\vec{n}_2) \end{pmatrix}, \quad l' = 2j - l. \quad (2.33)$$

Изложенным выше методом релятивистская кулоновская функция Грина (РКФГ) была впервые получена в работе Уичмена и Кролла [34]. Таким же методом можно построить и функции Грина тех сферически-симметричных потенциалов $V_2(r_2)$, для которых известны решения соответствующей системы радиальных уравнений Дирака (2.29).

Ниже нам понадобится асимптотика $G_2^{(0)}$ по одной из переменных, например при $r_2' \gg r_2 \sim 1$. Ее можно построить по известному асимптотическому поведению функции Уиттекера $W_{\mu, \gamma}(z)$ при $z \rightarrow \infty$ [35]. Выпишем сразу получающееся таким образом представление для $G_2^{(0)}$ при $r_2' \gg r_2$

$$\begin{aligned} G_2^{(0)}(E_1; \vec{r}_2, \vec{r}_2') &\xrightarrow{r_2' \gg r_2} -\sqrt{1 + \varepsilon_1} 2\lambda_1 (2\lambda_1 r_2')^{\varepsilon_1 Z_2 / \lambda_1 - 1} e^{-\lambda_1 r_2'} \times \\ &\times \sum_{jlm} \frac{\Gamma(\gamma - \varepsilon_1 Z_2 / \lambda_1)}{\Gamma(2\gamma + 1)} \psi_{jlm}^{(r)}(\vec{r}_2) \overline{\psi_{jlm}^{(n)}(\vec{r}_2')}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Двухцентровая волновая функция дираковского электрона будет выражена через асимптотику РКФГ (2.34). Эта асимптотика (как и сама функция $G_2^{(0)}$) не учитывает кулоновское дальноедействие потенциала V_1 атомного остатка 1. Учесть это влияние можно точно так же, как для волновой функции ψ_1 в п. 2.2 было учтено кулоновское дальноедействие потенциала V_2 . С этой целью определим функцию Грина G_2 дираковского гамильтониана $\hat{H}$ (2.1). Она удовлетворяет неоднородному уравнению

$$(\hat{c}\vec{\alpha}\hat{p} + c^2\beta + V_1(r_1) + V_2(r_2) - E_1)G_2(E_1; \vec{r}_2, \vec{r}_2') = \beta\delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_2'). \quad (2.35)$$

По аналогии с (2.16) представим РФГ G_2 в виде произведения одноцентральной РФГ $G_2^{(0)}$ на кулоновский поправочный множитель χ_2 :

$$G_2 = G_2^{(0)} \chi_2. \quad (2.36)$$

Подобно тому как от уравнения Дирака (2.1) можно перейти к уравнению второго порядка (2.17) (квадрированному уравнению Дирака), уравнение (2.35) также можно преобразовать в уравнение второго порядка

$$\begin{aligned} & \left((E_1 - V_1 - V_2)^2 + ic \left(\frac{dV_1}{dr_1} \alpha_{r_1} + \frac{dV_2}{dr_2} \alpha_{r_2} \right) - c^2(p^2 + c^2) \right) \times \\ & \times G_2(E_1; \vec{r}_2, \vec{r}_2') = \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_2'). \end{aligned} \quad (2.37)$$

Подставляя (2.36) в (2.37) и учитывая, что функция Грина $G_2^{(0)}$ удовлетворяет уравнению (2.37) с выключенным взаимодействием $V_1(r_1)$, получаем после отбрасывания вторых производных и величин порядка R^{-2} уравнение относительно $\Pi\Phi \chi_2$:

$$\nu_1 \frac{\partial \chi_2}{\partial r_2} + \left(\frac{Z_2}{R} - \frac{Z_1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}|} \right) \chi_2 = 0, \quad \nu_1 = \lambda_1 / \varepsilon_1. \quad (2.38)$$

