

# О РОЛИ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЭНЕРГИИ, ОБУСЛОВЛЕННОЙ СПИН-СПИНОВЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ, В ФОРМИРОВАНИИ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ АТОМНЫХ СИСТЕМ

Г. В. Шолин\*, А. Е. Тренин

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

Поступила в редакцию 15 июня 2010 г.

Предложен алгоритм расчета корреляционной энергии, обусловленной спин-спиновым взаимодействием электронов  $V_{SS}$  для He-подобных атомных систем. Алгоритм учитывает сингулярный характер  $V_{SS}$ , а для синглетного основного состояния — формирование компактного финитного движения электронов в области взаимных расстояний  $Ze^2/mc^2 < r_{12} < \hbar/mc$  под воздействием магнитных полей спинов. Для широкого набора двухэлектронных атомных систем удается получить хорошее согласие с экспериментом по величине потенциалов ионизации, не прибегая к вариационным процедурам, а основываясь только на водородоподобных волновых функциях и корректном учете сингулярного характера спин-спинового взаимодействия электронов.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время при изучении столкновительных процессов простейших атомных систем ( $H^+$ ,  $H^-$ ,  $H_2^+$ ) получены свидетельства существенной роли корреляционных взаимодействий электронов [1–5]. Обычно природу таких корреляций связывают с кулоновским взаимодействием, осложненным процедурой симметризации волновых функций. Однако эта симметризация является следствием существования у электронов спиновых магнитных моментов, вклад взаимодействия которых в энергию связи входит с малым параметром  $\alpha^2 = e^4/\hbar^2c^2$  и на этом основании принято считать, что его роль проявляется только при расчетах тонкой структуры спектров [6–8]. Попытка прямого учета вклада спин-спинового взаимодействия в случае атома гелия была предпринята еще в 20-х годах прошлого века [6, 9, 10] при определении положения возбужденных уровней синглетной и триплетной структур. Спин-спиновое взаимодействие в отличие от спин-орбитального зависит не от расстояний электронов до ядра, а лишь от их расстояния относительно друг друга. Однако в работах [6, 9, 10] относительное расстояние  $r_{12}$  заменялось расстоянием от ядра до возбужденного

электрона на том основании, что он всегда находится на значительно большем удалении от ядра, чем электрон невозбужденный. В результате из поля зрения исчезла роль сингулярности  $|\mathbf{r}_{ij}|^{-3}$  спин-спинового взаимодействия в той области пространства, где расстояние между электронами  $r_{12}$  становится меньше комптоновской длины волны  $\lambda_C = \hbar/mc$ . В то время исследовательский интерес в основном был сосредоточен на описании тонкой структуры триплетных термов. Поскольку учет спин-спинового взаимодействия мог приводить лишь к смещению термов как целого, то интерес к более точному учету взаимодействия спинов был утрачен.

Настоящая работа посвящена теоретическому анализу вклада спин-спинового взаимодействия в корреляционную энергию для двухэлектронных атомных систем. Обычно под корреляционной энергией понимают вклад в энергию связи от поправок к волновой функции, которые выходят за рамки схемы Хартри–Фока, но не связаны непосредственно с каким-либо другим взаимодействием кроме кулоновского [11]. Однако из анализа гамильтониана двухэлектронного атома [6–8] очевидно, что корреляции могут возникать и за счет хотя и слабого, но имеющего сильную сингулярную особенность спин-спинового взаимодействия

\*E-mail: sholin2@rambler.ru

электронов между собой, которое определяется взаимным удалением электронов и не зависит от их расстояний до центра тяжести системы. При этом в зависимости от характера сингулярности малый параметр, определяющий величину этого взаимодействия при средних расстояниях между частицами, не может гарантировать столь же малого вклада этого взаимодействия при стремлении взаимного расстояния к нулю.

Целью настоящей работы является построение алгоритма, позволяющего учесть роль корреляций данного типа при формировании энергии связи двухэлектронных систем в их основных состояниях, когда возможность значительного превышения удаленности одного из электронов до ядра по сравнению с другим электроном практически исключена. Алгоритм построен для двухэлектронной системы в рамках нерелятивистского приближения с гамильтонианом спин-спинового взаимодействия в той форме, которая используется при расчетах сверхтонкой структуры спектров [8, 12–14]. Существенным моментом является установление компенсации малости порядка  $\alpha^2$  сингулярностью функции межэлектронного расстояния  $|\mathbf{r}_{ij}|^{-3}$ , в результате чего вклад в энергию связи основного синглетного состояния от спин-спинового притяжения электронов оказывается при  $r_{12} \leq r_{0Z} = Ze^2/mc^2$  сравнимым по величине и противоположным по знаку вкладу от их кулоновского отталкивания. Масштаб коррелированного движения  $r_{0Z}$  является естественным физическим пределом, ограничивающим в конфигурационном пространстве область независимого движения электронов при наличии сингулярного взаимодействия спинов. Учет такого пространственно-коррелированного движения электронов может быть проведен с помощью расширения базиса функций основного состояния путем введения в него «спаренного» водородоподобного состояния с главным квантовым числом  $n = 2$  для электрона с зарядом  $2e$  и массой  $2m_e$  в поле ядра с зарядом  $Ze$ . В нулевом приближении сумма энергий связи двух невзаимодействующих между собой  $1s$ -электронов совпадает с энергией «спаренного» состояния с  $n = 2$ . Такая возможность расширения базиса обусловлена увеличением размерности и изменением структуры конфигурационного пространства, поскольку у электронов учитываются спиновые моменты и их магнитное взаимодействие.

Расширение числа базисных функций влечет за собой необходимость введения различных пространственных координат в зависимости от величины межэлектронного расстояния  $r_{12}$  и, как следствие,

использования формализма матрицы плотности. В области  $r_{12} > \lambda_C$  вклад спин-спинового взаимодействия оказывается порядка  $\alpha^2$  и справедливо приближение независимых электронов. В случае синглетного состояния в области  $r_{12} > r_{0Z}$  формируется финитное движение, а центр масс электронов описывается водородоподобной волновой функцией с главным квантовым числом  $n = 2$ . Пространственный масштаб спаренного состояния  $(r_{12})_{min}$  претерпевает эволюцию от  $(r_{12})_{min} \sim \lambda_C$  в момент образования пары до  $(r_{12})_{min} \sim r_{0Z}$  (при удалении центра масс электрона от ядра на расстояния порядка  $a_{0Z} = \alpha_0/Z$ , где  $\alpha_0 = \hbar^2/me^2$  — боровский радиус).

В результате для широкого набора двухэлектронных атомных систем удается получить хорошее согласие с экспериментом по величине потенциалов ионизации, не прибегая к вариационным процедурам, а основываясь только на водородоподобных волновых функциях и корректном учете сингулярного характера спин-спинового взаимодействия электронов.

