

© 2010 г. В. Ю. Лазур*, О. Ф. Павлик*, А. К. Рейтий*

РЕЛЯТИВИСТСКИЙ ОПЕРАТОР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХ КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ КАК ЭФФЕКТ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОДИНАМИКИ

Решена задача о взаимодействии двух квазимолекулярных электронов, находящихся на произвольном расстоянии друг от друга около разных атомов (ядер). Рассмотрены эффекты третьего порядка квантовой электродинамики, которые включают в себя виртуальный обмен фотонами между электронами и излучение (поглощение) реального фотона. Получено общее выражение для матричных элементов оператора эффективной энергии взаимодействия двух квазимолекулярных электронов с внешним полем излучения, позволяющее вычислять вероятности неупругих процессов с перераспределением при медленных столкновениях многозарядных ионов с релятивистскими атомами. Показано, что последовательный учет естественного условия симметричности взаимодействия по отношению к обоим электронам приводит к появлению дополнительных членов в операторах спин-орбитального, спин-спинового и запаздывающего взаимодействий по сравнению с полученными ранее соответствующими операторами. Построен оператор электрического диполь-дипольного взаимодействия двух нейтральных атомов, находящихся на произвольном расстоянии друг от друга.

Ключевые слова: межэлектронное взаимодействие, эффекты запаздывания, оператор Брейта, квантовая электродинамика, квазимолекулярный электрон.

1. ВВЕДЕНИЕ

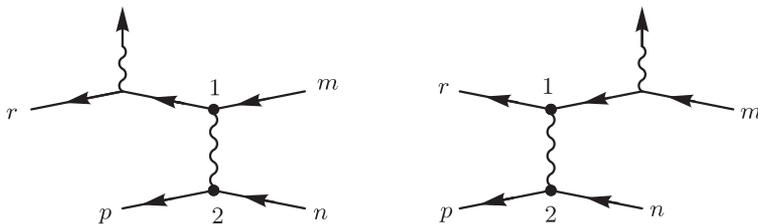
Неупругие столкновения атомных частиц, особенно многоэлектронных, сопровождаются множеством процессов изменения их зарядовых и электронных состояний. Простейшими, хорошо изученными примерами являются одноэлектронные ион-атомные процессы с перераспределением (например, резонансная и квазирезонансная перезарядка), в которых изменяет свое состояние только один электрон, а остальные можно считать замороженными. Такие процессы имеют высокую эффективность и играют важную роль в образовании инверсной заселенности уровней

*Ужгородский национальный университет, Ужгород, Украина.
E-mail: lazur@univ.uzhgorod.ua, o.pavlik75@mail.ru, reiti@univ.uzhgorod.ua

ионов в плазме солнечной короны и новых установок управляемого термоядерного синтеза [1], [2]. Однако при тепловых энергиях столкновений столь же, а часто и более вероятными, чем одноэлектронные, оказываются двухэлектронные процессы с перераспределением [3]–[7], среди которых важное место занимают различного рода оже-процессы [7], двухэлектронная перезарядка [3]–[6], а также перезарядка с одновременным возбуждением иона [4]. Большие величины полных сечений и констант скоростей позволяют предположить, что указанные процессы с перераспределением определяются электронными переходами на сравнительно больших расстояниях R между сталкивающимися частицами. Наличие малого параметра $1/R$ дает возможность развить последовательную логически замкнутую асимптотическую теорию интересующего нас процесса. Не случайно именно в рамках асимптотического подхода был получен ряд “запоминающихся” результатов теории многоэлектронных ион-атомных процессов с перераспределением [3], [4], [6].

Наряду с этим в последние десятилетия значительное внимание уделялось изучению влияния интенсивного электромагнитного излучения на характеристики неупругих процессов, сопровождающих столкновения высокозарядных ионов с тяжелыми атомами. Интерес к этому кругу задач обусловлен возможностью стимулирования лазерным излучением различных процессов, протекающих при ион-атомных столкновениях с участием электронов как внешних, так и внутренних оболочек. В большинстве теоретических и экспериментальных работ рассматривались двухэлектронные процессы с перераспределением (см., например, работы [2], [6], [8]–[12] и библиографию в них), которые происходят при больших межъядерных расстояниях и сопровождаются поглощением (излучением) фотонов. Указанные процессы включают сильно коррелированные электронные переходы, которые в последнее время довольно интенсивно изучались как экспериментально [2], [10], так и теоретически [8], [11]. Выяснение принципиальных особенностей и основных механизмов радиационно-столкновительных процессов с перераспределением накладывает отпечаток на всю современную деятельность в этой области.