Результат интегрирования (2.38) с учетом граничного условия

$$\chi_2(r_2) \rightarrow 1 \text{ при } r_2 \rightarrow 0 \quad (2.39)$$

удобно по аналогии с выражением (2.25) представить в виде

$$\chi_2 = \left(\frac{r_1 + r_2 - \vec{n}_2 \vec{R}}{R - \vec{n}_2 \vec{R}} \right)^{\varepsilon_1 Z_1 / \lambda_1} \exp \left(-\frac{\varepsilon_1 Z_2 r_2}{\lambda_1 R} \right), \quad \vec{n}_2 = \vec{r}_2 / r_2. \quad (2.40)$$

Функция Грина должна удовлетворять соотношению унитарности

$$G_2^+(E_1; \vec{r}_2, \vec{r}_2') = \beta G_2(E_1; \vec{r}_2', \vec{r}_2) \beta. \quad (2.41)$$

Последнее обстоятельство диктует необходимость представления G_2 в полностью симметричной по координатам $\vec{r}_2$ и $\vec{r}_2'$ форме

$$G_2 = G_2^{(0)} \chi_2(\vec{r}_2) \chi_2(\vec{r}_2'). \quad (2.42)$$

Так как мы ищем функцию ψ_1 вблизи иона 2, то одна из переменных $r_2 \sim 1$, и на основании граничного условия (2.39) мы полагаем $\chi_2(\vec{r}_2) = 1$.

Перейдем к выводу особого интегрального представления для двухцентральной функции ψ_1 . Используя соотношение симметрии (2.41), уравнение (2.35) можно записать также в виде

$$G_2(E_1; \vec{r}_2, \vec{r}_2') (-c \vec{\alpha} \hat{p}' + c^2 \beta + V_1(r_1') + V_2(r_2') - E_1) = \beta \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_2'), \quad (2.43)$$

где оператор $\widehat{p}'$ действует налево. Умножим это уравнение справа на $\beta\psi_I(\vec{r}'_2)$, а уравнение (2.1) (предварительно переписанное для $\psi_I(\vec{r}'_2)$) – слева на $G_2\beta$, затем вычтем одно из другого и результат вычитания проинтегрируем по полупространству Ω_2 , содержащему ион 2. Преобразуя по теореме Грина объемный интеграл к интегралу по поверхности, приходим к интегральному соотношению для ψ_I – отправной точке построения асимптотических разложений:

$$\psi_I(\vec{r}_2) = ic \int_S d\vec{S} (G_2(E_I; \vec{r}_2, \vec{r}'_2) \beta \vec{\alpha} \psi_I(\vec{r}'_2)), \quad (2.44)$$

где S – поверхность, ограничивающая объем Ω_2 (точка $\vec{r}_2$ лежит внутри Ω_2).

Если учесть, что $\Pi\Phi$ χ_1 и χ_2 медленно зависят от своих аргументов и от R , и подставить найденные выше асимптотические представления для ψ_I и G_2 в правую часть (2.44), то под интегралом получим произведение гладкой функции и экспоненты e^Φ , аргумент которой есть

$$\Phi = -\lambda_1 r'_1 - \lambda_1 r'_2, \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} \psi_I(\vec{r}_2) = & -ic\sqrt{1+\varepsilon_1} A_1 (2\lambda_1)^{\varepsilon_1 Z_2/\lambda_1} \sum_{jlm} \frac{\Gamma(\gamma - \varepsilon_1 Z_2/\lambda_1)}{\Gamma(2\gamma + 1)} \psi_{jlm}^{(r)}(\vec{r}_2) \times \\ & \times \int_S d\vec{S} \vec{n} (Z_{jlm}^+ (\vec{n}'_2) \vec{\alpha} Z_{j_1 l_1 m_1} (\vec{n}'_1)) \times \\ & \times \left(r_1^{\varepsilon_1 Z_1/\lambda_1 - 1} r_2^{\varepsilon_1 Z_2/\lambda_1 - 1} \chi_1(\vec{r}'_1) \chi_2(\vec{r}'_2) \right) e^\Phi, \end{aligned} \quad (2.46)$$