## 2. ПОСТРОЕНИЕ БАЗИСА ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ДВУХЭЛЕКТРОННОЙ АТОМНОЙ СИСТЕМЫ

В рамках нерелятивистского приближения [6, 7, 15, 16] запишем в атомных единицах гамильтониан двухэлектронной системы в поле неподвижного иона с зарядом  $Ze$  с учетом кулоновского отталкивания  $V_{ee}$  электронов и взаимодействия  $V_{SS}$  их спинов:

$$H = H_0 + V_{ee} + V_{SS} = -\frac{1}{2}p_1^2 - \frac{1}{2}p_2^2 - \frac{Z}{|\mathbf{r}_1|} - \frac{Z}{|\mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_{12}|} + \frac{\alpha^2}{r_{12}^3} [\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - 3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{n}_{12})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{n}_{12})]. \quad (2.1)$$

Здесь  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  — координаты соответствующих электронов, отсчитанные от ядра с зарядом  $Z$ ;  $\mathbf{S}_1$  и  $\mathbf{S}_2$  — их спиновые операторы; два последних члена в (2.1) описывают кулоновское  $V_{ee}$  и спин-спиновое  $V_{SS}$  взаимодействия; координата вектора относительно расстояния электронов между собой  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ;  $\mathbf{n}_{12} = \mathbf{r}_{12}/|\mathbf{r}_{12}|$ . Невозмущенную волновую функцию представим в виде произведения водородных функций  $1s$ -электронов:

$$\Psi_{00}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{1S}(\mathbf{r}_1)\psi_{1S}(\mathbf{r}_2), \quad (2.2)$$

$$\psi_{1S}(r_i) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr_i}.$$

Тогда

$$H_0 \Psi_{00} = \left( -\frac{1}{2} p_1^2 - \frac{1}{2} p_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \right) \Psi_{00} = -Z^2 \Psi_{00}, \quad (2.3)$$

а для энергии кулоновского отталкивания  $V_{ee}$  в первом порядке теории возмущений, следуя обычной процедуре [15, 16], получим

$$V_{ee} = \left\langle \psi_{1S}(r_1) \psi_{1S}(r_2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \times \right. \\ \left. \times \psi_{1S}(r_1) \psi_{1S}(r_2) \right\rangle = \frac{5}{8} Z. \quad (2.4)$$

Существенно, что кулоновское отталкивание не дает никакой сингулярности в точке  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$  и не препятствует нахождению двух электронов в одной и той же точке пространства.

Обратимся теперь к вычислению  $V_{SS}$  в первом порядке теории возмущений:

$$V_{SS} = \alpha^2 \iint \psi_{1S}^2(r_1) \psi_{1S}^2(r_2) \times \\ \times \left[ \frac{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - 3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{n}_{12})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{n}_{12})}{|\mathbf{r}_{12}|^3} \right] \times \\ \times d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2. \quad (2.5)$$

Следуя [15], в шестимерном пространстве  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  воспользуемся равенством треугольника:

$$r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_{12}, \quad d\tau = d\mathbf{r}_1 \cdot d\mathbf{r}_2, \quad (2.6)$$

где  $\theta_{12}$  — угол между направлениями векторов  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ . Дифференцируя (2.6) по  $\theta_{12}$  и полагая при этом  $r_1$  и  $r_2$  постоянными, найдем

$$r_{12} dr_{12} = r_1 r_2 \sin \theta_{12} d\theta_{12}. \quad (2.7)$$

Поскольку интегрирование по координатам  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  можно выполнять независимо друг от друга в системах координат с центрами в точке расположения иона, полярные углы  $\theta_1, \varphi_1$  определяются относительно неподвижной оси, а углы  $\theta_2, \varphi_2$  — относительно подвижного радиуса вектора  $\mathbf{r}_1$  первого электрона. Таким образом, элемент объема  $d\tau = d\mathbf{r}_1 \cdot d\mathbf{r}_2$  с учетом (2.7) записывается в виде

$$d\tau = r_1 r_2 r_{12} dr_1 dr_2 dr_{12} \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 d\varphi_2 \quad (2.8)$$

и проявляется характер сингулярности подынтегрального выражения в (2.5):

$$\frac{r_{12} dr_{12}}{r_{12}^3} \sim \frac{dr_{12}}{r_{12}^2}. \quad (2.9)$$

В отличие от кулоновского интеграла (2.4), где после введения преобразования переменных (2.7) и (2.8) ничто не мешало распространять интегрирование по  $dr_{12}$  до  $r_{12} = 0$ , в данном случае для получения конечной величины  $V_{SS}$  необходимо остановиться на некотором конечном радиусе взаимодействия, поскольку  $V_{SS}$  на этом пределе ведет себя как  $V_{SS} \sim 1/(r_{12})_{min}$ .

В области  $|r_1| \sim |r_2| \sim a_{0Z}$  и  $|r_1 - r_2| \ll \lambda_C$  исходный гамильтониан (2.1) естественно выразить через координату центра масс электронов  $\mathbf{r}_C = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$  и их относительное расстояние  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . В этой области относительное расстояние между электронами настолько мало, что их кулоновские заряды можно рассматривать по отношению к ядру как один заряд удвоенной величины. Преобразуем гамильтониан (2.1) к координатам Якоби  $\mathbf{r}_{12}$  и  $\mathbf{r}_C$  [17], разложив кулоновскую энергию притяжения электронов к ядру с точностью до членов, квадратичных по малому параметру  $r_{12}/r_C$ :

$$H = H_C + H_{12} + \frac{1}{2} \frac{r_{12}^2}{r_C^2}, \quad H_C = -\frac{p_C^2}{4} - \frac{2Z}{r_C}, \\ H_{12} = -p_{12}^2 + \frac{1}{r_{12}} + \frac{\alpha^2}{r_{12}^3} \times \\ \times [\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - 3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{n}_{12})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{n}_{12})]. \quad (2.10)$$

Эффективность подобного преобразования гамильтониана двухэлектронной системы была показана ранее [18] при изучении автоионизационного состояния многозарядных He-подобных ионов с двумя возбужденными электронами на орбитах с главными квантовыми числами  $n_1$  и  $n_2$  при условии  $|n_1 - n_2| \sim 1$ . Однако непосредственный учет спин-спинового взаимодействия при этом не проводился. В области  $r_{12} \ll r_C$  относительное движение можно рассматривать независимо от движения центра масс. При сближении электронов на расстояния  $r_{12} \leq \lambda_C$  гамильтонианы  $H_C$  и  $H_{12}$  разделяются с точностью до величин порядка  $r_{12}^2/r_C^2 \sim \alpha^2$ . Существенно, что в гамильтониане  $H_{12}$  спин-спиновое взаимодействие становится преобладающим и необходимо прибегать к анализу уравнения Шредингера с радиальной зависимостью потенциала  $A/r^3$ . Как известно, при  $A < 0$  в этом случае реализуется так называемое падение частицы на центр, что возможно только при антипараллельной ориентации спинов. Однако это падение может быть остановлено на некотором конечном расстоянии  $r_{12}$ , если вся кинетическая энергия относительного движения оказывается сосредоточенной лишь во вращении частиц относительно их общего центра масс. В этом случае