Учитывая, что в будущем интерес к подобным исследованиям несомненно будет расти, представляет интерес детальное рассмотрение хода квантовых процессов, соответствующих фейнмановским диаграммам, представленным на рисунке. При этом нужно иметь в виду, что для всех двухэлектронных процессов с перераспределением характерен обменный механизм: один из участвующих в переходах (активных) электронов атома (иона) $A^{(Z_a-2)+}$ туннелирует к “чужому” иону B^{Z_b+} с последующим диполь-мультипольным одновременным переходом двух разведенных на разные ядра электронов. Поэтому в настоящей работе мы исходим из того, что обменный матричный элемент, ответственный за ход двухэлектронных процессов с перераспределением, определяется такой конфигурацией, когда активные электроны находятся далеко друг от друга – около разных атомов (ядер). В том случае, когда при благоприятных условиях механизмы неадиабатической связи вызывают многоэлектронные переходы с вовлечением электронов внутренних оболочек, реалистические вычисления параметров взаимодействия тяжелых (релятивистских) атомных частиц в процессе столкновения должны основываться на полностью релятивистской теории. В действительности уже сама формулировка двухчастичной задачи в рамках релятивистской квантовой теории сталкивается с принципиаль-



Фейнмановские диаграммы эффектов третьего порядка КЭД для взаимодействия двух квазимолекулярных электронов с излучением или поглощением реального фотона.

ными трудностями математического и логического характера. Это в значительной мере обусловлено отсутствием локального лоренц-инвариантного оператора, учитывающего релятивистский характер межэлектронного взаимодействия (“эффекты запаздывания”). Современная квантово-полевая теория электромагнитных взаимодействий (квантовая электродинамика (КЭД)), основанная на S -матричном формализме и фейнмановской диаграммной технике, дает лишь рецепт построения такого оператора в виде разложения в ряд по степеням α^2 (где $\alpha \approx 1/137$ – постоянная тонкой структуры). Еще в 1929 г. Брейт показал [13], что учет первого (не обращающегося в нуль) члена такого разложения является хорошим приближением к релятивистскому взаимодействию между двумя электронами при условии малости эффектов запаздывания в спектре гелиеподобного атома. Полученный Брейтом релятивистский оператор взаимодействия двух электронов имеет вид [13]

$$V(\vec{r}_{12}) = V_C(r_{12}) + V_B(\vec{r}_{12}) = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{2r_{12}} \left[\vec{\alpha}_1 \vec{\alpha}_2 + \frac{(\vec{\alpha}_1 \vec{r}_{12})(\vec{\alpha}_2 \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \right], \quad (1)$$

где $\vec{\alpha}_1$ и $\vec{\alpha}_2$ – два коммутирующих набора матриц Дирака, $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, $r_{12} = |\vec{r}_{12}|$, а нижние индексы 1 и 2 обозначают величины, относящиеся к первому и второму электрону соответственно.

Выражение (1) для оператора межэлектронного взаимодействия является на сегодняшний день основой большинства приложений квазирелятивистского уравнения Дирака–Брейта в многоэлектронных задачах атомной физики и астрофизики. В частности, КЭД-поправки брейтовского типа V_B часто включаются в пертурбативные расчеты атомных структур [14], но до сих пор не учитывались в расчетах электронной структуры тяжелых многозарядных квазимолекул. Применимость оператора Брейта (1), однако, ограничена условием малости времени передачи взаимодействия $T_B = r_{12}/c$ по сравнению со средним временем электронных переходов $T_0 = 2\pi/\omega_0$, где ω_0 – характерная частота в спектре взаимодействующих электронов. Очевидно, что это условие заведомо выполнено для не слишком больших расстояний между электронами, например внутриатомных расстояний в гелиеподобных атомах.