где $\vec{n}$ – вектор нормали к поверхности S . Вычисляя поверхностный интеграл в (2.46) многомерным методом стационарной фазы [36], получим

$$\begin{aligned} \psi_I(\vec{r}_2) = & D(\lambda_1, R) \sum_{j=|m_1|} \sum_{l=j\pm 1/2} (-1)^{j+|m_1|-1} \mathcal{L}_{jm_1} \times \\ & \times \frac{\Gamma(\gamma - \varepsilon_1 Z_2/\lambda_1)}{\Gamma(2\gamma + 1)} \psi_{j|l| |m_1|}^{(r)}(\vec{r}_2), \end{aligned} \quad (2.47)$$

$$\begin{aligned} D(\lambda_1, R) = & A_1 (1 + \varepsilon_1)^{-1/2} (2\lambda_1)^{\varepsilon_1 Z_2/\lambda_1} (|m_1| - 1/2)! (2/\lambda_1)^{|m_1|-1/2} \times \\ & \times \mathcal{L}_{j_1 m_1} R^{\varepsilon_1 (Z_1 + Z_2)/\lambda_1 - (|m_1| + 1/2)} e^{-\varepsilon_1 Z_2/\lambda_1} e^{-\lambda_1 R}, \end{aligned} \quad (2.48)$$

$$\mathcal{L}_{jm} = \frac{1}{2^{|m|} (|m| - 1/2)!} \left(\frac{(j + |m|)!}{(j - |m|)!} \right)^{1/2}. \quad (2.49)$$

Асимптотическое разложение для двухцентровой функции ψ_{II} , отвечающей E_{II} -терму, получается из (2.47)–(2.49) заменами $1 \leftrightarrow 2$.

Обратим внимание, что гамма-функция $\Gamma(\gamma - \varepsilon_1 Z_2/\lambda_1)$ в (2.47) имеет полюсные особенности при отрицательных целых значениях аргумента. Этим значениям отвечает резонансная ситуация: совпадение энергии E_1 со значением энергии некоторого уровня на атоме 2. Для этого случая формула (2.47) неприменима.

3. РЕЗОНАНСНЫЙ СЛУЧАЙ

3.1. Точный резонанс. Рассмотрим случай взаимодействия двух одинаковых релятивистских атомных частиц: атома и иона одного и того же химического элемента. Движение одного электрона при наличии двух одинаковых потенциальных ям описывается уравнением (2.1), в котором потенциалы V_1 и V_2 следует принять строго одинаковыми. Все собственные функции уравнения (2.1) тогда симметричны или антисимметричны по отношению к отражению координат электрона в плоскости, перпендикулярной межъядерной оси и делящей ее пополам. Это означает, что среди этих функций нет ни одной такой, которая была бы в основном локализована около одного ядра, а около другого была бы экспоненциально мала при асимптотически больших межъядерных расстояниях R .

В асимптотическом пределе $R \rightarrow \infty$ уровни энергии дважды вырождены. Каждому значению уровня энергии на атоме 1 соответствует такое же значение собственной энергии на атоме 2. При конечном значении R вырождение снимается, волновыми функциями двух близких по энергии состояний являются симметричная ψ_g и антисимметричная ψ_u функции. Рассмотрим вместо них вспомогательные функции

$$\psi_{I,II} = 2^{-1/2}(\psi_g \pm \psi_u). \quad (3.1)$$

Они являются решениями системы неоднородных уравнений

$$(\hat{H} - E)\psi_I = \frac{\Delta E}{2}\psi_{II}, \quad (\hat{H} - E)\psi_{II} = \frac{\Delta E}{2}\psi_I, \quad (3.2)$$

где $E = (E_g + E_u)/2$, $\Delta E = E_g - E_u < 0$. Уравнения (3.2) получаются при сложении и вычитании уравнений Дирака (2.1) для стационарных функций $\psi_{g,u}$.

