

Санкт-Петербургский Государственный Университет

Физический факультет

Кафедра квантовой механики



Уровни энергии основного и низших возбуждённых состояний тяжёлых двухъядерных квазимолекул

Выпускная квалификационная работа
студента дневного отделения 4-ого курса

Котова Артёма Артуровича

Научный руководитель:
к.ф.-м.н., **Глазов Д. А.**

Рецензент:
д.ф.-м.н., **Ульянов С. В.**

Санкт-Петербург

2018

Содержание

1. Введение	2
2. Одноэлектронная задача	5
2.1. Монопольное приближение	5
2.2. Точный потенциал	6
3. Двухэлектронная задача	10
4. Результаты	11
4.1. Одноэлектронная задача. Основное состояние	11
4.2. Одноэлектронная задача. Возбужденные состояния	11
4.3. Двухэлектронная задача	14
5. Заключение	16
А. Приложение	17
А.1. Монопольное приближение потенциала со сферической моделью ядер .	17
А.2. Матричные элементы оператора межэлектронного взаимодействия . . .	18
В. Приложение	20
Список литературы	22

1. Введение

Одноэлектронная двухъядерная квазимолекула представляет собой простейшую молекулярную систему. В такой системе электрон находится в двухцентровом потенциале ядер с зарядами Z_1 и Z_2 :

$$V(Z_1, Z_2, \mathbf{r}) = V_n(Z_1, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|) + V_n(Z_2, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|), \quad (1)$$

где \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 — радиус-векторы центра ядер.

Теоретический анализ таких систем начинается с нахождения решения уравнения Шрёдингера или уравнения Дирака с потенциалом (1). В нерелятивистском случае уравнение Шрёдингера может быть преобразовано к двум одномерным дифференциальным уравнениям и, таким образом, решено с очень высокой точностью. К тому же, масштабная замена $r' = r/Z$ позволяет свести решение с межъядерным расстоянием R и суммарным зарядом ядер Z к решению таких же уравнений для молекулы H_2^+ с межъядерным расстоянием R/Z . Однако в релятивистском случае не удается разделить переменные в уравнении Дирака и приходится находить решения для компонент биспинора численно.

Наиболее интересными являются т. н. тяжелые квазимолекулы, т. е. такие двухъядерные системы, для которых $\alpha Z_{\text{eff}} \approx 1$, где $\alpha = e^2 \approx \frac{1}{137}$ — постоянная тонкой структуры. В таких системах низший электронный уровень дискретного спектра близок к погружению в отрицательный континуум [1, 2, 3, 4].

Рассмотрим квазимолекулу, состоящую из электрона и двух ядер урана — U_2^{183+} . Эффективный суммарный заряд такой системы будет меньше 184, но больше 173 при достаточно малых расстояниях между ядрами, поэтому в такой системе возможно погружение в отрицательный континуум (см. Рис. 2).

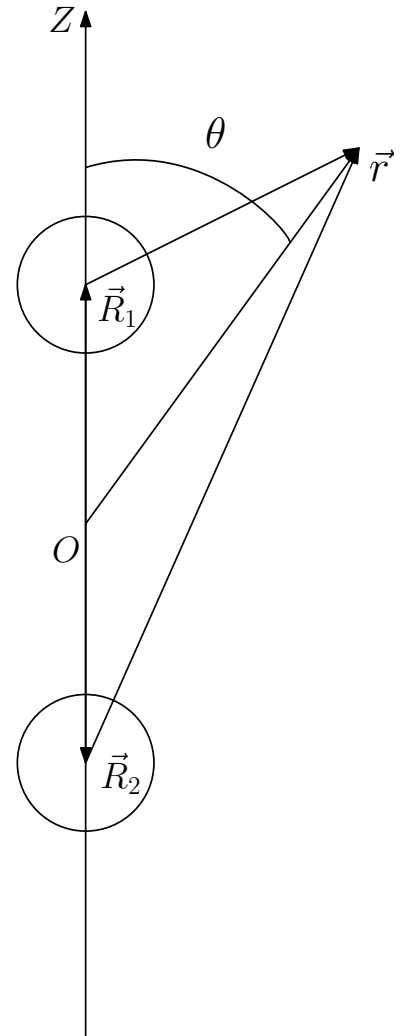


Рис. 1: Система двух ядер

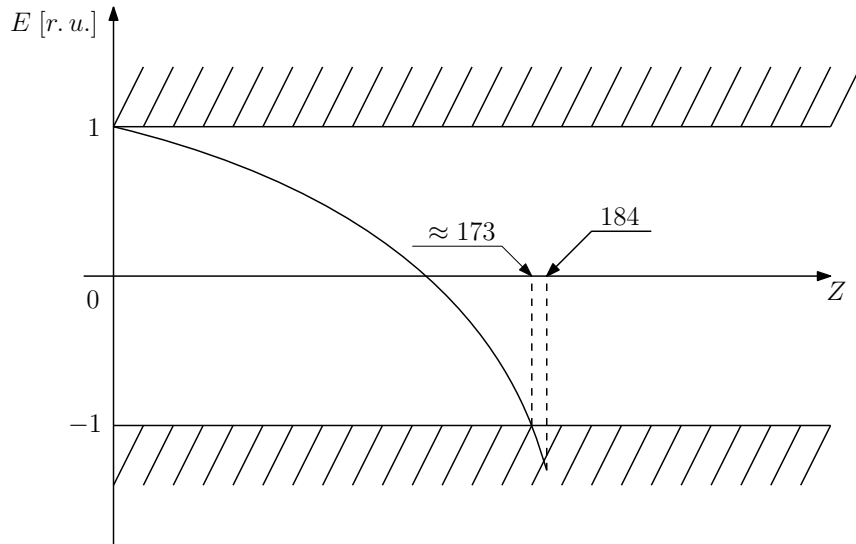


Рис. 2: Полная энергия электрона в основном состоянии в зависимости от эффективного заряда молекулы.

Полная энергия электрона основного состояния U_2^{183+} в зависимости от расстояния между ядрами схематически изображена на следующем рисунке:

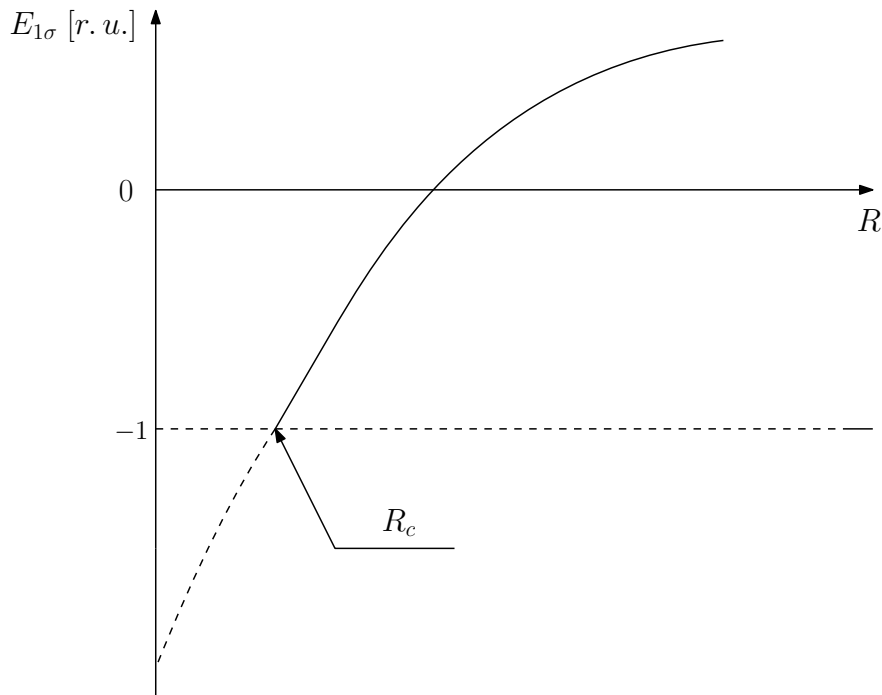


Рис. 3: Полная энергия основного состояния электрона в зависимости от межъядерного расстояния.