Ввиду этого в нашей предыдущей работе [15] приведены аргументы, ставящие под сомнение возможность использования оператора Брейта (1) для нахождения асимптотики обменного взаимодействия, ответственного за одновременный захват двух электронов при медленных столкновениях многозарядных ионов с атомами [3], [4]. По существу, эти аргументы в равной мере относятся и к другим (в том числе

и радиационно-столкновительным) двухэлектронным процессам с перераспределением, если только основной вклад в вероятность перехода происходит от конфигурации, когда электроны расходятся по разным ядрам и справедливо приближение независимых электронов в качестве нулевого. В действительности мы встречаемся здесь с новой задачей КЭД о взаимодействии двух квазимолекулярных электронов с излучением (поглощением) реального фотона, которая в настоящее время не имеет удовлетворительного решения. Интерес к данной проблеме возник еще в начале 70-х годов прошлого столетия в связи с интенсивным исследованием многоатомных систем в поле излучения. Заслуги воплощения и развития новых идей в этом направлении принадлежат авторам работ [16]–[19], в которых методами КЭД задача о взаимодействии двух связанных электронов, принадлежащих двум водородоподобным атомам, рассматривалась в общей постановке, не связанной с наложением каких-либо ограничений на межатомные расстояния. Однако построенный в цитированных работах обобщенный оператор Брейта не обладает свойством симметричности по отношению к взаимодействующим частицам и не может поэтому применяться в последовательной релятивистской квантовой теории. Именно это обстоятельство побудило нас вернуться к проблеме двух квазимолекулярных электронов заново.

В разделе 2 приводится общее выражение для матричных элементов оператора эффективной энергии взаимодействия системы двух квазимолекулярных электронов с внешним полем излучения. В разделе 3 построен релятивистский оператор взаимодействия двух квазимолекулярных электронов через поле виртуальных фотонов с излучением (поглощением) реального фотона, который является обобщением оператора Брейта (1). В разделе 4 в результате перехода в матрице эффективной энергии взаимодействия от релятивистских спиноров Дирака к нерелятивистским спинорам Паули найден явный вид обобщенного оператора Брейта–Паули для взаимодействия двух квазимолекулярных электронов, находящихся на произвольном расстоянии друг от друга. В последнем разделе 5 окончательные результаты обсуждаются и сравниваются с соответствующими результатами предыдущих работ, посвященных проблеме двух электронов.

2. МАТРИЦА ЭФФЕКТИВНОЙ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХ КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ, НАХОДЯЩИХСЯ НА ПРОИЗВОЛЬНОМ РАССТОЯНИИ ДРУГ ОТ ДРУГА

Описывая квазимолекулу $(AB)^{(Z_a+Z_b-2)+}$ методами КЭД, мы рассматриваем ее как систему из двух электронов, взаимодействующих друг с другом через квантованное электромагнитное поле и движущихся во внешнем (электрическом) поле двух неподвижных ядер A^{Z_a+} , B^{Z_b+} с зарядами Z_a и Z_b , удаленных на расстояние R друг от друга. Ядра при этом считаются бесконечно тяжелыми, точечными и бесструктурными.

Простейшими системами такого рода являются двухэлектронные гетероядерные квазимолекулы HeH^+ , $HeBe^{4+}$, HeC^{6+} и т.д. Такие квазимолекулы образуются в атмосфере звезд, в экспериментах с термоядерной плазмой и с атомными (или ионными) пучками. Как объекты для теоретического изучения их можно сравнить

с атомом гелия в теории многоэлектронных атомов. Полученные здесь закономерности и развитые теоретические методы могут быть в дальнейшем использованы для исследования более сложных квазимолекулярных объектов.