Функции $\psi_{I,II}$ переходят при $R \rightarrow \infty$ в невозмущенные волновые функции $\psi_{1,2}$ атомов 1 и 2. Они сосредоточены в основном около своего ядра, а около другого экспоненциально малы и аналогичны построенным выше двухцентровым собственным функциям $\psi_{I,II}$ в нерезонансном случае.

Исследуем решения системы уравнений (3.2). В межъядерной области ($r_{1,2} \sim R/2$) правыми частями системы (3.2) можно пренебречь, так что система становится однородной, а уравнения независимыми. Это справедливо потому, что, как мы увидим ниже, расщепление g - и u -термов экспоненциально мало при больших R ($\Delta E \sim e^{-\lambda R}$) и уравнения (3.2) для $\psi_{I,II}$ асимптотически расцепляются. Следовательно, для межъядерной области к решению системы (3.2) можно применить результаты п. 2.2, т.е. подправить функции $\psi_{1,2}$ на кулоновское дальное действие чужого ядра с помощью множителя χ , который определяется формулой (2.25). Заново надо решать задачу только вблизи чужого ядра.

Рассматриваем первое уравнение (3.2) и двухцентровую функцию Грина G_2 , которая является решением уравнения (2.35), но с энергией $E = (E_g + E_u)/2$. Действуя по такой же схеме, как и при выводе формулы (2.44), получаем новое тождество

$$\begin{aligned} \psi_I(\vec{r}_2) = & \frac{\Delta E}{2} \int_{\Omega_2} d\vec{r}'_2 (G_2(E; \vec{r}_2, \vec{r}'_2) \beta \psi_{II}(\vec{r}'_2)) + \\ & + ic \int_S d\vec{S} (G_2(E; \vec{r}_2, \vec{r}'_2) \beta \vec{\alpha} \psi_I(\vec{r}'_2)), \end{aligned} \quad (3.3)$$

которое отличается от (2.44) наличием объемного интеграла.

Энергетический параметр $E = (E_g + E_u)/2$ функции Грина G_2 , фигурирующей в (3.3), близок к резонансному значению – к собственной энергии атома 2, которая совпадает с собственной энергией атома 1 и будет обозначаться как E_0 . Расстройка резонанса $\delta E = E_0 - E$ определяется поляризационным взаимодействием атома с ионом (или взаимодействием иона с постоянным дипольным или квадрупольным моментом атома, если таковые отличны от нуля) и равна $\delta E = \alpha_1 Z_2^2/2R^4$, где α_1 – релятивистская поляризуемость атома 1, $Z_2 = Z_1$. Такая энергетическая расстройка резонанса все же недостаточно мала, чтобы кардинально изменить характер решения, получаемого с помощью формулы (3.3), по сравнению со строго нерезонансным случаем. Амплитуда функции (3.3) вблизи чужого ядра определяется значением функции Грина G_2 в этой области. Функция G_2 имеет энергетические полюсы при значениях E равных собственным значениям энергии E_n атома 2, а при небольшой расстройке δE она равна $(\delta E)^{-1}$. Поэтому волновая функция (3.3) вблизи ядра 2 увеличивается в R^4 раз, но остается экспоненциально малой.

Таким образом, волновые функции $\psi_{I,II}$ и для взаимодействия одинаковых атома и иона остаются экспоненциально малыми возле чужого ядра, хотя их амплитуды в этой области увеличиваются в R^4 раз. При необходимости более детальная информация об их поведении может быть получена с помощью интегрального представления (3.3).

3.2. Случай близкого резонанса. Рассмотрим взаимодействие атома 1 с таким ионом 2, у которого уровень энергии связи с электроном близок к атомному. Иными словами, дираковские уровни энергии E_1 и E_2 для потенциалов $V_{1,2}$ в уравнении (2.1) случайно оказываются близкими. Разность энергий $|E_1 - E_2|$ будем предполагать малой по сравнению с интервалами энергий до других уровней тонкой структуры на любом из взаимодействующих атомов.