центробежная энергия электронов компенсируется энергией притяжения спинов на расстояниях, определяемых соотношением

$$\frac{2\hbar^2 L_{12}^2}{m r_{12}^2} \sim \frac{(S_1 S_2) \hbar^2 e^2}{r_{12}^3 m^2 c^2}, \quad r_{12} \sim \frac{e^2}{m c^2}. \quad (2.11)$$

В случае параллельных спинов к кулоновскому отталкиванию добавляется еще более сильное магнитное отталкивание порядка  $\mu \nabla \mathbf{H}$  и, выбирая решение в виде [19]

$$\varphi(r_{12}) \sim \exp \left( - \int_{r_{12}}^{\infty} \frac{A}{x^3} dx \right),$$

нетрудно убедиться, что на малых расстояниях ( $r_{12} \leq r_{0Z}$ ) волновая функция ведет себя как

$$\varphi(r_{12}) \sim \exp \left[ - \left( \frac{4r_{0Z}}{r_{12}} \right)^{1/2} \right].$$

В результате нахождение электронов в одной и той же точке пространства ( $r_{12} = 0$ ) реализоваться не может.

Интеграл перекрытия, возникающий при вычислении спин-спинового взаимодействия при выборе в качестве параметра обрезания  $(r_{12})_{min} = \lambda_C$ , приводит к проявлению полной тождественности электронов в результате нахождения их в пространственном объеме  $\Delta V \sim (r_{12})_{min}^3$ . При этом, однако, по сравнению с вкладом кулоновского отталкивания величина взаимодействия остается малой, т. е.  $V_{SS} \sim \alpha(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$ , где  $(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) = -3/4$  для антипараллельных спинов и  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = 1/4$  — для параллельных. Сам факт отталкивания электронов с параллельными спинами может быть эффективно учтен с помощью антисимметризации двухэлектронной волновой функции. Заметим, что это приведет к появлению обменного взаимодействия тождественного с тем, которое постулируется принципом Паули и имеет величину порядка кулоновского. Тем самым антисимметризация волновой функции является прямым следствием учета сингулярного отталкивания электронов с параллельными спинами.

Напротив, в случае антипараллельных спинов, когда магнитное притяжение превалирует над кулоновским отталкиванием, оказывается возможным финитное движение с реализацией, по крайней мере, одного связанного состояния. Включение в гамильтониан (2.1) спин-спинового взаимодействия увеличивает размерность конфигурационного пространства за счет появления в нем механических моментов двух электронов. С учетом увеличения размерности пространства наличие состояний с финитным

относительным движением электронов определяется соотношением [12]

$$4(2\pi\hbar)^2 \frac{4\pi p_{max}^3 / 3}{(2\hbar\pi)^5} \geq 1,$$

из которого следует ограничение области финитного движения  $r_{12} \leq r_{0Z}$ . Наличие финитных траекторий при учете полей магнитных диполей электронов нетрудно понять, обращаясь к известной классической картине движения магнитных диполей заряженных частиц в поле магнитного диполя Земли. Как известно, в этом случае имеет место адиабатическая инвариантность движения магнитных диполей, с чем и связывается существование радиационных поясов [20].

Магнитные поля меняют геометрию, но не могут совершать работы и, следовательно, не могут изменить величину кинетической энергии электронов, которую они приобрели за счет кулоновского притяжения к ядру. Однако траектории их взаимного движения претерпевают весьма существенную деформацию. Действительно, в стационарном состоянии отталкивание электронов кулоновскими силами балансируется силой Лоренца, обусловленной спиновым магнитным полем соседнего электрона  $H \sim |\mu/r_{12}^3|$ . Это приводит к кольцевому дрейфовому движению вокруг  $\mathbf{r}_C$ , величина скорости которого линейно связана с величиной расстояния между электронами:

$$\mathbf{v}_{12} \approx \frac{c[\mathbf{E} \cdot \mathbf{H}]}{H^2} \approx \frac{|r_{12}| m c^2}{\hbar}. \quad (2.12)$$

Поскольку величины скоростей электронов в атоме  $|v_{1,2}| \sim Z e^2 / \hbar n$  и не могут изменяться при продвижении в область превалирования спинового магнитного поля, пара электронов будет определенное время циркулировать вокруг их общего центра тяжести, находясь друг от друга на характерном расстоянии  $|r_{12}| \sim r_{0Z} / n$ , где  $n$  — главное квантовое число уровня, на котором находятся электроны. Частота вращения электронов друг относительно друга  $\omega_{es} \sim |r_{12}| / |v_{12}| \sim m c^2 / \hbar$ .

Для определения вида волновой функции относительного движения в классически доступной области, ограничиваемой нарастающим во вне магнитным полем, естественно использовать характеристики движения электронов в кулоновском поле ядра в состоянии  $1s$  в импульсном представлении [12]:

$$a(p) = \frac{8\sqrt{\pi}}{(1 + p_1^2)^2}. \quad (2.13)$$

Для сингулярного потенциала (2.5) относительное движение электронов с противоположными спи-

нами в области удерживающего их кокона магнитных силовых линий может быть описано с помощью квазиклассической волновой функции, которая при  $r_{12} \rightarrow 0$  ведет себя как  $\varphi(r_{12}) = Ar_{12}^{-1/4}$  [12, 14]. Что касается поведения волновой функции в области  $e^2/mc^2 < r_{12} \ll \hbar/mc$  то, поскольку электроны в спаренном состоянии находятся практически на одном и том же расстоянии от ядра, их кинетические энергии и, соответственно, величины скоростей одинаковы и могут различаться лишь направлениями. Поэтому величина скорости  $|\mathbf{v}_{12}|$  оказывается одного порядка с  $|\mathbf{v}_1| \approx |\mathbf{v}_2|$ . На этом основании для нахождения квазиклассической волновой функции на больших взаимных расстояниях можно использовать функцию распределения по импульсам (2.13) и с помощью соотношения (2.12) построить волновую функцию в координатном пространстве  $r_{12}$ :

$$\varphi(\mathbf{r}_{12}) = \frac{\lambda r_{12}^{-1/4}}{(r_{12}^2 + r_{0Z}^2)^2}, \quad (2.14)$$

где  $\lambda$  — нормировочная постоянная.