Процесс погружения уровня происходит при достижении межъядерного расстояния R значения, равного R_c — критического расстояния. Например, $R_c = 38,41$ [фм] для точечной модели ядра [5].

Расчеты энергий в основном состоянии для различных ядер (U_2^{183+} , Th_2^{179+}) выполнены, например, в работах [5], [6] (метод Дирака-Фока) и [7] (диагонализация га-

мильтониана в базисе одноцентровых функций).

Описанные выше задачи имеют прямое применение в процессах столкновения тяжелых ионов, т. к. позволяют изучить спектр системы в фиксированный момент времени.

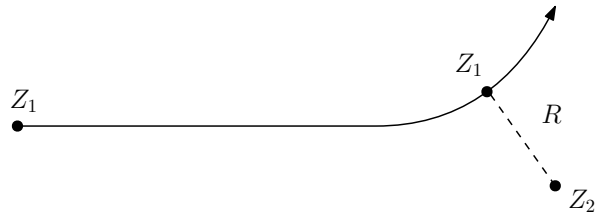


Рис. 4: Рассеяние одного атома на другом.

В настоящее время эксперименты по столкновениям выполняются с многоэлектронными ионами, где корреляционные эффекты выходят на первый план, что существенно усложняет теоретическое рассмотрение [8]. Развитие экспериментальной техники в будущем позволит изучать столкновения всё более сильно ионизованных систем. В качестве системы промежуточного типа мы рассматриваем двухэлектронные квазимолекулы.

Формирование квазимолекул в столкновениях сильнозаряженных ионов с нейтрально заряженными атомами наблюдалось на установках в центре по изучению тяжёлых ионов имени Гельмгольца в Дармштадте (нем. GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung). Также планируются эксперименты в центре по исследованию ионов и антипротонов (англ. FAIR — Facility for Antiproton and Ion Research) по изучению квазимолекул в столкновениях ионов вплоть до $U^{91+}-U^{92+}$ [9].

Первоначально опишем методы, которые применялись для решения поставленных задач. В данной работе предполагается использование релятивистской системы единиц ($\hbar = c = m_e = 1$).

2. Одноэлектронная задача

В случае двухцентрового потенциала стационарное уравнение Дирака имеет вид

$$\hat{H}_{\mathcal{D}}\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где E_n — энергия стационарных состояний, $\hat{H}_{\mathcal{D}} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + V(Z_1, Z_2, \mathbf{r}) + \beta$ — гамильтониан Дирака; в этом выражении $\mathbf{p} = -i\nabla$ — оператор импульса, а β и $\boldsymbol{\alpha}$ — стандартные дираковские матрицы:

$$\beta = \begin{pmatrix} I & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & -I \end{pmatrix}, \quad \alpha_j = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \sigma_j \\ \sigma_j & \mathbb{O} \end{pmatrix}, \quad j \in \{x, y, z\},$$

здесь \mathbb{O} и I — нулевая и единичная матрицы размера 2×2 соответственно, а σ_j — матрицы Паули:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Как уже упоминалось, в таком уравнении для квазимолекулы не удается разделить переменные. Однако это становится возможным в *монополярном приближении*.

2.1. Монополярное приближение

Двухцентрковой потенциал (1) в уравнении (2) представляют в виде мультиполярного разложения [6]:

$$V(Z_1, Z_2, \mathbf{r}) = V_n(Z_1, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|) + V_n(Z_2, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|) = \sum_{l=0}^{\infty} V_l(r) P_l(\cos \theta), \quad (3)$$

где угол θ выбирают согласовано с осью симметрии системы (ось z на Рис. 1), P_l — полиномы Лежандра, $V_l(r)$ определяется следующим выражением [10]:

$$V_l(r) = \frac{2l+1}{2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \left[V_n(Z_1, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|) + V_n(Z_2, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|) \right] P_l(\cos \theta). \quad (4)$$

Монополярным приближением называют нулевой член формулы (3). Таким образом, явный вид монополярного приближения с использованием точечной модели ядра имеет вид (начало системы координат равноудалено от ядер):

$$V_{\text{mono}}(r, R) = \begin{cases} -\frac{Z}{r}; & r \geq R \\ -\frac{Z}{R}; & r \leq R, \end{cases}$$

где Z — суммарный заряд ядер, $R = |\mathbf{R}_1| = |\mathbf{R}_2|$ — расстояние от начала координат до ядра.

При таком приближении получаем сферически симметричное уравнение, собственные значения и собственные вектора гамильтониана можно вычислять множеством различных способов, например, с помощью метода *DKB* (*dual-kinetic-balance*) [11].

В случае тяжелого урана нецелесообразно брать точечную модели ядра. Например, можно использовать модель равномерно заряженной сферы (см. Приложение А.1). Для более сложных моделей ядер монополюсное приближение потенциала можно получить численным интегрированием в выражении (4).

2.2. Точный потенциал

Несмотря на то, что в случае двухъядерной квазимолекулы нарушается сферическая симметрия, существует метод нахождения волновых функций уравнения Дирака (2) в аксиально симметричном поле — метод *A-DKB* [12].

В случае аксиальной симметрии потенциала $V(r, \theta)$ полный момент импульса J не сохраняется, однако сохраняется z -проекция J_z (ось z — ось симметрии системы), так как она коммутирует с гамильтонианом системы:

$$[J_z; H] = 0.$$

Следовательно, H и J_z имеют общий набор собственных функций с явно выделенной зависимостью от азимутального угла φ . Также исследование координатной системы Кассини применительно к двухцентровому уравнению Дирака проведено в [13].

Таким образом, четырёх-компонентные волновые функции уравнения Дирака (2), т. н. биспиноры, могут быть представлены следующим образом в сферической системе координат:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} G_1(r, \theta) e^{i(m_J - \frac{1}{2})\varphi} \\ G_2(r, \theta) e^{i(m_J + \frac{1}{2})\varphi} \\ iF_1(r, \theta) e^{i(m_J - \frac{1}{2})\varphi} \\ iF_2(r, \theta) e^{i(m_J + \frac{1}{2})\varphi} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

здесь $1/r$ выделена исключительно для дальнейшего удобства, m_J — собственное значение оператора J_z

Подстановка (5) в уравнение Дирака (2) дает следующее:

$$H_{m_J} \Phi = E \Phi, \quad (6)$$

где

$$\Phi(r, \theta) = \begin{pmatrix} G_1(r, \theta) \\ G_2(r, \theta) \\ F_1(r, \theta) \\ F_2(r, \theta) \end{pmatrix},$$

а матрица $H_{m,J}$ имеет следующий вид:

$$H_{m,J} = \begin{pmatrix} 1 + V & D_{m,J} \\ -D_{m,J} & -1 + V \end{pmatrix},$$

где V — потенциал из (1), а $D_{m,J}$:

$$\begin{aligned} D_{m,J} &= (\sigma_z \cos \theta + \sigma_x \sin \theta) \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \right) + \\ &+ \frac{1}{r} (\sigma_x \cos \theta - \sigma_z \sin \theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + \\ &+ \frac{1}{r \sin \theta} \left(im_J \sigma_y + \frac{1}{2} \sigma_x \right). \end{aligned}$$

Таким образом, задача нахождения волновых функций сведена к нахождению решения задачи (6).