Оперирование с общими решениями уравнения (2.1) в рассматриваемом случае означает, что при построении стационарных функций мы должны использовать линейные комбинации:

$$\psi_{\pm} = C_1 \psi_I + C_2 \psi_{II}, \quad (3.4)$$

где функции $\psi_{I,II}$ были построены в п. 2.3. Коэффициенты волновой функции $C_{1,2}$ можно определять при помощи дополнительных условий. Ими являются условия получения стационарных волновых функций. Для этого в случае двух близких уровней $E_{1,2}$ можно воспользоваться двухуровневым приближением. Поскольку построенные в п. 2.3 “атомные” функции $\psi_{I,II}$ ортогональны друг другу, то для определения $C_{1,2}$ можно воспользоваться решениями двухуровневого секулярного уравнения [23]

$$\begin{aligned} C_{1,\pm} &= \left\{ \frac{H_{12}}{2|H_{12}|} \left(1 \pm \frac{\tilde{\varkappa}}{(|\tilde{\varkappa}|^2 + |\Delta|^2)^{1/2}} \right) \right\}^{1/2}, \\ C_{2,\pm} &= \pm \left\{ \frac{H_{21}}{2|H_{21}|} \left(1 \mp \frac{\tilde{\varkappa}}{(|\tilde{\varkappa}|^2 + |\Delta|^2)^{1/2}} \right) \right\}^{1/2}, \\ \tilde{\varkappa} &= H_{11} - H_{22} = \langle \psi_I | \hat{H} | \psi_I \rangle - \langle \psi_{II} | \hat{H} | \psi_{II} \rangle, \quad \Delta = 2 \langle \psi_I | \hat{H} | \psi_{II} \rangle, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где $H_{ik} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_k \rangle$ – матричные элементы от дираковского гамильтониана (2.1) между функциями $\psi_{I,II}$. Возмущенные уровни энергий и разность между ними соответственно равны

$$E_{\pm} = \left(H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{|\tilde{\alpha}|^2 + |\Delta|^2} \right) / 2, \quad E_+ - E_- = \sqrt{|\tilde{\alpha}|^2 + |\Delta|^2}. \quad (3.6)$$

Формулы двухуровневого приближения (3.5), (3.6) единым образом описывают как резонансный, так и нерезонансный случаи. При асимптотически больших межъядерных расстояниях R диагональные матричные элементы H_{11} и H_{22} гамильтониана (2.1) близки к невозмущенным собственным энергиям: $H_{11} \simeq E_1$, $H_{22} \simeq E_2$. Рассмотренный в предыдущем разделе нерезонансный случай отвечает выполнению условия $|H_{11} - H_{22}| \simeq |E_1 - E_2| \equiv \Delta E \gg |H_{12}|$. При этом условии формулы (3.5) упрощаются:

$$\begin{aligned} C_{1,+} &\simeq 1 - |H_{12}|^2 / (2|H_{11} - H_{22}|^2) + \dots, \\ C_{2,+} &\simeq |H_{12}| / (H_{11} - H_{22}) + \dots \ll 1, \end{aligned} \quad (3.7)$$

откуда видно, что функция ψ_+ , определяемая формулой (3.4), близка к ψ_I , а примесь к ней состояниям ψ_{II} экспоненциально мала ($C_{2,+} \ll 1$). Для ψ_- получаем аналогичный результат при выборе в (3.5) нижних знаков.

4. АСИМПТОТИЧЕСКИЙ МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНА С АТОМОМ

Продemonстрируем асимптотический подход для вычисления потенциала обменного взаимодействия иона с атомом на простейшем примере, когда имеются ион и атом одного химического элемента, а электронная оболочка иона замкнута.