Эта квазиклассическая волновая функция при  $0 < r_{12} \ll \lambda_C$  является достаточно хорошим приближением для описания относительного движения электронов с противоположными спинами. Она квадратично интегрируема и сосредоточена в области  $r_{12} \sim r_{0Z}$ . Полная волновая функция двух электронов может быть записана в виде произведения волновой функции (2.14) и волновой функции, описывающей движение их центра масс относительно ядра. Гамильтонианы  $H_C$  и  $H_{12}$  оказываются независимы друг от друга с точностью до членов квадратичных по отношению  $(r_{12}/r_C)$ . Средняя величина этих членов может быть оценена с помощью функций  $\varphi(\mathbf{r}_{12})$  при фиксированном значении  $r_C$ . Вычисления показывают, что

$$\langle r_{12}^2 \rangle = \left\{ \int_0^\infty \varphi^2(\mathbf{r}_{12}) r_{12}^4 dr_{12} d\Omega \right\} \times \left\{ \int_0^\infty \varphi^2(\mathbf{r}_{12}) r_{12}^2 dr_{12} d\Omega \right\}^{-1} = 0.714 r_{0Z}^2. \quad (2.15)$$

Поскольку масштаб изменения  $r_C$  остается порядка  $a_{0Z}$ , условие независимости гамильтонианов выполняется с точностью до величин порядка  $\alpha^4$ . Среди кулоновских волновых функций, описывающих движение центра масс двух электронов в поле ядра, только состояния с главным квантовым числом  $n = 2$  обладают той же самой энергией, что и два независимо движущихся  $1s$ -электрона. Таким

образом, основное состояние двухэлектронной системы оказывается пятикратно вырожденным и для его описания необходимо использовать формализм матрицы плотности [12, 17] на основе смешанного состояния, описываемого волновой функцией

$$|\Phi\rangle = \Psi_{00}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \gamma \Psi_{02}(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}_{12}), \quad (2.16)$$

$$\Psi_{02}(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}_{12}) = \psi_{2L}(\mathbf{r}_C) \varphi(\mathbf{r}_{12}).$$

Существенно, что водородоподобная волновая функция  $\psi_{2L}(\mathbf{r}_C)$  с главным квантовым числом  $n = 2$  описывает состояние электрона с зарядом  $2e$  и массой  $2m$  в поле ядра с зарядом  $Ze$ , имеющего в нулевом приближении ту же энергию, что и два независимых  $1s$ -электрона. Это состояние можно интерпретировать как спаренное, т. е. как один электрон с удвоенной массой и зарядом. Значение весового множителя  $\gamma$  определяется динамикой заселения состояния  $2L$ .

На основе построенных базисных волновых функций (2.16) энергия основного состояния двухэлектронной системы может быть определена как

$$E_0(\gamma, r_{min}) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle, \quad (2.17)$$

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Psi_{00} | H_0 + V_{ee} + V_{SS} | \Psi_{00} \rangle + \gamma^2 \langle \psi_{2L} | H_C | \psi_{2L} \rangle + \gamma^2 \langle \varphi | H_{12} | \varphi \rangle,$$

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \langle \Psi_{00} | \Psi_{00} \rangle + \gamma^2 \langle \Psi_{02} | \Psi_{02} \rangle,$$

где гамильтониан  $H$  задается либо в форме (2.3), когда используется усреднение по волновой функции независимого движения (2.2), либо в форме (2.10) при усреднении по спаренному состоянию. Вычисление энергии двухэлектронной системы имеет смысл проводить только с точностью до членов порядка  $\alpha$ , так что в гамильтониане (2.10) учитываются только члены порядка кулоновского взаимодействия. При этом все перекрестные члены при вычислении энергии в соответствии с процедурой матрицы плотности исчезают.

### 3. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ ГЕЛИЕПОДОВНЫХ СИСТЕМ

При вычислении потенциалов ионизации основного состояния He-подобных систем существенно знание характерной величины  $(r_{12})_{min}$ . При параллельной ориентации спинов в качестве  $(r_{12})_{min}$  фигурирует  $\lambda_C$  и в результате вклад спин-спинового взаимодействия по сравнению с кулоновским отталкиванием оказывается малым:

$$V_{SS}(\uparrow\uparrow) \sim \frac{\alpha(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)}{16}. \quad (3.1)$$

Вклад спин-спинового взаимодействия реализуется при этом через выбор антисимметричной волновой функции с возникновением соответствующего об-менного интеграла.

При антипараллельной ориентации спинов, как следует из предыдущего анализа, в конечной стадии эволюции спаренного состояния характерный раз-мер уменьшается от  $(r_{12})_{min} = \lambda_C$  до  $(r_{12})_{min} = r_{0Z}$ . Поэтому необходим более детальный анализ процес-сов формирования и разрушения пары.

На фоне плавного изменения состояния элек-трона в кулоновском поле притяжения включение сингулярного спин-спинового взаимодействия мож-но рассматривать как своего рода столкновение. В результате происходит резкое изменение состояния с образованием пары, для учета которой требуется расширение базиса. Частоту перехода от незави-симого движения электронов к спаренному можно определить с помощью эффективного сечения паде-ния частицы на центр в потенциале  $A/r^3$  [22]. Для спин-спинового взаимодействия характерная вели-чина константы имеет вид  $A \approx (e\hbar/mc)^2$ , а отно-сительная скорость сближения  $v_\infty = Ze^2/\hbar$ . В ре-зультате для эффективного сечения формирования пары получается выражение [22]

$$\sigma = 3\pi \left( \frac{c\hbar}{e^2 Z} \right)^{2/3} \lambda_C^2. \quad (3.2)$$

Можно сделать оценку частоты перехода из одно-го состояния в другое, считая движение электронов по кулоновским орбитам свободным и независимым. Плотность электронов внутри атома будем считать постоянной и равной  $N_1 = 3/4\pi a_{0Z}^3$ , относительную скорость —  $v_{12} = Ze^2/\hbar$ . Тогда с помощью эффек-тивного сечения (3.2) получим для частоты образо-вания пары  $N_1 v_{12} \sigma \sim (Z\alpha)^{4/3} \omega_{0Z}$ , где  $\omega_{0Z}$  — частота вращения  $1s$ -электрона в водородоподобном ионе с зарядом  $Z$ .

Время жизни самой пары можно оценить по час-тоте ее столкновений непосредственно с ионом. Ее размер  $r_{12}$  согласно (2.12) линейно зависит от ве-личины относительной скорости электронов, непо-средственно связанной с расстоянием  $r_C$ . Нетрудно убедиться, что вблизи ядра при  $r_C \sim \lambda_C$  размер  $r_{12}$  возрастает от  $r_{12} \sim (r_{12})_{min} = r_{0Z}$  также до  $r_{12} = \lambda_C$ . При этом скорости электронов увеличи-ваются от  $Ze^2/\hbar$  до скорости близкой к световой. В результате частота разрушения пары и частота ее образования оказываются близкими по величине.

При вычислении величины  $V_{SS}$  с помощью вол-новой функции основного состояния  $\Psi_{00}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{1S}(\mathbf{r}_1)\psi_{1S}(\mathbf{r}_2)$  необходимо знать  $(r_{12})_{min}$  с до-

статочной точностью. Разделение гамильтониана от-носительного движения и движения центра масс электронов в соответствии с (2.15) происходит на  $(r_{12})_{min} \sim \sqrt{\langle r_{12}^2 \rangle} = 0.845r_{0Z}$ . Поэтому естественно взять в качестве среднего минимального расстояния

$$(r_{12})_{min} = \beta \frac{Ze^2}{mc^2}, \quad (3.3)$$

где  $\beta = 0.845$ . Эта величина, выраженная в еди-ницах  $a_{0Z}$ , равна  $\rho_{Ze} = (r_{12})_{min}/a_{0Z} = \beta Z^2 \alpha^2$ . Таким образом, локализация особенности в инте-грале (2.5) может считаться практически точечной, поскольку размер  $\rho_{Ze}$  в  $Z^2 \cdot 10^{-4}$  раз меньше ха-рактерного масштаба изменения волновых функ-ций  $\psi_{1S}(\mathbf{r}_1)\psi_{1S}(\mathbf{r}_2)$ , зависящих только от координат электронов  $r_1 \sim r_2 \sim a_{0Z}$ .