Скалярное произведение в пространстве функций Φ определяется следующим образом:

$$\langle \Phi^a | \Phi^b \rangle = \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \sin \theta (G_1^a G_1^b + G_2^a G_2^b + F_1^a F_1^b + F_2^a F_2^b).$$

Накладывая граничные условия на Φ :

$$\Phi(r, \theta)|_{r=0} = \lim_{r \rightarrow \infty} \Phi(r, \theta) = 0,$$

сведем исходную задачу к эквивалентной вариационной задаче:

$$\delta \mathbb{S} = 0, \text{ где } \mathbb{S} = \langle \Phi | H_{m,J} | \Phi \rangle - E \langle \Phi | \Phi \rangle. \quad (7)$$

Применение любого метода, основанного на конечном наборе базисных функций, начинается с приближенного разложения искомой функции в конечную комбинацию базисных функций. Пусть N — количество четырех-компонентных базисных функций, зависящих от r и θ . Введем базисный набор функций $\{W_i(r, \theta)\}_{i=1}^N$, для которых $r \in [0, r_{\max}]$, а $\theta \in [0, \pi]$. Тогда приближенное разложение искомой в нашем случае функции Φ по этому базисному набору имеет вид:

$$\Phi(r, \theta) \simeq \sum_{i=1}^N C_i W_i(r, \theta), \quad (8)$$

где C_i — коэффициенты разложения.

Подстановка разложения (8) в вариационный принцип (7) даёт систему алгебраических уравнений на коэффициенты разложения C_i :

$$\frac{d\mathbb{S}}{dC_i} = 0$$

Эта система приводит к задаче на собственные значения оператора Гамильтона:

$$H_{ij} C_j = E S_{ij} C_j, \quad (9)$$

где предполагается суммирование по повторяющимся индексам (соглашение Эйнштейна).

Матричные элементы оператора Гамильтона H и матрицы перекрывания S определяются следующим образом:

$$H_{ij} = \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \sin \theta W_i^*(r, \theta) H_{mj} W_j(r, \theta)$$

$$S_{ij} = \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \sin \theta W_i^*(r, \theta) W_j(r, \theta)$$

Уравнение (9) носит название *секулярного* уравнения и разрешимо при условии:

$$\det(\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S}) = 0$$

Рассмотрим подробнее структуру множества базисных функций. Опишем процедуру построения базисных четырёх-компонентных функций $W_i(r, \theta)$ из набора одно-компонентных функций $W_{i_r, i_\theta}^{(u)}(r, \theta)$.

Присвоим каждой одно-компонентной функции, зависящей от r или θ , индекс $i_r = 1, 2, \dots, N_r$ и $i_\theta = 1, 2, \dots, N_\theta$ соответственно, то есть составим два набора одно-компонентных функций $\{B_{i_r}(r)\}_{i_r=1}^{N_r}$ и $\{Q_{i_\theta}(\theta)\}_{i_\theta=1}^{N_\theta}$. Также введем индекс $u = 1, \dots, 4$, который будет пересчитывать компоненты исходных четырёх-компонентных функций. Также пересчитаем в терминах $\{i_r, i_\theta, u\}$ исходный индекс $i = 1, 2, \dots, N$, который нумеровал четырёх-компонентные базисные функции: $i = (u-1)N_r N_\theta + (i_\theta-1)N_\theta + i_r$, и, соответствующим образом, пересчитаем количество этих функций $N = 4N_r N_\theta$. Таким образом, мы можем составить четырёх-компонентные функции $W_i(r, \theta)$, используя одно-компонентные функции $W_{i_r, i_\theta}^{(u)}$, и исходное разложение (8) в терминах одно-компонентных функций примет вид:

$$\Phi(r, \theta) \simeq \sum_{u=1}^4 \sum_{i_r=1}^{N_r} \sum_{i_\theta=1}^{N_\theta} C_{i_r, i_\theta}^{ru} W_{i_r, i_\theta}^{(u)}(r, \theta),$$

В данной работе одно-компонентные функции двух переменных $W_{i_r, i_\theta}^{(u)}(r, \theta)$ строятся через введенные одно-компонентные функции $B_{i_r}(r)$ и $Q_{i_\theta}(\theta)$ следующим образом:

$$W_{i_r, i_\theta}^{(u)}(r, \theta) = B_{i_r}(r) Q_{i_\theta}(\theta) e_u,$$

где e_u — стандартный ортонормированный базис четырёхмерного пространства:

$$e_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad e_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad e_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad e_4 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Однако следует учесть, что решение уравнения Дирака (2) в конечномерном базисе неизбежно приводит к появлению *ложных* состояний [14]. Для устранения ложных состояний используется метод *A-DKB*, который правильным образом учитывает связь между верхними и нижними компонентами биспинора в нерелятивистском пределе.

$$W_{i_r, i_\theta}^{(u)}(r, \theta) = \Lambda B_{i_r}(r) Q_{i_\theta}(\theta) e_u, \quad u = 1, \dots, 4,$$

где

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2}D_{m_J} \\ -\frac{1}{2}D_{m_J} & 1 \end{pmatrix}.$$

В данной работе конкретный вид одно-компонентных функций одной переменной следующий: для радиальных функций $B_{i_r}(r)$ — B-сплайны некоторого порядка k , а для угловых функций Q_{i_θ} — полиномы Лежандра $P_l(\frac{2}{\pi}\theta - 1)$. Состоятельность данного метода была показана в работе [12]

3. Двухэлектронная задача

Рассмотрим систему, состоящую из двух электронов и двух неподвижных ядер урана. Энергия системы двух электронов будет определяться как сумма энергий каждого электрона в двухцентровом поле и энергии взаимодействия электронов между собой, то есть $E_{2e} = E_e + E_e + E_{e-e}$. Несомненно, такая задача очень сложна даже для численного расчета, не говоря уже об аналитическом решении; к тому же уравнение Дирака составляется для одного электрона.

Целесообразно решать сначала упрощенную задачу электрон- U_2^{184} , а после учитывать поправки к энергии взаимодействия $E_{e-e} \approx E_{1\text{ph}} + E_{2\text{ph}} + \dots$, где порядки поправок называются энергиями однофотонного, двухфотонного и т. д. обмена соответственно. В квантовой электродинамике такие поправки можно учитывать с помощью теории возмущений.

Учет взаимодействия между электронами можно проводить с помощью оператора межэлектронного взаимодействия $I(\omega) = \alpha_\mu^1 \alpha_\nu^2 D^{\mu\nu}(\omega, \mathbf{r})$, где $D^{\mu\nu}$ — фотонный пропагатор, а $\alpha_\mu = (\beta, \alpha)$ — стандартные матрицы Дирака [6].

Оператор межэлектронного взаимодействия в калибровке Фейнмана принимает следующий вид:

$$I_F = \alpha \frac{1 - \boldsymbol{\alpha}_1 \boldsymbol{\alpha}_2}{r_{12}} \exp(i|\omega|r_{12}), \quad (10)$$

где индекс $\boldsymbol{\alpha}_i$ ($i = 1, 2$) указывает на то, что данная $\boldsymbol{\alpha}_i$ действует на функцию $\psi(\mathbf{r}_i)$, где \mathbf{r}_i — радиус-вектор i -ого электрона.