Мы рассматриваем область больших расстояний между ядрами, когда области действия атомных остатков разделены. В этом случае разность энергий четного и нечетного состояний $\Delta E = E_g - E_u$ можно выразить непосредственно через функции $\psi_{I,II}$ с помощью интегрального представления. Чтобы получить такое представление, рассмотрим совместно уравнение Дирака (2.1) для двух стационарных функций $\psi_{g,u}$ с энергиями $E_{g,u}$. Умножим уравнение для ψ_g слева на ψ_u^+ , уравнение для ψ_u^+ – справа на ψ_g , вычтем затем одно из другого и проинтегрируем по полупространству Ω_1 , содержащему атом 1. В результате придем к тождеству

$$-ic \int_{\Omega_1} \vec{\nabla} (\psi_u^+ \vec{\alpha} \psi_g) d\vec{r} = (E_g - E_u) \int_{\Omega_1} \psi_u^+ \psi_g d\vec{r}. \quad (4.1)$$

Далее преобразуем по теореме Грина объемный интеграл слева в (4.1) к интегралу по поверхности и перейдем с помощью соотношений (3.2) к “атомным” функциям $\psi_{I,II}$. Кроме того, используем то, что вследствие больших расстояний между ядрами функция ψ_I внутри объема Ω_1 порядка единицы, а ψ_{II} экспоненциально мала. Мы приходим, таким образом, к приближенному представлению искомой величины обменного расщепления термов ΔE через интеграл по поверхности S , условно разделяющей области нахождения электрона в начальном ψ_I и конечном ψ_{II} состояниях,

$$\Delta E = E_g - E_u = 2ic \int_S d\vec{S} (\psi_{II}^+ \vec{\alpha} \psi_I), \quad (4.2)$$

где элемент поверхности $d\vec{S}$ направлен от атома 1 к атому 2, а в качестве $\psi_{I,II}$ следует использовать введенные в п. 2.2 поправленные функции (2.16), (2.25). Отметим, что полученное представление (4.2) является релятивистским аналогом хорошо известной формулы Фирсова [37], выражающей $\Delta E(R)$ в виде поверхностного интеграла и используемой для вычисления расщепления термов в нерелятивистском случае.

Следующая задача состоит в том, чтобы изучить асимптотическое поведение интеграла в правой части (4.2). Это можно сделать путем таких же вычислений по методу стационарной фазы, как и в случае поверхностного интеграла (2.44); причем выражение для фазы здесь совпадает с уже рассмотренной фазой (2.45). Однако технически данная задача даже проще, т.к. входящая в (4.2) волновая функция ψ_{II} (четырёхкомпонентный столбец) имеет более простую матричную структуру, чем фигурирующая в (2.44) функция Грина G_2 (матрица 4×4). Вычисляя интеграл (4.2) по методу стационарной фазы, приходим к следующему выражению для главного члена асимптотики $\Delta E(R)$:

$$\Delta E(R) = \frac{2A^2}{1+\varepsilon} \frac{(j+|m|)!}{(2\lambda)^{|m|-1/2}(|m|-1/2)!(j-|m|)!} \times \\ \times R^{\frac{2\varepsilon Z}{\lambda} - |m| - \frac{1}{2}} e^{-\lambda R - \varepsilon Z/\lambda}. \quad (4.3)$$

Обобщим полученные результаты на случай взаимодействия иона и атома разных сортов. С этой целью обратимся к формулам двухуровневого приближения (3.5), (3.6). Для рассмотренного выше резонансного случая из (3.6) найдем, что вычисленное нами расщепление (4.3) равно удвоенному недиагональному матричному элементу гамильтониана H_{12} :

$$\Delta E = 2|H_{12}| \quad (H_{11} = H_{22}). \quad (4.4)$$

Эту формулу можно использовать для решения поставленной задачи и в случае близкого резонанса, когда электрон переходит с уровня E_1 атома 1 на близко расположенный уровень E_2 другого атома.