Для корректного учета конечности предела ин-тегрирования по  $dr_{12}$  в (2.5) заменим в знаменателе подынтегрального выражения (2.9) величину  $r_{12}^2$  на сумму

$$r_{12}^2 + (r_{12})_{min}^2 = (r_1 - r_2)^2 + 2r_1 r_2 (1 - \cos \theta_{12}) + (r_{12})_{min}^2.$$

Нетрудно убедиться, что выражение

$$\lim_{(r_{12})_{min} \rightarrow 0} \frac{2}{\pi} \frac{(r_{12})_{min}}{r_{12}^2 + (r_{12})_{min}^2} = \lim_{\rho_{Ze} \rightarrow 0} \frac{2}{\pi} \frac{\rho_{Ze}}{(r_1 - r_2)^2 + 2r_1 r_2 (1 - \cos \theta_{12}) + \rho_{Ze}^2} \quad (3.4)$$

является одним из представлений трехмерной  $\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ -функции, в которой основное значение подынтегрального выражения совпадает с пределом интегрирования при  $r_{12} = 0$  [21]. Теперь энергия спин-спинового взаимодействия (2.5) с помощью (2.8), (2.9) и (3.4) может быть записана в виде

$$V_{SS} = Z^3 \alpha^2 \frac{\pi}{2\rho_{Ze}} \iint \frac{2}{\pi(r_{12}^2 + \rho_{Ze}^2)} \times \\ \times \rho_{Ze} (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - 3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{n}_{12})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{n}_{12})) \times \\ \times \psi_{1S}^2(\mathbf{r}_1)\psi_{1S}^2(\mathbf{r}_2) r_1 r_2 dr_{12} d\Omega_1 d\varphi_2 dr_1 dr_2.$$

После выделения из-под знака интеграла конечно-го значения минимального расстояния  $\rho_{Ze}$  совер-шим под знаком интеграла в  $V_{SS}$  переход к пределу  $\rho_{Ze} \rightarrow 0$ . В результате получим окончательное вы-ражение для величины спин-спинового взаимодей-ствия:

$$\begin{aligned}
V_{SS} &= \alpha^2 \frac{\pi}{2\rho_{Ze}} \lim_{\rho_{Ze} \rightarrow 0} \iint \frac{2}{\pi(r_{12}^2 + \rho_{Ze}^2)} \times \\
&\quad \times \rho_{Ze} (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - 3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{n}_{12})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{n}_{12})) \times \\
&\quad \times \psi_{1S}^2(\mathbf{r}_1) \psi_{1S}^2(\mathbf{r}_2) r_1 r_2 dr_1 d\Omega_1 d\varphi_2 dr_2 = \\
&= \frac{\alpha^2 \pi (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)}{2\rho_{Ze}} \iint \psi_{1S}^2(\mathbf{r}_1) \psi_{1S}^2(\mathbf{r}_2) r_1 r_2 dr_1 dr_2 \times \\
&\quad \times \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) d\Omega_1 d\Omega_2. \quad (3.5)
\end{aligned}$$

Как следует из формулы (3.5), величина спин-спинового взаимодействия прямо пропорциональна произведению вероятностей нахождения двух электронов в одной точке пространства. В результате предельного перехода исчезают члены, связанные с  $\mathbf{n}_{12}$ , поскольку действие  $\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  фиксирует значение  $\mathbf{n}_{12} = 0$  и спин-спиновое взаимодействие  $V_{SS}$  оказывается зависящим только от  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ , т.е. принимает форму, традиционно используемую при расчетах сверхтонкого расщепления спектральных линий и учете магнитного взаимодействия спинов в теории магнетизма [12, 13].

Нетрудно убедиться, что для  $\rho_{Ze} = \beta Z^2 \alpha^2$  сингулярность действительно компенсирует малый параметр  $\alpha^2$ . При этом спин-спиновое взаимодействие становится порядка энергии кулоновского отталкивания  $V_{ee}$ . Для синглетного состояния после выполнения интегрирования в выражении (3.5) с учетом величины  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -3/4$  получим

$$\begin{aligned}
V_{SS}(\uparrow\downarrow) &= \frac{\alpha^2 \pi (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)}{2\rho_{Ze}} \frac{Z^6}{\pi^2} \times \\
&\quad \times \int_0^\infty \exp(-4Zr_1) r_1^2 dr_1 d\Omega_1 = -\frac{3Z}{64\beta}. \quad (3.6)
\end{aligned}$$

Потенциал ионизации He-подобного иона  $J_{0Z}$  определяется энергией связи (2.17) двухэлектронной системы  $E_0(\gamma, r_{min})$  за вычетом энергии одного электрона  $Z^2/2$  в основном состоянии водородоподобного иона с зарядом  $Z$ :

$$J_{0Z} = E_0(\gamma, r_{min}) - \frac{Z^2}{2}. \quad (3.7)$$

Число каналов, по которым могут развиваться события, очевидно равно пяти: либо пара не сформируется, либо сформируется на одном из четырех уровней с главным квантовым числом  $n = 2$ .

В фазе существования пары ее размер порядка  $(r_{12})_{min} = \beta r_{0Z}$  и из четырех вырожденных состояний с главным квантовым числом  $n = 2$  отбирается только одно  $2S$ , отвечающее исходной сферической симметрии. В результате величина  $\gamma = 1/5$  и

$$J_{0Z} = \frac{Z^2}{2} + \frac{1}{1 + \gamma^2} \left( \frac{3Z}{64\beta} - \frac{5Z}{8} \right). \quad (3.8)$$

В таблице приведены потенциалы ионизации атома He и «голых» He-подобных ионов (в отсутствие влияния электронов плазмы), вычисленные согласно формулам (3.8), и проведено сравнение с вычислениями по теории возмущения без учета взаимодействия спинов [6, 7]

$$J_{2Z} = \frac{Z^2}{2} - \frac{5Z}{8}, \quad (3.9)$$

с вариационными расчетами [15, 16]

$$J_{3Z} = \frac{Z^2}{2} - \frac{5Z}{8} + \frac{25}{256} \quad (3.10)$$

и с экспериментом ( $J_{exp}$ ) [23, 24]. Для атома гелия самое хорошее согласие с опытом наблюдается при использовании выражения (3.8). Систематическое отличие экспериментальных данных, приведенных в таблице для потенциалов ионизации многозарядных ионов с  $Z > 2$ , от рассчитанных по формуле (3.8), можно связать с влиянием электронов плазмы, а также с вкладом сателлитов автоионизационных состояний Li-подобных ионов [25].