Поправка на однофотонный обмен для основного состояния $(1\sigma)^2$ двухэлектронной системы выражается следующим образом [15]:

$$\Delta E_{1\text{ph}} = \langle \uparrow\downarrow | I(0) | \uparrow\downarrow \rangle - \langle \uparrow\downarrow | I(0) | \downarrow\uparrow \rangle \quad (11)$$

В случае сферически симметричного поля (монопольное приближение) можно аналитически вычислить угловые интегралы с помощью разложения по сферическим функциям оператора межэлектронного взаимодействия $I(\omega)$ (см. Приложение А.2), и численный расчет сводится к двойному интегрированию по радиальным переменным r_1 и r_2 .

Энергия ионизации E_I определяется как разница между полными энергиями двухэлектронной и одноэлектронной систем:

$$E_I = E_{2e} - E_e,$$

что в первом приближении сводится к сумме энергии одного электрона и поправки на однофотонный обмен:

$$E_I = E_{1\sigma} + E_{1\text{ph}}. \quad (12)$$

4. Результаты

4.1. Одноэлектронная задача. Основное состояние

Первоначально получим численный расчет энергии связи электрона в основном состоянии $E_{1\sigma_g}$ с помощью метода *A-DKB* в точном двухцентровом потенциале (1) и с помощью метода *DKB* в монополярном приближении. Полученные данные сравним со значениями, приведенными в [6]. Наибольшая погрешность численного расчета составляет ± 50 эВ. Наибольшее различие между результатами, полученными с использованием метода *A-DKB*, и результатами, полученными в [6], не превосходит 0,48% (см. Таблицу 1 в Приложении В).

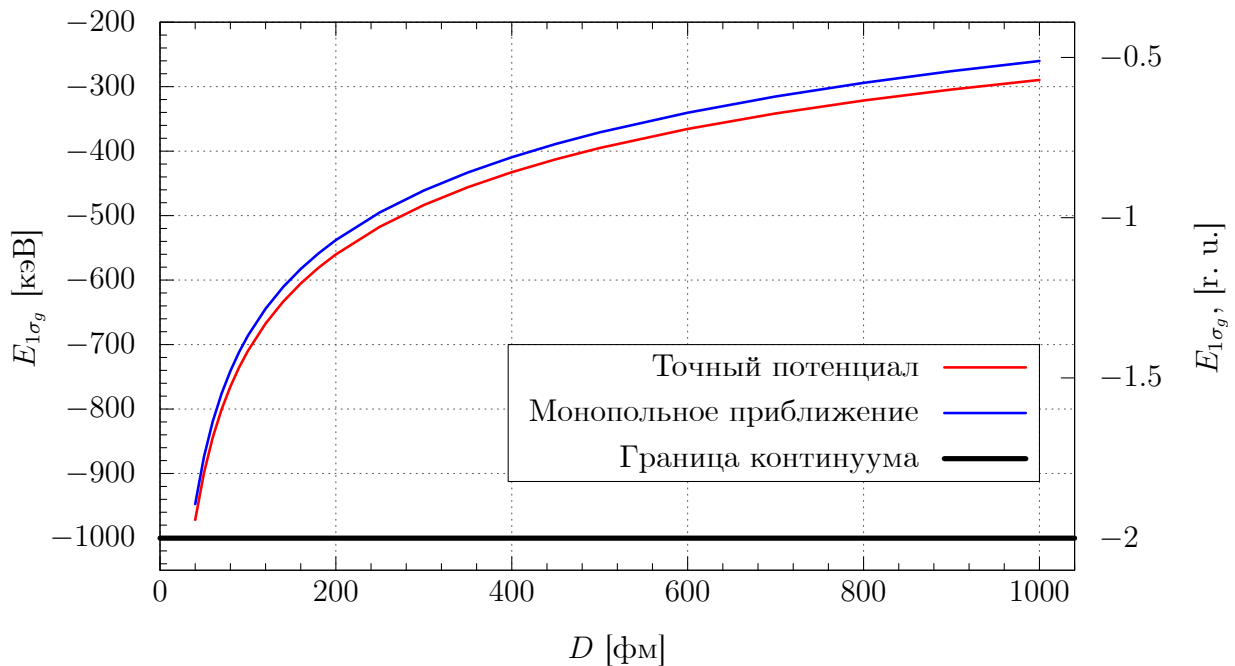


Рис. 5: Энергия связи основного состояния, подсчитанная в точном потенциале (метод *A-DKB*) и в монополярном приближении (метод *DKB*).

Из Рис. 5 видно, что энергия связи основного состояния приближается к границе отрицательного континуума при уменьшении межъядерного расстояния.

4.2. Одноэлектронная задача. Возбужденные состояния

Для классификации различных состояний в случае двухатомных молекул применяют систематику по квантовому числу $\lambda = |m_L| = 0, 1, \dots, L$. В соответствии с атомными спектроскопическими обозначениями вводятся обозначения для молекулярных орбиталей:

$$\begin{array}{c} \lambda \\ \text{Символ МО} \end{array} \left| \begin{array}{c|c|c|c} 0 & 1 & 2 & \dots \\ \sigma & \pi & \delta & \dots \end{array} \right.$$

При интерпретации спектров важную роль играют свойства чётности или нечётности, которыми обладают орбитали относительно центра симметрии. В случае молекул с одинаковыми ядрами такой центр имеется, в нашем случае начало координат расположено именно в нём. В соответствии с этим молекулярные орбитали подразделяются на четные (g) или нечетные (u). Соответствующий индекс указывается справа внизу у символа орбитали, например, σ_g [16].

В связи с тем, что главное (n) и орбитальное (l) квантовые числа, которые возникают в задачах с центральным полем, утрачивают свою значимость, то их применение сводится лишь для указания из каких атомных орбиталей образована молекулярная орбиталь электрона, например, $\sigma 1s_g$ в случае четной орбитали и $\sigma 1s_u$ — нечетной. Такой способ указания атомного терма соответствует состоянию *разъединённого атома*, то есть электронное состояние в пределе бесконечно большого межъядерного расстояния $D \rightarrow \infty$. Также часто используют указание атомных термов слева от молекулярного терма, что говорит о состоянии так называемого *объединённого атома*, то есть такое состояние, в которое переходит молекулярная орбиталь в пределе нулевого межъядерного расстояния $D \rightarrow 0$ [17].

Все выше сказанное приводит к тому, что $\sigma 2s_g$ и $\sigma 2s_u$, построенные на $2s$ атомных орбиталях, аналогичны $\sigma 1s_g$ и $\sigma 1s_u$ и отличаются лишь только более высокой энергией [18].

В нашей задаче мы фиксируем $m_J = \frac{1}{2}$ — проекцию полного момента электрона на ось квазимолекулы. Такая фиксация однако не определяет однозначно терм молекулы, так, например, возможны следующие комбинации m_L и m_S : ($m_L = 0$; $m_S = +\frac{1}{2}$) и ($m_L = 1$; $m_S = -\frac{1}{2}$). Таким образом, возможные только σ - и π -термы для состояний одноэлектронной квазимолекулы U_2 при данной проекции полного момента.

Полученные результаты для первых десяти термов сопоставляются с результатами для свинца (Pb, $Z = 82$) [19].