КЭД-теория возмущений, основанная на S -матричном формализме и фейнмановской диаграммной технике, служит естественной основой для полевого рассмотрения квантово-механических задач. Она позволяет выразить через S -матрицу все представляющие интерес физические величины, в том числе и потенциалы (обменного и дальнедействующего) взаимодействия частиц в процессе столкновения двух-электронного атома $A^{(Z_a-2)+}$ с медленным многозарядным ионом B^{Z_b+} , а для расчета S -матрицы использовать стандартные правила Фейнмана, сформулированные в КЭД. В стандартной квантово-механической форме (см., например, работы [3], [4], [20]) матричный элемент двухэлектронного обменного взаимодействия атома $A^{(Z_a-2)+}$ с ионом B^{Z_b+} определяется как недиагональный матричный элемент оператора межэлектронного взаимодействия на (адиабатических) электронных волновых функциях квазимолекулы $(AB)^{(Z_a+Z_b-2)+}$, соответствующих случаям различных локализаций активных электронов в начальном и конечном состояниях. В используемом ниже КЭД-подходе этот матричный элемент является составной частью более общего матричного элемента оператора эффективной энергии взаимодействия системы двух квазимолекулярных электронов с внешним полем излучения. При этом рассматриваются эффекты третьего порядка КЭД, которые включают в себя виртуальный обмен фотонами между электронами и излучение (поглощение) реального фотона. Фейнмановские диаграммы этих эффектов представлены на рисунке. В этих эффектах разделены две части взаимодействия, каждая из которых учитывает промежуточные состояния в квазимолекулярном спектре с положительной либо отрицательной частотой.

Чтобы подойти к решению поставленной задачи, рассмотрим процессы взаимодействия двух разведенных на разные ядра квазимолекулярных электронов, сопровождающиеся излучением или поглощением реальных фотонов. При этом мы не будем предполагать межэлектронные расстояния малыми по сравнению с характерными длинами волн $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$ в спектре взаимодействующих электронов, как это делалось в предыдущих работах [13], [21], [22]; все полученные ниже формулы справедливы при любых, в том числе сколь угодно больших, межэлектронных расстояниях. С такой ситуацией можно встретиться (см. обзор [4]) при отыскании асимптотики $R \rightarrow \infty$ обменного взаимодействия, ответственного за ход различных многоэлектронных процессов с перераспределением при медленных столкновениях атомов с многозарядными ионами. Типичный пример процесса с перераспределением, который идет за счет непосредственного взаимодействия двух разведенных по разным ядрам электронов, – квазирезонансная двухэлектронная перезарядка атомов $A^{(Z_a-2)+}$ (например, гелия He) на многозарядных ионах B^{Z_b+} (азота N^{5+} [23], аргона Ar^{6+} [24], углерода C^{4+} [3]–[5]). При скоростях столкновения, меньших орбитальных скоростей связанных электронов, двухэлектронный захват происходит на больших расстояниях между сталкивающимися атомными частицами: $R \sim |\vec{r}'' - \vec{r}'''| \gg 1$, где \vec{r}'' и \vec{r}''' – радиус-векторы 1-го и 2-го электронов соответственно. В рабочей (т.е. асимптотической) области межъядерных расстояний процесс идет в основном как наложение двух неупругих переходов для каждого электрона в отдельности:

электрон из внешней (внутренней) орбиты атома $A^{(Z_a-2)+}$ переходит на внутреннюю (внешнюю) орбиту атома $B^{(Z_b-2)+}$. Неупругие переходы возможны только в результате взаимодействия электронов друг с другом через поле виртуальных фотонов. Результатом указанных “перекрестных” переходов электронов [3], [4] является заселение промежуточных возбужденных состояний налетающего многозарядного иона с последующим излучением фотонов в коротковолновом ультрафиолетовом и длинноволновом рентгеновском диапазонах спектра.

В последнее время появились работы (см., например, статьи [25]), где методами оптической спектроскопии были определены сечения испускания излучения для отдельных переходов в возбужденных многозарядных ионах, образующихся в процессе захвата электронов ионами с зарядами $Z_b = 3, \dots, 8$ ($Z_b = 10, 18, 36$) у атомов гелия (аргона) и молекул водорода. В частности, существование радиационной двухэлектронной перезарядки было подтверждено в экспериментах [23] при столкновениях ионов N^{5+} с атомами гелия при энергиях 0.357–4.28 кэВ на единицу заряда, где наблюдалось излучение линии 76.5 нм (переход $2s^2\ ^1S - 2s2p\ ^1P$ в N^{3+}).