#### 4. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПЛАЗМЫ НА ПОЛОЖЕНИЕ И ПОЛУШИРИНУ УРОВНЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ He-ПОДОБНОГО ИОНА С $Z > 2$

Информация о потенциалах ионизации атомов и ионов получена в основном из спектроскопических измерений в дуговых и искровых разрядах с помощью процедуры комбинаций частот спектральных линий  $P$ - и  $S$ -серий с последующей аппроксимацией к пределу серии [23]. Спектры многозарядных ионов в лабораторных условиях получаются в импульсных искровых разрядах, где температура электронов достигает  $T_e \sim 10^2 - 10^3$  эВ, а их концентрация  $N_{e0} \sim 10^{21}$  см $^{-3}$  [24]. В этих условиях, согласно закону Больцмана, около каждого He-подобного иона плотность электронов возрастает до величины

$$N_e(r) = N_{e0} \exp \left\{ \frac{(Z_i - 2)e^2}{rT_e} \right\}.$$

В момент формирования спектральной линии в непосредственной близости от излучающего иона  $r \sim a_{0Z}$  температура электронов не превышает энергии наблюдаемого сателлита линии  $L_\alpha$ , т.е.  $T_e \leq Ze^2/n^2 a_{0Z}$ , а концентрация электронов плазмы вблизи орбиты  $1s$ , где  $r \sim a_{0Z}$ , при  $n \geq 3$  оказывается равной

$$N_e(a_{0Z}) = N_{e0} \exp \left\{ \frac{Z-2}{Z} n^2 \right\} \approx 10^3 N_{e0}.$$

Таблица. Сравнение потенциалов ионизации основного состояния атома He и He-подобных ионов

Атом, Ион	He $Z = 2$	Li(+1) $Z = 3$	Be(+2) $Z = 4$	B(+3) $Z = 5$	C(+4) $Z = 6$	N(+5) $Z = 7$	O(+6) $Z = 8$	F(+7) $Z = 9$	Ne(+8) $Z = 10$
$J_{0Z}$ , эВ (3.8)	24.6	77.7	158.1	265.6	400.4	562.4	751.2	968.0	1211.6
$J_{1Z}$ , эВ (4.1)		74.5	153.7	260.2	393.9	554.8	742.9	958.2	1200.7
$J_{2Z}$ , эВ (3.9)	20.4	71.4	149.7	255.1	387.8	547.6	734.7	949.0	1190.5
$J_{3Z}$ , эВ (3.10)	23.1	74.1	152.3	257.8	390.4	550.3	737.4	951.7	1193.2
$J_{exp}$ , эВ [23]	24.6	75.6	153.9	259.4	392.0	552.1	739.3	953.9	1195.8

В результате частота столкновений, сопровождающихся изменением спинового состояния (обменом) внутренних электронов иона с электронами плазмы, становится сравнимой с частотой разрушения парных состояний внутри иона. При этом нарушается четкая взаимная ориентация спинов на орбите  $1s$  и, как следствие, происходит уменьшение их корреляционной энергии. Ожидаемую величину этого уменьшения можно определить, учитывая, что при параллельной ориентации спинов вклад  ${}^1V_{SS}$  в  $\alpha$  раз меньше чем  ${}^0V_{SS}$ . При усреднении по углам взаимной ориентации спинов корреляционная энергия, как нетрудно убедиться, в пределе самых высоких плотностей плазмы составляет  $V_{SS} = {}^0V_{SS}/4$ .

Таким образом, энергия ионизации многозарядного иона с учетом поляризационного эффекта изменяется в сторону ее уменьшения вследствие обменных столкновений  $1s$ -электронов с электронами плазмы. Это изменение носит стохастический характер и по существу играет роль специфического уширения и сдвига основного состояния многозарядного He-подобного иона в плотной высокотемпературной плазме. Существенно, что вклад спин-спинового взаимодействия внутренних электронов с внешними намного превышает понижение потенциала ионизации, обусловленное дебаевским экранированием [26].

Выражение для потенциала ионизации многозарядных He-подобных ионов с  $Z \gg 2$  для плотной плазмы искровых разрядов может быть представлено в виде

$$J_{1Z} = \frac{Z^2}{2} + \frac{1}{1 + \gamma^2} \left( \frac{3Z}{256\beta} - \frac{5Z}{8} \right). \quad (4.1)$$

В таблице содержатся результаты расчетов по формуле (4.1), из сравнения которых с результатами расчетов  $J_{0Z}$  для «голого» иона можно судить о масштабах изменения полуширины уровня основного состояния, обусловленного спиновым обменом, при достижении плотностью плазмы предельно высоких значений. В рамках этой неопределенности можно констатировать хорошее согласие результатов расчетов с экспериментом. Возможна экспериментальная проверка влияния плотности электронов на положение уровня основного состояния He-подобных ионов при проведении сравнительных измерений положения линии  $K_\alpha$  в высокотемпературной плазме низкой плотности термоядерных установок с магнитным удержанием. В отличие от искровых разрядов, в которых плотность плазмы исключительно высока и основную роль в формировании спектральных линий играет заселение верхних уровней в фазе рекомбинации, здесь линии формируются исключительно за счет электронного возбуждения с основного состояния.

## 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ЭЛЕКТРОНА В ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНАХ $H^-$

Особое место среди двухэлектронных атомных систем занимают отрицательные ионы водорода  $H^-$ , поскольку применение вариационной процедуры к этой двухэлектронной системе приводит к отрицательной энергии отрыва в полном противоречии с экспериментальными данными [27]. В этом случае при замыкании всех силовых линий протона на один



электрон, что соответствует выбору водородной волновой функции  $\psi_{1S}(r)$ , второй электрон не может находиться в связанном состоянии  $\psi_{1S}(r)$  даже при учете спин-спиновой притяжения (3.6). Необходимо учесть отклонение от сферической симметрии, обусловленное смещением центра тяжести отрицательного заряда относительно протона. В рамках процедуры расширения базиса из полного числа состояний спаренного электрона с главным квантовым числом  $n = 2$  необходимо выделить те, которые характеризуются наибольшим эксцентриситетом из интервала  $0 < \varepsilon < 1$ . При этом автоматически исключаются состояния, имеющие ненулевую проекцию орбитального момента, а базисная волновая функция с учетом спаренного состояния, обладающего той же энергией в нулевом приближении, что и два электрона в состояниях  $1s$ , имеет вид

$$|\Phi\rangle = \Psi_{00}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \gamma \Psi_{0i}(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}_{12}), \quad (5.1)$$

$$\Psi_{0i}(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}_{12}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2S}(\mathbf{r}_C) \pm \psi_{2P}(\mathbf{r}_C)) \psi(\mathbf{r}_{12}),$$