Для малых значений $|E_2 - E_1|$ и различающихся, но близких значений Z_1 и Z_2 произведение $\psi_{II}^\dagger \psi_I$ сосредоточено в межъядерной области и ситуация здесь качественно близка к симметричному случаю $Z_1 = Z_2$. При этом изменения в проведенных выше выкладках связаны с тем, что атомные волновые функции $\psi_{1,2}$, соответствующие нахождению электрона в каждом из атомов, различны. Повторяя выкладки, проведенные выше при получении формулы (4.3), находим для расщепления адиабатических термов и величины обменного взаимодействия иона и атома разных сортов асимптотическое выражение

$$\Delta E = 2|H_{12}| = \frac{2A_1 A_2}{(|m|-1/2)!(\lambda_1 + \lambda_2)^{|m|+1/2}} \left(\frac{(j_1 + |m|)!(j_2 + |m|)!}{(j_1 - |m|)!(j_2 - |m|)!} \right)^{1/2} \times \\ \times \left(\frac{\lambda_1}{1 + \varepsilon_1} + \frac{\lambda_2}{1 + \varepsilon_2} \right) 2^{(Z_2 - Z_1)(\varepsilon_1/\lambda_1 - \varepsilon_2/\lambda_2)} \times \\ \times R^{\varepsilon_1 Z_1/\lambda_1 + \varepsilon_2 Z_2/\lambda_2 - |m| - 1/2} \times \\ \times \exp(-R(\lambda_1 + \lambda_2)/2 - (\varepsilon_1 Z_2/\lambda_1 + \varepsilon_2 Z_1/\lambda_2)/2). \quad (4.5)$$

В случае, когда параметры обоих атомных остатков совпадают ($j_1 = j_2 = j$, $Z_1 = Z_2 = Z$, $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$), формула (4.5) переходит в (4.3).

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сформулируем кратко результаты, полученные в данной работе. Можно, по-видимому, считать, что проведенное нами рассмотрение является завершением определенного этапа в аналитическом исследовании задачи двух центров для уравнения Дирака. Основным результатом такого рассмотрения является построение асимптотики двух-центральной волновой функции дираковского электрона для системы произвольный ион + атом. С помощью этой функции получено несколько аналитических формул для обменного расщепления адиабатических термов $\Delta E(R)$ в пределе больших расстояний между взаимодействующими партнерами. Во всех вариантах ΔE выражается через известные характеристики разъединенных атомов: заряды атомных (ионных) остатков $Z_{1,2}$, асимптотические коэффициенты $A_{1,2}$, энергии связи $\lambda_{1,2}^2/2$ и квантовые числа электрона в рассматриваемых состояниях атомов (ионов).

Результаты релятивистского ΔE (согласно формуле (4.3)) и аналогичного нерелятивистского $\Delta E^{(n)}$ (согласно [18]) вариантов расчета величины обменного расщепления между g - и u -термами системы (Z, e, Z) показывают, что относительный вклад релятивистских эффектов составляет около 50 % уже при $Z = 48$.