Перейдем теперь к определению S -матрицы рассматриваемых эффектов третьего порядка КЭД с диаграммами Фейнмана, изображенными на рисунке. Пусть индексы m и n обозначают совокупности квантовых чисел начальных состояний электронов, а p и r – конечных состояний. Согласно общим правилам, сформулированным, например, в книге [21], мы получим следующее выражение для матричного элемента:

$$S_{i \rightarrow f}^{(3)} = S_{mn,pr}^{(3)} - S_{nm,pr}^{(3)}, \quad (2)$$

где

$$S_{mn,pr}^{(3)} = -ie^3 \int \bar{\Psi}_r(x'_1) \bar{\Psi}_p(x''_2) \mathcal{K}_{12}^{(3)}(1, 2; 3) \Psi_m(x'_1) \Psi_n(x''_2) d^4x'_1 d^4x''_1 d^4x''_2, \quad (3)$$

а $S_{nm,pr}^{(3)}$ отличается от $S_{mn,pr}^{(3)}$ переменой мест индексов m и n . В выражении (3), как и в дальнейшем, мы используем единицы $\hbar = c = 1$ и следующие обозначения: $e = -|e|$ – заряд электрона, $\Psi_{m(n)}$ – решения уравнения Дирака с потенциалом двух кулоновских центров для заданных начальных электронных состояний $m(n)$, $\bar{\Psi}_{r(p)} \equiv \Psi^+ \gamma_4$, Ψ^+ – эрмитово сопряженные двухцентровые волновые функции конечных электронных состояний $r(p)$, $x \equiv (\vec{r}, it)$ – четырехмерный вектор, а \vec{r} – трехмерный радиус-вектор электрона относительно ядра A^{Z_a+} либо B^{Z_b+} . Индексы 1 и 2 используются для обозначения величин, относящихся к различным электронам.

Используя стандартные правила соответствия [21], нетрудно убедиться, что фигурирующий в выражении (3) оператор $\mathcal{K}_{12}^{(3)}(1, 2; 3)$ имеет следующую аналитическую структуру:

$$\mathcal{K}_{12}^{(3)}(1, 2; 3) = \hat{A}(x'_1) S(x'_1, x''_1) \gamma''_{\mu_1} D(x''_1 - x''_2) \gamma'''_{\mu_2} + \gamma'_{\mu_1} S(x'_1, x''_1) \hat{A}(x''_1) \gamma'''_{\mu_2} D(x'_1 - x''_2). \quad (4)$$

Здесь $\gamma_\mu \equiv (\vec{\gamma}, \gamma_4)$ – ковариантная запись матриц Дирака, $\vec{\gamma} = -i\beta\vec{\alpha}$, $\gamma_4 = \beta$,

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

$\vec{\sigma}$ – матрицы Паули, а 0 и I – нулевая и единичная (2×2)-матрицы соответственно. Символом \hat{A} обозначена свертка компонент 4-вектора A_μ ($\mu = 1, 2, 3, 4$) с матрицами

Дирака γ_μ : $\hat{A} = \sum_\mu \gamma_\mu A_\mu$. В представлении вторичного квантования оператор четырехмерного потенциала электромагнитного поля запишем в следующем виде:

$$A_\mu(x) = \sum_{\vec{k}, \lambda} g_{\vec{k}} e_{\mu\vec{k}}^\lambda (\hat{C}_{\vec{k}\lambda} e^{ikx} + \hat{C}_{\vec{k}\lambda}^+ e^{-ikx}), \quad (5)$$

где $kx = \vec{k}\vec{r} - \omega_{\vec{k}}t$ – скалярное произведение четырехмерного вектора $x = (\vec{r}, it)$ и четырехмерного волнового вектора $k = (\vec{k}, i\omega_{\vec{k}})$, удовлетворяющего условию $k^2 = \vec{k}^2 - \omega_{\vec{k}}^2 = 0$, $\omega_{\vec{k}} \equiv \omega$ – частота реальных фотонов, $e_{\mu\vec{k}}^\lambda$ – единичные векторы поляризации реальных фотонов (причем значения $\lambda = 1, 2$ соответствуют поперечной поляризации); $\hat{C}_{\vec{k}\lambda}^+$ и $\hat{C}_{\vec{k}\lambda}$ – операторы рождения и уничтожения реальных фотонов в состояниях с поляризацией $\lambda = 1, 2$, импульсом \vec{k} и энергией ω . Константы связи $g_{\vec{k}} = (2\pi/\omega\Omega)^{1/2}$ содержат нормировочный объем Ω ; поскольку он не будет входить в окончательные выражения, впредь будем полагать $\Omega = 1$.