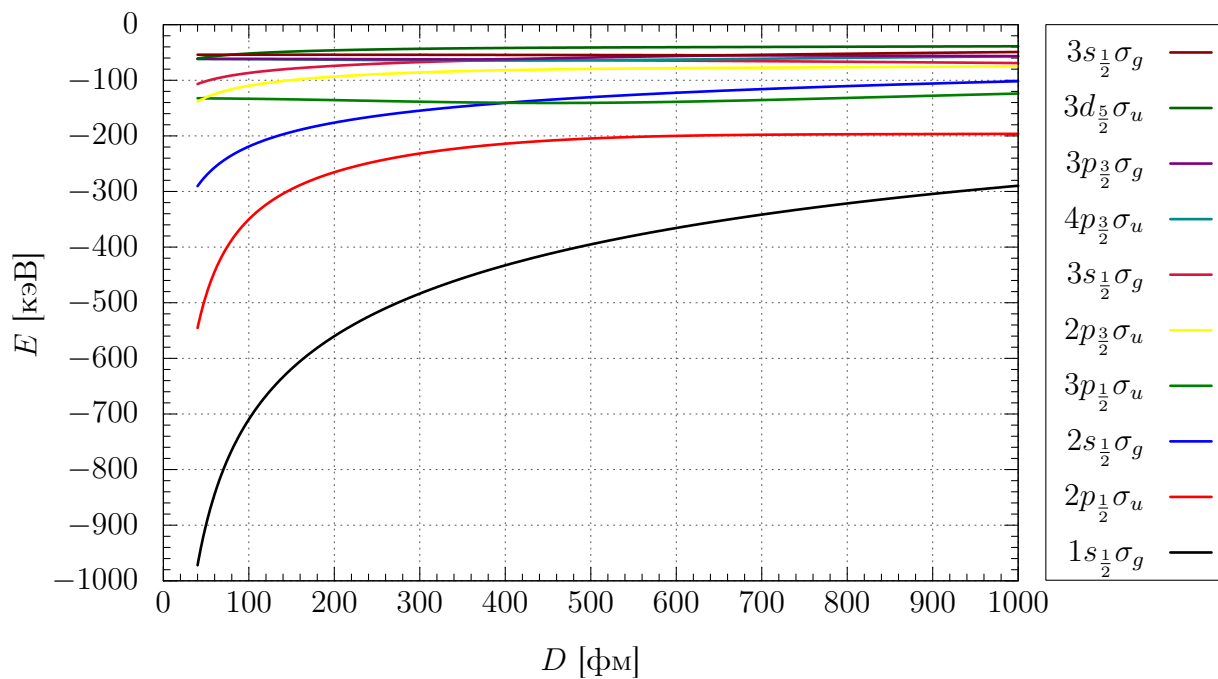


Рис. 6: Термы первых десяти состояний одноэлектронной квазимолекулы U_2

Более подробные графики термов приведены далее:

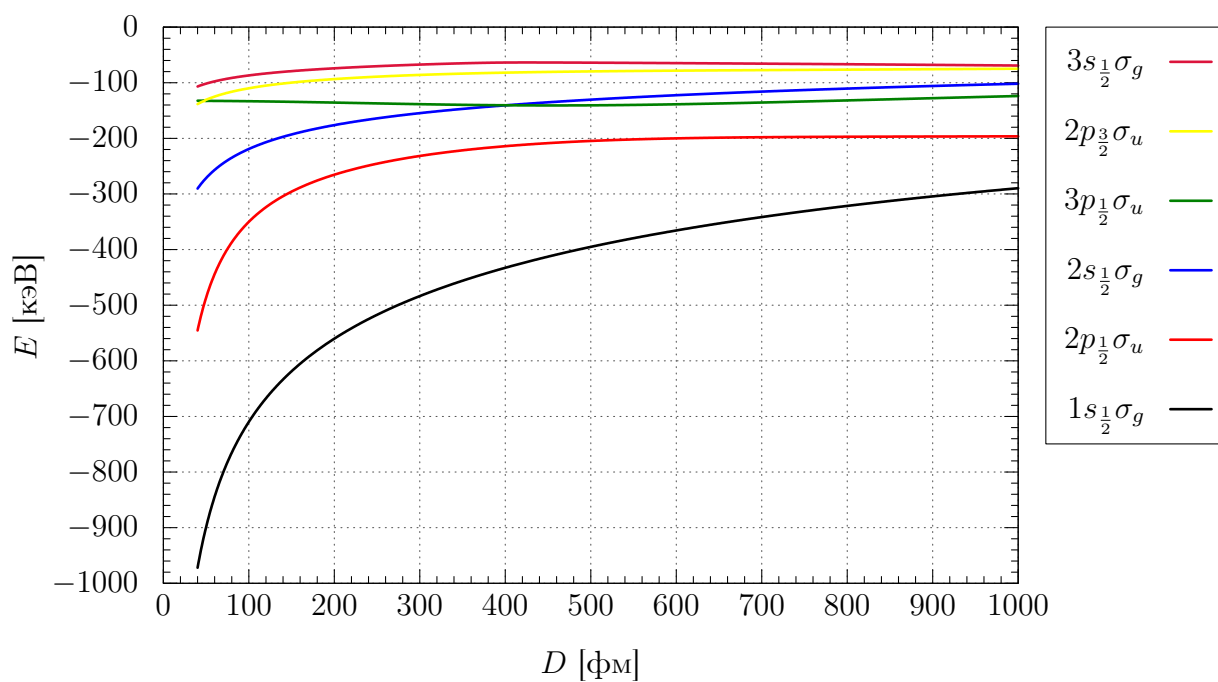


Рис. 7: Термы 1–6 состояний одноэлектронной квазимолекулы U_2

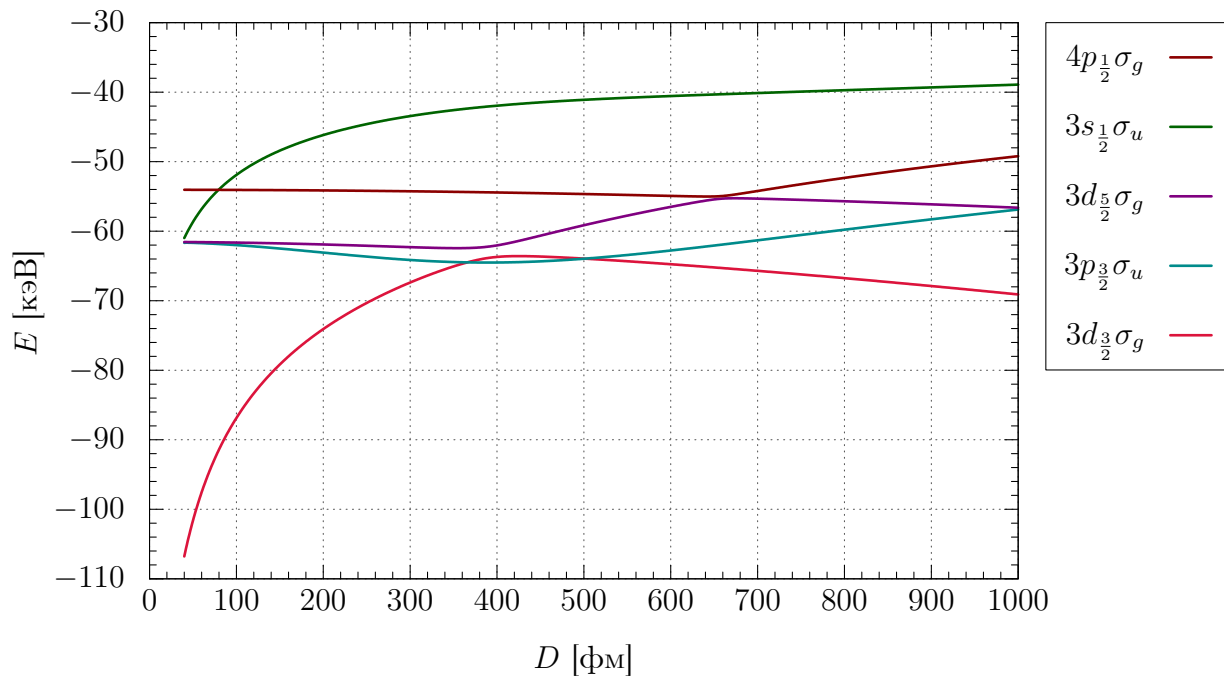


Рис. 8: Термы 7–10 состояний одноэлектронной квазимолекулы U_2

4.3. Двухэлектронная задача

Также были вычислены поправки на однофотонный обмен как в монополярном приближении, так и в точном двухцентровом потенциале. В соответствии с формулой (12) вычислена энергия ионизации основного состояния. Соответствующая Таблица 2 приведена в Приложении В.