где  $i = 1, 2$ , а  $\Psi_{02}(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}_{12})$  и  $\Psi_{01}(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}_{12})$  — состояния с дипольными моментами, различающимися лишь их направлениями в пространстве. Формирование спаренного состояния происходит за пределами орбиты внутреннего электрона, поэтому относительные скорости электронов могут соответствовать лишь орбитам состояний с главным квантовым числом  $n = 2$ , т.е.  $v_{12} \sim e^2/n\hbar = e^2/2\hbar$ . Соответственно, уменьшается и величина  $(r_{12})_{min}$ , определяемая выражением (3.1). При этом величина  $\beta$  принимает значение  $\beta = 0.5$ . В данном случае из пяти реализуемых состояний с энергией равной энергии двух  $1s$ -электронов уже два состояния имеют нужную симметрию и естественно положить величину  $\gamma = 2/5$ . Вычисление энергии сродства электрона к атомам H в рамках развиваемого алгоритма приводит к выражению аналогичному (3.7):

$$J_{0Z}^1 = \frac{Z^2}{2} + \frac{1}{1 + \gamma^2} \left( \frac{3Z}{32} - \frac{5Z}{8} \right). \quad (5.2)$$

Согласно формуле (5.2) энергия отрыва электрона от отрицательного иона  $H^-$ , находящегося в состоянии  $^1S$  с антипараллельной ориентацией спинов, составляет  $J_{0Z}^1 = 1.144$  эВ, что хорошо согласуется с экспериментально измеренной методом поверхностной ионизации [27, 28] величиной  $J_{exp} = 1.23$  эВ.

Однако эксперименты с фотоотрывом электрона от  $H^-$  приводят к пороговой энергии отрыва значительно меньшей величины:  $J_{exp} = (0.75-0.8)$  эВ [27]. Это может свидетельствовать о существовании вто-

рого связанного состояния, отличного от  $^1S$ , а именно, — триплетного  $^3S$ . Необходимость рассмотрения такой возможности была осознана сравнительно давно [29]. Естественно, что триплетное состояние должно также обладать дипольным моментом аналогичным дипольному моменту спаренного электрона, рассмотренному выше. Поскольку ориентация дипольного момента не связана с каким-либо внешним полем, волновые функции  $\Psi_{0i}(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}_{12})$  входят в (5.1) с одинаковым весом, так что истинным состоянием с необходимой величиной эксцентриситета является  $2s$ . Кроме того, волновая функция триплетного состояния, в свою очередь, требует антисимметризации, поскольку она состоит из произведения двух радиальных функций, относящихся к орбиталам с разными главными квантовыми числами,  $1s$  и  $2s$ . Наряду с процедурой антисимметризации необходимо также учитывать поляризацию внутреннего электрона внешним.

Для определения энергии поляризации величины наведенного дипольного момента будем находить с учетом эксцентриситета орбиты, определяющего постоянную составляющую электрического поля  $E_C$ , обусловленную положением «центра тяжести» заряда внешнего электрона, который расположен в фокусе эллиптической орбиты. Волновые функции электронов  $1s$  и  $2s$  не пересекаются только при удалении от ядра на расстояния не менее 3.5 ат.ед. [6], поэтому величину постоянной составляющей электрического поля естественно выбирать при расстоянии от протона равном половине расстояния от протона до центра тяжести заряда внешнего  $2s$ -электрона  $r_E = \varepsilon a_{02} = 2\sqrt{3}$ , где  $\varepsilon = \sqrt{(n^2 - l^2 - l - 1)/n^2}$  и  $a_{02} = n^2 a_0 = 4a_0$  — соответственно эксцентриситет и радиус боровской орбиты  $2s$ -электрона [30]. В результате наведенный дипольный момент, определяемый величиной  $\mathbf{E}_C$  и поляризуемостью  $p = 9a_0^3/2$  внутренней орбиты, равен  $\mathbf{d} = p\mathbf{E}_C$ , где  $E_C = e/r_E^2$ . С использованием этой величины наведенного дипольного момента энергия поляризации после усреднения по всем значениям электрического поля, создаваемого  $2s$ -электроном, принимает вид  $V_p = d\langle E \rangle = 3Z/32$ .

Понятие «поляризуемости» атома справедливо только при воздействии на него постоянного электрического поля, именно поэтому мы выбрали  $E_C = e/r_E^2$ , связанное с интегралом движения в кулоновском поле — эксцентриситетом орбиты. Если же вместо  $E_C$  использовать текущее значение поля  $E = e/r^2$  и вычислять поляризационную энергию с его последующим усреднением, то мы получили бы расходящуюся величину [7]

$$\langle E^2 \rangle \sim \left\langle \frac{1}{r_{12}^4} \right\rangle = \frac{3n^2 - l(l+1)}{2n^5(1+3/2)(l+1)(l+1/2)l(l-1/2)}.$$

Данный алгоритм можно считать оптимальным способом вычисления поляризационной энергии, вызванной внешними  $s$ -электронами. С учетом кулоновского отталкивания  $V_{ee} = -17Z/81$  и обменного взаимодействия  $V_{0e} = 16Z/729$  [7] энергия отрыва электрона от отрицательного иона водорода, находящегося в состоянии  $2^3S$  принимает значение

$$J_{0Z}^3 = \frac{1}{8} Z^2 - \frac{17}{81} Z + \frac{16}{729} Z + \frac{3}{32} Z = 0.031 \text{ ат. ед.} = 0.84 \text{ эВ.} \quad (5.3)$$

Этот результат хорошо согласуется с экспериментом по фотоотрыву [27, 29]. Таким образом, отрицательные ионы  $\text{H}^-$  могут представлять собой смесь синглетного  $1S$ - и триплетного  $2^3S$ -состояний, соотношение между которыми зависит от способа их образования в источниках ионов. В фотосфере Солнца, например, основным процессом генерации  $\text{H}^-$  является, по-видимому, фотодиссоциация  $\text{H}_2$ , удовлетворяющая закону сохранения момента импульса, в которой преимущественно образуются состояния  $2^3S$ :



Следует отметить, что для синглетного  $2^1S$ -состояния, несмотря на притяжение спинов, использованная выше процедура учета поляризации остова  $2s$ -электроном не приводит к положительной энергии отрыва из-за противоположного знака обменной энергии. Можно считать, что у отрицательных ионов  $\text{H}^-$  существуют одно основное  $1S$ - и одно возбужденное  $2^3S$ -состояния, разность энергий которых составляет примерно 0.3 эВ.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулированный выше алгоритм решения двухэлектронной задачи объясняет возможность обмена траектории одного электрона на траекторию другого сингулярным характером спин-спинового взаимодействия при сближении их до расстояний  $r_{12} \leq \lambda_C$ .

В случае параллельной ориентации спинов сингулярный характер отталкивания запрещает электронам находиться в одной и той же точке пространства. При этом сам вклад спин-спинового взаимодействия остается в  $\alpha$  раз меньше кулоновского, а

невозможность электронам находиться внутри объема  $\Delta V \sim (\lambda_C)^3$  гарантируется выбором антисимметричной комбинации двухэлектронной волновой функции для независимого движения.