Внутренним электронным линиям на диаграммах рисунка сопоставляется электронный пропагатор в картине Фарри [21]:

$$S(x'_1, x''_1) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega'' e^{i\omega''(t'_1 - t''_1)} \sum_{l_\pm} \frac{\Psi_l(\vec{r}'_1) \bar{\Psi}_l(\vec{r}''_1)}{\omega_l(1 - i0) + \omega''}. \quad (6)$$

Суммирование в формуле (6) проводится по всем промежуточным электронным состояниям как с положительными ($l = l_+$), так и с отрицательными ($l = l_-$) частотами. Внутренним фотонным линиям в фейнмановской калибровке соответствует пропагатор

$$D(x''_1 - x'''_1) = \frac{4\pi}{i(2\pi)^4} \int \frac{e^{i[k'(\vec{r}'_1 - \vec{r}'''_1) - \omega'(t'_1 - t'''_1)]}}{\vec{k}'^2 - \omega'^2 - i0} d\vec{k}' d\omega', \quad (7)$$

где посредством \vec{k}' обозначен волновой вектор виртуальных фотонов с частотой ω' .

Штриховые индексы, сопровождающие четырехмерные векторы $x = (\vec{r}, it)$ и γ -матрицы в операторе (4) и волновых функциях, определяют области интегрирования в S -матрице (3) по пространственно-временным координатам взаимодействующих частиц. При этом матрицы Дирака γ_μ с различными штриховыми индексами коммутируют между собой.

Матричный элемент $S_{mn,pr}^{(3)}$ можно представить в виде, удобном для приложений и допускающем простое физическое истолкование. Выделим для этого в волновых функциях, входящих в выражение (3), временные множители

$$\Psi_m(x''_1) = \Psi_m(\vec{r}''_1) e^{-i\omega_m t''_1} \quad (8)$$

(аналогично для Ψ_n , Ψ_r и Ψ_p). Перейдем теперь от S -матрицы к матрице эффективной энергии взаимодействия системы двух связанных электронов $U_{mn,pr}^{(3)}$, определяемой соотношением

$$S_{mn,pr}^{(3)} = -2\pi i U_{mn,pr}^{(3)} \delta(\omega + \omega_p - \omega_m + \omega_r - \omega_n), \quad (9)$$

где $\omega_m = E_m/\hbar$, $\omega_n = E_n/\hbar$ – частоты начальных состояний электронов, а $\omega_r = E_r/\hbar$, $\omega_p = E_p/\hbar$ – частоты их конечных состояний. Здесь в явном виде восстановлена зависимость от постоянной Планка \hbar ; знак перед частотой оптического фотона ω в соотношении (9) указывает на то, что в операторе векторного потенциала (5) выделена положительно-частотная часть, пропорциональная оператору рождения фотона

данной моды $\vec{k}\lambda$. Выделение в виде множителя одномерной δ -функции выражает, как обычно, общий для всех рассматриваемых эффектов третьего порядка (взаимодействие электронов через поле виртуальных фотонов + излучение (поглощение) реального фотона) закон сохранения энергии:

$$E_p - E_m + E_r - E_n + \hbar\omega = 0. \quad (10)$$

Для поглощения реального фотона знак перед частотой ω в формулах (9), (10) следует заменить на противоположный.