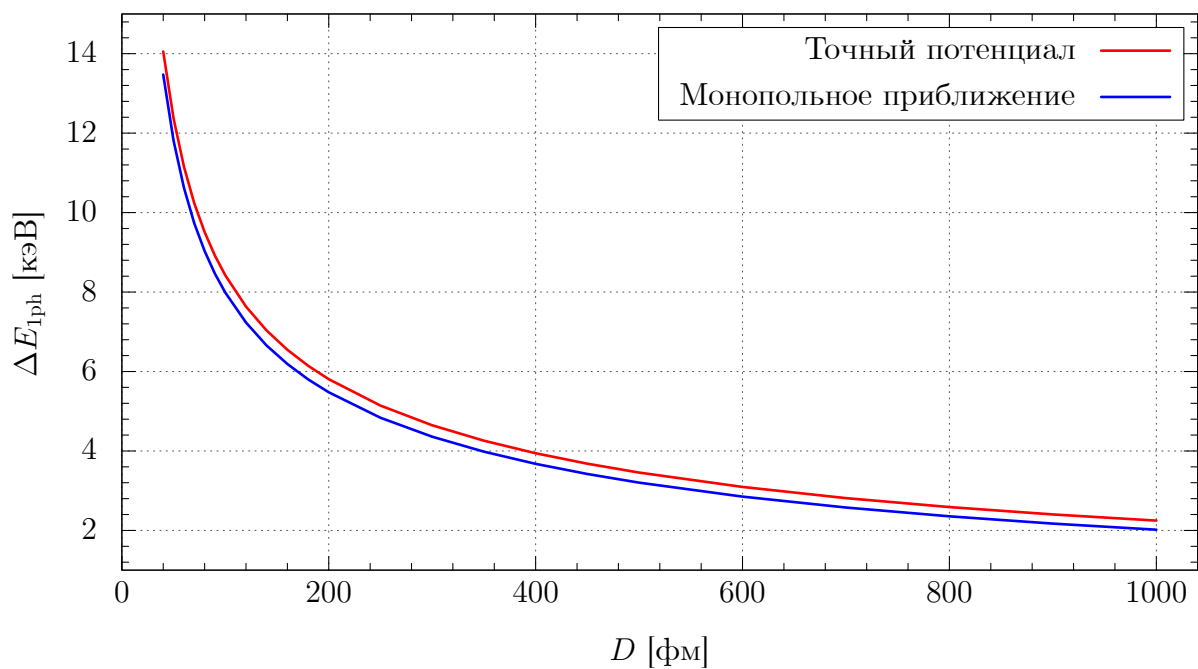


Рис. 9: Энергия однофотонного обмена, подсчитанная в точном потенциале (метод А-ДКВ) и в монополярном приближении (метод ДКВ).

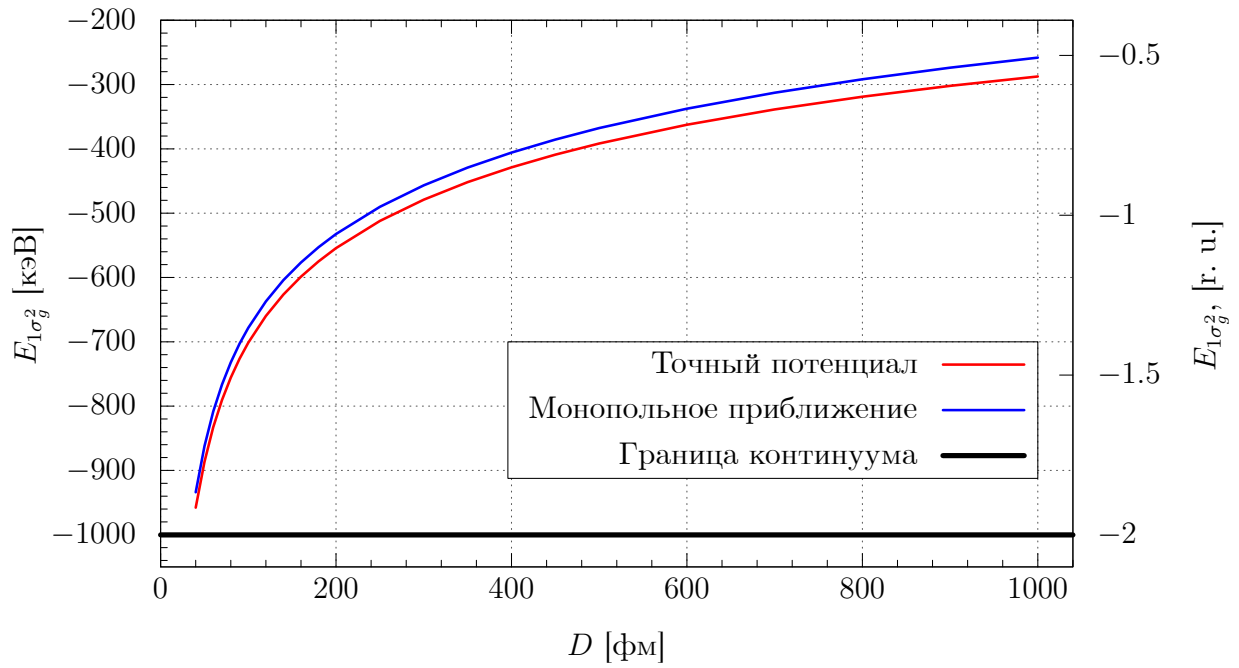


Рис. 10: Энергия ионизации основного состояния, подсчитанная в точном потенциале (метод А-ДКВ) и в монопольном приближении (метод ДКВ).

Из приведенных графиков, видно, что энергия межэлектронного взаимодействия непостоянна и увеличивается по мере уменьшения межъядерного расстояния, что вносит существенный вклад в энергию ионизации в случае близких ядер.

5. Заключение

В данной работе были вычислены энергии связи одно-электронной квазимолекулы урана в основном и возбужденных состояниях при различных межъядерных расстояниях с использованием как монополярного приближения потенциала, так и точного аксиально симметричного потенциала для различных ядерных моделей, таких как точечная, модель оболочки (равномерно заряженная сфера), модель равномерно заряженного шара и модель Ферми. Также подсчитана первая поправка на однофотонный обмен в приближении Брейта в точном потенциале.

При изучении такого явления, как погружение уровня в отрицательный Дираковский континуум, стоит принимать во внимание многие факторы, например, учет точного двухцентрового потенциал заметно улучшает точность расчета по сравнению с монополярным приближением (несколько десятков кэВ).

В таких динамических процессах, как столкновение ионов, неизбежно происходят возбуждения системы, расчет первых нескольких возбуждённых состояний показывает, что уже второй терм квазимолекулы урана обладает довольно высокой энергией, и погружение данного терма (и высших) в отрицательный энергетический континуум не представляется возможным.