Для антипараллельной ориентации требуется учет финитного характера движения электронов в области взаимных расстояний  $r_{12} \sim r_{0Z}$ , обусловленного изменением конфигурационного пространства магнитными полями спинов. Образующееся при этом спаренное состояние описывается одноэлектронной волновой функцией для частицы с удвоенной массой и зарядом и главным квантовым числом  $n = 2$ . Вклад этого состояния в энергию ионизации He-подобных атомных систем может быть рассмотрен с помощью анализа возможных каналов реакции образования электронной пары при столкновении атомных электронов с прицельными параметрами  $\rho < \lambda_C$  и учтен в рамках формализма матрицы плотности. Число каналов определяется симметрией исходного состояния. Что же касается вклада от спин-спинового взаимодействия независимо движущихся электронов, то он может быть непосредственно рассчитан с помощью корректного учета сингулярности функции межэлектронного расстояния  $|\mathbf{r}_{ij}|^{-3}$ . Этот вклад конвертируется в интеграл перекрытия вероятностей нахождения двух электронов в одной и той же точке пространства, и оказывается противоположным по знаку и сравнимым по величине с электростатическим отталкиванием.

Предлагаемый алгоритм приводит к увеличению числа базисных функций только в том случае, когда электроны с антипараллельными спинами имеют одинаковые квантовые числа. При возбуждении одного из электронов на более высокий квантовый уровень невозможно среди ортонормированных водородоподобных функций подобрать резонансное спаренное состояние с целым главным квантовым числом. Поэтому формирование пары может происходить только на короткое время, сравнимое с периодом обращения пары по орбите. Возникающая после выхода из спаренного состояния волновая функция испытывающих обмен электронов будет приобретать хаотическую фазу. В результате все обменные интегралы, включая интеграл перекрытия функций, после усреднения по хаотическим фазам должны обращаться в нуль. Важным преимуществом предлагаемого алгоритма является использование ортонормированной системы водородоподобных волновых функций, что обеспечивает корректность процедуры теории возмущений.

На фоне плавного изменения состояния электрона в кулоновском поле притяжения включение

сингулярного спин-спинового взаимодействия можно рассматривать как своего рода столкновение. В результате происходит резкое изменение состояния. При этом либо образуется пара, для учета которой требуется расширение базиса, либо возникает жесткий запрет на обнаружение двух электронов при  $r_1 = r_2$ . Этот запрет реализуется через процедуру антисимметризации волновой функции.

Можно констатировать, что данный алгоритм эффективно описывает корреляционную энергию, обусловленную спин-спиновым взаимодействием электронов. В случае отрицательного иона водорода это взаимодействие оказывается определяющим для существования синглетного связанного состояния. Экспериментальные данные для потенциалов ионизации основного состояния широкого набора двухэлектронных атомных систем также с хорошей точностью рассчитываются с его помощью. Более того, для многозарядных ионов открывается возможность нового подхода к учету поляризационного сдвига и уширения уровня основного состояния за счет спин-спинового взаимодействия связанных электронов с электронами плазмы. При этом достигается улучшение согласия расчетов с экспериментом.

Представляет интерес использование данного подхода и при изучении процессов, в которых наблюдаются аномальные зависимости сечений двухэлектронных переходов, таких как двойная перезарядка при столкновении  $H^-$  с  $H^+$  [2] или многозарядных ионов  $A^{+Z}$  на атомах с валентной оболочкой  $^1S_0$  [31]. Корреляционные эффекты подобного рода должны проявляться также и в двухцентровых задачах, внося определенный вклад в энергию связи двухатомных молекул. Развиваемый алгоритм может быть полезен и при расчете энергии ионизации атомных систем с эквивалентными электронами, число которых больше чем наполовину заполняет соответствующую оболочку.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Brauning, H. Helm, J. S. Briggs, and E. Salzborn, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 173202 (2007).
2. Г. В. Шолин, А. Е. Тренин, В. А. Беляев и др., *ЖЭТФ* **131**, 228 (2007).
3. F. Brouillard, W. Claeys, G. Poulaert, G. Rahmat, and C. Van Wassenhove, *J. Phys. B. Atom. Molec. Phys.* **12**, 1253 (1979).
4. В. А. Беляев, М. М. Дубровин, А. А. Тереньтев и др., *Физика плазмы* **27**, 1093 (2001).
5. В. А. Беляев, М. М. Дубровин, Д. А. Козлов и др., *Физика плазмы* **27**, 955 (2001).
6. Г. Бете, *Квантовая механика простейших систем*, ОНТИ, Ленинград–Москва (1935).
7. Г. Бете, Е. Солпитер, *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами*, Физматгиз, Москва (1960).
8. А. М. Ельяшевич, *Атомная и молекулярная спектроскопия*, Физматгиз, Москва (1962).
9. L. Gaunt, *Proc. Roy. Soc. London* **122**, 153 (1929).
10. W. Heisenberg, *Zs. f. Phys.* **39**, 499 (1927).
11. В. С. Сенашенко, У. И. Сафронова, *Теория спектров многозарядных ионов*, Энергоатомиздат, Москва (1984).
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1989).
13. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
14. В. М. Галицкий, Б. М. Карнаков, В. И. Коган, *Задачи по квантовой механике*, Наука, Москва (1981).
15. П. Гомбаш, *Проблема многих частиц в квантовой механике*, Изд-во иностр. лит., Москва (1953).
16. Б. М. Смирнов, *Физика атома и иона*, Энергоатомиздат, Москва (1986).
17. Д. И. Блохинцев, *Основы квантовой механики*, Наука, Москва (1983).
18. *Current Trends in Atomic Spectroscopy*, National Academy Press, D. C. (1984).
19. Э. Гурса, *Курс математического анализа*, Т. 2, ОНТИ, Москва–Ленинград (1936).
20. В. Хесс, *Радиационный пояс и магнитосфера*, Атомиздат, Москва (1972).
21. А. С. Давыдов, *Квантовая механика*, Физматгиз, Москва (1973).
22. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика*, Физматгиз, Москва (1958).
23. С. Е. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, NSRDS-NBS, Washington (1970). Vol. 34.
24. В. А. Бойко, А. В. Виноградов, С. А. Пикруз, И. Ю. Скобелев, А. Я. Фаенов, *Рентгеновская спектроскопия лазерной плазмы*, ВИНТИ, Москва (1982).

25. В. Edlen and F. Tyger, *Nature* **143**, 940 (1939).
26. К. Барнет, М. Харрисон, *Прикладная физика атомных столкновений. Плазма*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
27. Г. Месси, *Отрицательные ионы*, Мир, Москва (1979).
28. И. Н. Бакулина, Н. И. Ионов, *ДАН СССР* **155**, 41 (1957).
29. Дж. Хастед, *Физика атомных столкновений*, Мир, Москва (1965).
30. А. А. Соколов, И. М. Тернов, *Квантовая механика и атомная физика*, Просвещение, Москва (1970).
31. Р. Н. Ильин и др., *Письма в ЖЭТФ* **13**, 351 (1971); *ЖЭТФ* **68**, 1686 (1975).