Список литературы

- [1] И. В. Комаров, Л. И. Пономарев, С. Ю. Славянов. Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. М.: Наука, 1976.
- [2] Л. И. Меньшиков, Л. Н. Сомов. УФН. 1990. Т. 160. № 8. С. 47.
- [3] С. С. Герштейн и др.. УФН. 1990. Т. 160. № 8. С. 73.
- [4] Л. П. Пресняков, В. П. Шевелько, Р. К. Янев. Элементарные процессы с участием многозарядных ионов. М.: Энергоатомиздат, 1986.
- [5] Е. А. Соловьев. УФН. 1989. Т. 157. № 3. С. 437.
- [6] И. В. Комаров, Е. А. Соловьев. ТМФ. 1979. Т. 40. № 1. С. 130.
- [7] T. P. Grozdanov, R. K. Janev, V. Yu. Lazur. Phys. Rev. A. 1985. V. 32. № 6. P. 3425.
- [8] В. Ю. Лазур, Ю. Ю. Машика, Р. К. Янев, Т. П. Грозданов. ТМФ. 1991. Т. 87. № 1. С. 97.
- [9] S. K. Luke, G. Hunter, R. P. McFachran, M. Cohen. J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 8. P. 1644.
- [10] М. С. Маринов, В. С. Попов. ЖЭТФ. 1975. Т. 68. № 2. С. 421.
- [11] М. С. Маринов, В. С. Попов, В. Л. Столин. Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 19. № 1. С. 76.
- [12] B. Muller, W. Greiner. Z. Naturforsch. A. 1976. V. 31. № 1. P. 1.
- [13] В. А. Люлька. ТМФ. 1976. Т. 28. № 2. С. 211.
- [14] W. Greiner. Proc. Intern. Conf. on Nucl. Phys. Bologna: Tip. Comp., 1983. V. 2. P. 635.
- [15] H. Gould, C. T. Munger. Phys. Rev. 1987. V. 36. № 2. P. 476.
- [16] I. Martinson. Repts. Progr. Phys. 1989. V. 52. № 2. P. 157.
- [17] J. Reinhardt, W. Greiner, B. Muller. In: Electronic and Atomic Collisions. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1980. P. 369.
- [18] Б. М. Смирнов. Асимптотические методы в теории атомных столкновений. М.: Атомиздат, 1973.
- [19] Е. Е. Никитин, Б. М. Смирнов. Медленные атомные столкновения. М.: Энергоатомиздат, 1990.
- [20] M. I. Chibisov, R. K. Janev. Phys. Rep. 1988. V. 166. № 1. P. 1.

- [21] *В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский.* Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1989.
- [22] *Г. А. Бете, Э. Солпитер.* Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М.: Физматгиз, 1960.
- [23] *С. А. Запрягаев, Н. Л. Манаков, В. Г. Пальчиков.* Теория многозарядных ионов с одним и двумя электронами. М.: Энергоатомиздат, 1985.
- [24] *И. И. Собельман.* Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука, 1977.
- [25] *В. Г. Барышевский.* Ядерная оптика поляризованных сред. Минск: Изд. Белорус. ун-та, 1976.
- [26] *В. Г. Барышевский, С. А. Кутень.* Мезоны в веществе. В кн.: Тр. Междунар. симпозиума по проблемам мезонной химии и мезомолекулярных процессов в веществе. Дубна: ОИЯИ, 1977. С. 342.
- [27] *P. Indelicato, O. Gorveix, J. P. Desclaux.* J. Phys. B. 1987. V. 20. № 4. P. 651.
- [28] *I. P. Grant.* Aust. J. Phys. 1986. V. 39. № 3. P. 649.
- [29] *I. P. Grant.* Int. J. of Quant. Chem. 1984. V. 25. № 1. P. 23.
- [30] *I. P. Grant.* Adv. At. Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 747.
- [31] *М. И. Чибисов.* ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 2. С. 457.
- [32] *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.* Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
- [33] *C. Herring.* Rev. Mod. Phys. 1962. V. 34. № 4. P. 631.
- [34] *E. H. Wichmann, N. M. Kroll.* Phys. Rev. 1956. V. 101. № 2. P. 843.
- [35] *И. С. Градштейн, И. М. Рыжик.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1971.
- [36] *Yu. N. Demkov.* The physics of electronic and atomic collisions. In: Invited lectures and progress reports. VIII ICPEAC. Beograd, 1973. P. 26.
- [37] *О. Б. Фирсов.* ЖЭТФ. 1951. Т. 21. № 3. С. 1001.

Поступила в редакцию 26.VII.1996 г.

P. P. Gorvat, V. Yu. Lazur, S. I. Migalina, I. M. Shuba, R. K. Janev

THERM SPLITTING IN QUANTUM MECHANICAL DOUBLE CENTER PROBLEM FOR DIRAC EQUATION

An asymptotic (by large internuclear distance) theory of the quantum mechanical double center problem for the Dirac equation is presented. An asymptotic behaviour of the double center wave function of the Dirac electron for the system: an arbitrary ion plus atom is constructed. By using this function the leading term of the therm splitting asymptotics in the relativistic double center problem is found.