А. Приложение

А.1. Монопольное приближение потенциала со сферической моделью ядер

Потенциал, создаваемый самим ядром имеет следующий вид:

$$V_{\text{nucl}}(r, R_{\text{nucl}}) = \begin{cases} -\frac{Z}{r}; & r \geq R_{\text{nucl}} \\ -\frac{Z}{R_{\text{nucl}}}; & r \leq R_{\text{nucl}}, \end{cases}$$

где R_{nucl} — радиус ядра. Тогда монопольное приближение с использованием этой модели ядра выражается следующей формулой:

$$V_{\text{mono}}(r, R) = \begin{cases} -\frac{Z}{R}; & r \leq R_-, \\ -\frac{Z}{Rr} \left(R + r - R_{\text{nucl}} - \frac{(r - R + R_{\text{nucl}})(r - R - R_{\text{nucl}})}{2R_{\text{nucl}}} \right); & r \in [R_-; R_+] \\ -\frac{Z}{r}; & r \geq R_+ \end{cases}$$

где $R_- = R - R_{\text{nucl}}$ и $R_+ = R + R_{\text{nucl}}$, R — расстояние до центра сферы.

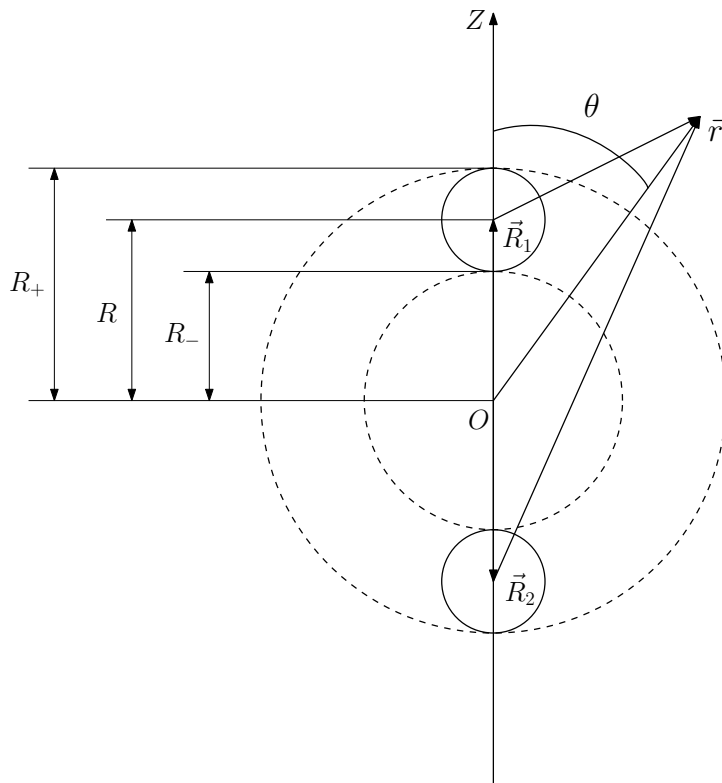


Рис. 11: Система ядер.

А.2. Матричные элементы оператора межэлектронного взаимодействия

Для вычисления матричных элементов в (11) удобно воспользоваться разложением оператора $I(\omega)$ из (10) по сферическим функциям:

$$\frac{1}{r_{12}} = 4\pi \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}^*(\mathbf{n}_2) Y_{lm}(\mathbf{n}_1)$$

$$\frac{1}{r_{12}} \exp(i\omega r_{12}) = 4\pi \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} g_l(\omega, r_1, r_2) Y_{lm}^*(\mathbf{n}_2) Y_{lm}(\mathbf{n}_1),$$

где

$$g_l(\omega, r_1, r_2) = i\omega(2l+1) j_l(\omega r_{<}) h_l^{(1)}(\omega r_{>})$$

$$g_l(0, r_1, r_2) = \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}}.$$

Здесь j_l и h_l — сферические функции Бесселя и Ханкеля соответственно.

Члены матричного элемента $\langle ab|I(0)|cd\rangle$ (a, b, c, d — проекции спина на ось z первого и второго электронов) с учетом разложения после упрощения принимают вид:

$$\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| cd \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} \delta_{m,a-c} \delta_{m,d-b} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} A_{lm}^{ac}(r_1) A_{lm}^{bd}(r_2),$$

где

$$A_{lm}^{ij}(r) = \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta P_l^{|m|}(\cos \theta) \left(G_1^i G_1^j + G_2^i G_2^j + F_1^i F_1^j + F_2^i F_2^j \right).$$

$$\langle ab \left| \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_{12}} \right| cd \rangle = - \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \times$$

$$\times \left[\delta_{m,a-c} \delta_{m,d-b} D_{lm}^{ac}(r_1) D_{lm}^{bd}(r_2) + \right.$$

$$+ \delta_{m,a-c-1} \delta_{m,d-b-1} L_{lm}^{ac}(r_1) U_{lm}^{bd}(r_2) +$$

$$\left. + \delta_{m,a-c+1} \delta_{m,d-b+1} U_{lm}^{ac}(r_1) L_{lm}^{bd}(r_2) \right],$$

где

$$D_{lm}^{ij} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta P_l^{|m|}(\cos \theta) \left[G_1^i F_1^j - G_2^i F_2^j - F_1^i G_1^j + F_2^i G_2^j \right]$$

$$L_{lm}^{ij} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta P_l^{|m|}(\cos \theta) \left[G_1^i F_2^j - F_1^i G_2^j \right]$$

$$U_{lm}^{ij} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta P_l^{|m|}(\cos \theta) \left[G_2^i F_1^j - F_2^i G_1^j \right].$$

В конечном итоге сам матричный элемент $\langle ab|I(0)|cd\rangle$:

$$\begin{aligned}
\langle ab|I(0)|cd\rangle &= \langle ab \left| \alpha \frac{1 - \alpha_1 \alpha_2}{r_{12}} \right| cd \rangle = \alpha \left(\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| cd \rangle - \langle ab \left| \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_{12}} \right| cd \rangle \right) = \\
&= \alpha \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \frac{r_1^l}{r_1^{l+1}} \left[\delta_{m,a-c} \delta_{m,d-b} A_{lm}^{ac}(r_1) A_{lm}^{bd}(r_2) + \right. \\
&\quad + \delta_{m,a-c} \delta_{m,d-b} D_{lm}^{ac}(r_1) D_{lm}^{bd}(r_2) + \\
&\quad + \delta_{m,a-c-1} \delta_{m,d-b-1} L_{lm}^{ac}(r_1) U_{lm}^{bd}(r_2) + \\
&\quad \left. + \delta_{m,a-c+1} \delta_{m,d-b+1} U_{lm}^{ac}(r_1) L_{lm}^{bd}(r_2) \right]. \tag{13}
\end{aligned}$$

В частном случае основного состояния: $a = +\frac{1}{2} (\uparrow)$, $b = -\frac{1}{2} (\downarrow)$ для прямого вклада: $c = +\frac{1}{2} (\uparrow)$, $d = -\frac{1}{2} (\downarrow)$ формула (13) принимает вид:

$$\begin{aligned}
\langle \uparrow \downarrow | I(0) | \uparrow \downarrow \rangle &= \alpha \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \frac{r_1^l}{r_1^{l+1}} \left[\delta_{m0} A_{lm}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(r_1) A_{lm}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(r_2) + \right. \\
&\quad \left. + \delta_{m0} D_{lm}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(r_1) D_{lm}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(r_2) + \delta_{m,-1} L_{lm}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(r_1) U_{lm}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(r_2) + \delta_{m1} U_{lm}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(r_1) L_{lm}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(r_2) \right].
\end{aligned}$$

В. Приложение

Таблица 1: Значения энергии связи $E_{1\sigma_g}$ [эВ] в монопольном приближении и двухцентровом потенциале квазимолекулы U_2^{183+} .