Подставляя в матричный элемент (3) явные выражения (6)–(8) для пропагаторов и волновых функций и выполняя интегрирование в матрице $S_{mn,pr}^{(3)}$ по временам t'_1 , t''_1 , t'''_2 , частотам и волновым векторам, получим следующую матрицу эффективной энергии взаимодействия ($\hbar = c = 1$):

$$\begin{aligned} U_{mn,pr}^{(3)} = e^3 \int d\vec{r}' d\vec{r}'' d\vec{r}''' \left\{ -\frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}| \sum_{l\pm} \frac{e^{i|\omega_p - \omega_n| |\vec{r}'' - \vec{r}'''}|}}{\omega_l(1 - i0) - \omega - \omega_r} \bar{\Psi}_r(\vec{r}') \hat{A}(\vec{r}') \times \right. \\ \times \Psi_l(\vec{r}') \bar{\Psi}_l(\vec{r}'') \gamma'_\mu \Psi_m(\vec{r}'') \bar{\Psi}_p(\vec{r}''') \gamma''_\mu \Psi_n(\vec{r}''') - \\ - \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}'''}| \sum_{l\pm} \frac{e^{i|\omega_p - \omega_n| |\vec{r}' - \vec{r}'''}|}}{\omega_l(1 - i0) + \omega - \omega_m} \times \\ \left. \times \bar{\Psi}_r(\vec{r}') \gamma'_\mu \Psi_l(\vec{r}') \bar{\Psi}_l(\vec{r}'') \hat{A}(\vec{r}'') \Psi_m(\vec{r}'') \bar{\Psi}_p(\vec{r}''') \gamma''_\mu \Psi_n(\vec{r}''') \right\}, \quad (11) \end{aligned}$$

где $\Psi_{m(n)}$, $\Psi_{r(p)}$ и Ψ_l – координатные волновые функции электронов (без временных множителей), а \vec{r}' , \vec{r}'' и \vec{r}''' – радиус-векторы первого и второго электронов соответственно. Матрица (2) соответствует одному из восьми процессов, которые происходят за счет взаимодействия активных электронов через поле виртуальных фотонов и сопровождаются излучением (поглощением) реального фотона. Остальные процессы могут быть учтены путем соответствующего переобозначения волновых функций.

3. ОБОБЩЕННЫЙ ОПЕРАТОР БРЕЙТА

Общее выражение для матрицы эффективной энергии взаимодействия системы двух связанных квазимолекулярных электронов с внешним полем излучения имеет вид [21]

$$U_{i \rightarrow f}^{(3)} = U_{mn,pr}^{(3)} - U_{nm,pr}^{(3)}. \quad (12)$$

Матричный элемент $U_{mn,pr}^{(3)}$ согласно формуле (11) можно представить в виде

$$\begin{aligned} U_{mn,pr}^{(3)} = e^3 \int \Psi_r^+(\vec{r}') \Psi_p^+(\vec{r}''') \sum_{l\pm} \left\{ \gamma'_4 \gamma'_\delta A'_\delta \frac{\Psi_l(\vec{r}') \Psi_l^+(\vec{r}'')}{\omega_l(1 - i0) - \omega - \omega_r} \times \right. \\ \times \frac{1 - \bar{\alpha}'' \bar{\alpha}'''}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}| e^{i|\omega_p - \omega_n| |\vec{r}'' - \vec{r}'''}| + \frac{1 - \bar{\alpha}' \bar{\alpha}'''}{|\vec{r}' - \vec{r}'''}| e^{i|\omega_p - \omega_n| |\vec{r}' - \vec{r}'''}| \times \\ \left. \times \frac{\Psi_l(\vec{r}') \Psi_l^+(\vec{r}'')}{\omega_l(1 - i0) + \omega - \omega_m} \gamma''_4 \gamma''_\delta A''_\delta \right\} \Psi_m(\vec{r}'') \Psi_n(\vec{r}''') d\vec{r}' d\vec{r}'' d\vec{r}'''. \quad (13) \end{aligned}$$

Здесь $\vec{\alpha}'$, $\vec{\alpha}''$, $\vec{\alpha}'''$ – матрицы Дирака, причем оператор $\vec{\alpha}'''$ ($\vec{\alpha}'$) действует на функцию $\Psi_m(\vec{r}''')$ ($\Psi_l(\vec{r}')$), а оператор $\vec{\alpha}''$ – на функцию $\Psi_n(\vec{r}''')$; A_δ – компоненты векторного потенциала без временных множителей, индекс δ пробегает значения 1, 2, 3 и по дважды повторяющемуся индексу δ подразумевается суммирование от $\delta = 1$ до $\delta = 3$. Подчеркнем, что фигурирующие в выражении (13) одноэлектронные квазимолекулярные волновые функции зависят от R как от параметра (см. ниже формулу (27)).