R , фМ	Монопольное приближение			Точный потенциал			
	$E_{1\sigma_g}^{\text{point}}$	$E_{1\sigma_g}^{\text{shell}}$	$E_{1\sigma_g}^{\text{Artemyev}}$	$E_{1\sigma_g}^{\text{point}}$	$E_{1\sigma_g}^{\text{shell}}$	$E_{1\sigma_g}^{\text{Fermi}}$	$E_{1\sigma_g}^{\text{Artemyev}}$
40	-960716	-947405	-948305	-1004847	-971886	-972084	-972435
50	-881452	-873922	-874272	-920015	-898835	-898990	-898796
60	-823909	-819153		-858756	-844004	-844069	
70	-779380	-776132		-811899	-800642	-800723	
80	-743377	-741017	-741070	-773564	-765172	-765246	-764878
90	-713278	-711517		-742142	-735349	-735402	
100	-687555	-686176	-686177	-715421	-709742	-709753	-709485
120	-645268	-644373		-671500	-667418	-667455	
140	-611405	-610775		-636427	-633497	-633507	
160	-583227	-582768		-607314	-605232	-605268	
180	-559152	-558798		-582983	-581148	-581154	
200	-538147	-537870	-537730	-561746	-560165	-560154	-559414
250	-495107	-494932	-494848	-518682	-517222	-517245	-516609
300	-461161	-461047		-484411	-483598	-483585	
350	-433210	-433131		-456147	-455999	-456010	
400	-409513	-409452		-433313	-432719	-432739	
450	-388989	-388941		-412887	-412671	-412682	
500	-370931	-370893	-370894	-395420	-395122	-395119	-394245
600	-340377	-340353		-365595	-365614	-365601	
700	-315277	-315261	-315253	-341671	-341550	-341560	-340752
800	-294129	-294117		-321608	-321462	-321478	
900	-275972	-275963		-304467	-304383	-304395	
1000	-260157	-260150	-260151	-290474	-289657	-289664	-288257

Таблица 2: Значения энергии связи, энергии однофотонного обмена и энергии ионизации в монопольном и точном потенциале со сферической моделью ядер

R , фм	Монопольное приближение			Точный потенциал		
	$E_{1\sigma_g}^{\text{shell}}$, эВ	$\Delta E_{1\text{ph}}$, эВ	$E_{\text{ion}}^{\text{shell}}$, эВ	$E_{1\sigma_g}^{\text{shell}}$, эВ	$\Delta E_{1\text{ph}}$, эВ	$E_{\text{ion}}^{\text{shell}}$, эВ
40	-947405	13475.401	-933930	-971886	14053.673	-957832
50	-873922	11807.474	-862115	-898835	12366.091	-886469
60	-819153	10623.182	-808530	-844004	11154.487	-832850
70	-776132	9731.866	-766400	-800642	10233.990	-790408
80	-741017	9031.168	-731986	-765172	9507.409	-755665
90	-711517	8461.753	-703055	-735349	8915.609	-726433
100	-686176	7986.893	-678189	-709742	8421.701	-701320
120	-644373	7232.794	-637140	-667418	7634.851	-659783
140	-610775	6653.262	-604122	-633497	7030.928	-626466
160	-582768	6188.308	-576580	-605232	6545.976	-598686
180	-558798	5803.442	-552995	-581148	6145.804	-575002
200	-537870	5477.271	-532393	-560165	5806.943	-554358
250	-494932	4836.722	-490095	-517222	5141.759	-512080
300	-461047	4358.426	-456689	-483598	4647.232	-478951
350	-433131	3982.424	-429149	-455999	4258.641	-451740
400	-409452	3676.317	-405776	-432719	3942.916	-428776
450	-388941	3420.725	-385520	-412671	3679.873	-408991
500	-370893	3203.173	-367690	-395122	3456.354	-391666
600	-340353	2850.739	-337502	-365614	3094.725	-362519
700	-315261	2575.922	-312685	-341550	2813.081	-338737
800	-294117	2354.587	-291762	-321462	2587.118	-318875
900	-275963	2171.942	-273791	-304383	2401.598	-301981
1000	-260150	2018.317	-258132	-289657	2246.620	-287410

Список литературы

- [1] С. С. Герштейн и Я. Б. Зельдович. *ЖЭТФ*, 57:654, 1969.
- [2] W. Pieper and W. Greiner. *Z. Phys.*, 218:327, 1969.
- [3] Я. Б. Зельдович и В. С. Попов. Электронная структура сверхтяжёлых атомов. *УФН*, 105:403, 1971.
- [4] W. Greiner et al. *Quantum Electrodynamics of Strong Fields*. Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [5] D. V. Mironova et al. Relativistic calculations of the ground state energies and the critical distances for one-electron homonuclear quasi-molecules. *Chem. Phys.*, 449:10–13, 2015.
- [6] A. N. Artemyev and A. Surzhykov. Quantum electrodynamic corrections to energy levels of diatomic quasimolecules. *Phys. Rev. Lett.*, 114(24):243004, 2015.
- [7] I. I. Tupitsyn and D. V. Mironova. Relativistic calculations of ground states of single-electron diatomic molecular ions. *Opt. Spectrosc.*, 117(3):351–357, 2014.
- [8] Y. S. Kozhedub, V. M. Shabaev, I. I. Tupitsyn, A. Gumberidze, S. Haggmann, G. Plunien, and Th. Stöhlker. Relativistic calculations of x-ray emission following a xe-bi⁸³⁺ collision. *Phys. Rev. A*, 90:042709, Oct 2014.
- [9] FAIR Conceptual Design Report: An International Accelerator Facility for Beams of Ions and Antiprotons. *Edited by W. Henning (GSI, Darmstadt)*, 2001.
- [10] S. R. McConnell et al. Solution of the two-center time-dependent dirac equation in spherical coordinates: Application of the multipole expansion of the electron-nuclei interaction. *Phys. Rev. A*, 86(5):052705, 2012.
- [11] V. M. Shabaev et al. Dual kinetic balance approach to basis-set expansions for the dirac equation. *Phys. Rev. Lett.*, 93(13):130405, 2004.
- [12] E. D. Rozenbaum et al. Dual-kinetic-balance approach to the dirac equation for axially symmetric systems: Application to static and time-dependent fields. *Phys. Rev. A*, 89(1):012514, 2014.
- [13] A. N. Artemyev et al. Finite basis set approach to the two-centre dirac problem in cassini coordinates. *J. Phys. B*, 43:235207, 2010.
- [14] I. I. Tupitsyn and V. M. Shabaev. Spurious states of the dirac equation in a finite basis set. *Opt. Spectrosc.*, 105(2):183, 2008.

- [15] Л. Н. Лабзовский. *Теория атома. Квантовая электродинамика электронных оболочек и процессы излучения*. Наука, Москва, 1996.
- [16] Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*. Теоретическая физика. Наука, Москва, 1974.
- [17] В. И. Минкин. *Теория строения молекул*. Учебники и учебные пособия. Феникс, Ростов-на-Дону, 1997.
- [18] К. С. Краснов. *Молекулы и химическая связь*. Высшая школа, Москва, 1984.
- [19] G. Soff et al. Electrons in superheavy quasimolecules. *Phys. Rev. A*, 20:169–193, 1979.