Рассмотрим первое слагаемое в выражении (13) и выделим в нем множитель

$$K(\vec{r}'', \vec{r}'''; \omega_{pn}) = \frac{1 - \vec{\alpha}'' \vec{\alpha}'''}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}|} e^{i|\omega_{pn}| |\vec{r}'' - \vec{r}'''|/c}, \quad (14)$$

отвечающий за обмен виртуальными фотонами между двумя разведенными по разным ядрам электронами, $|\vec{r}'' - \vec{r}'''| \sim R$. Здесь $\omega_{pn} = \omega_p - \omega_n$ и используется система единиц, в которой $c \neq 1$. Наличие в этом выражении “фактора запаздывания” $e^{i|\omega_{pn}| |\vec{r}'' - \vec{r}'''|/c}$, зависящего явно от начальной и конечной энергий системы, не позволяет в общем случае ввести оператор взаимодействия двух электронов $B_{1l}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''')$, матричным элементом которого являлось бы $U_{mn,pr}^{(3)}$. Однако в приближении малых скоростей ($v/c \ll 1$, v – орбитальная скорость электронов в атоме, c – скорость света в вакууме) такой оператор можно построить.

Поскольку выражение (13) справедливо и в пределе объединенного атома ($R \rightarrow 0$, $Z = Z_a + Z_b$), процедуру замены фактора запаздывания в выражении (14) на соответствующий оператор имеет смысл проследить на простом примере двух взаимодействующих электронов в гелиеподобном атоме. Для характерного значения ω_{pn} в этом случае имеет место оценка $|\omega_{pn}| \sim m(\alpha Z)^2$, где $Z = Z_a + Z_b$ – суммарный заряд ядер A^{Z_a+} и B^{Z_b+} . Учтем далее, что характерное значение межэлектронного расстояния определяется атомными размерами: $|\vec{r}'' - \vec{r}'''| \sim (m\alpha Z)^{-1}$. Следовательно, при $\alpha Z \ll 1$ показатель экспоненты в выражении (14) – малая величина порядка αZ , так что можно разложить экспоненту в ряд по степеням $1/c$ с точностью до членов порядка c^{-2} включительно. Переход от указанного разложения к его операторной форме в c^{-2} -приближении осуществляется путем надлежащей симметризации всех удержанных членов в c^{-1} -разложении фактора запаздывания (14) и последующей замены (с помощью уравнения Дирака) частот на соответствующие операторы Гамильтона отдельных электронов. В результате мы приходим к известному выражению (1) для оператора Брейта [13], [21], [22], который зависит не только от относительного положения пары электронов, но и непосредственно от их спиновых переменных.

С принципиально иной ситуацией мы сталкиваемся в случае взаимодействия двух разведенных по разным ядрам квазимолекулярных электронов, находящихся на произвольном расстоянии друг от друга. В этом случае ситуация осложняется тем, что в интересующей нас (асимптотической) области изменения межэлектронных расстояний абсолютное значение показателей экспонент в $U_{mn,pr}^{(3)}$ -матрице (13) становится бóльшим единицы, а сами экспоненты оказываются быстроосциллирующими функциями. Указанное обстоятельство делает невозможным прямое использование нескольких первых членов c^{-1} -разложения фактора запаздывания для построения релятивистского оператора взаимодействия двух связанных электронов

при любых, в том числе сколь угодно больших, расстояниях между ними. В то же время во многих двухэлектронных задачах теории медленных атомных столкновений (например, в задаче о квазирезонансной двухэлектронной перезарядке типа $\text{He} + \text{N}^{5+} \rightarrow \text{He}^{2+} + \text{N}^{3+}$) именно эта далекая область межэлектронных расстояний определяет вероятность процессов с перераспределением в асимптотическом пределе ($R \rightarrow \infty$). В этой, как мы ее будем называть, области далеких электронных корреляций эффекты запаздывания взаимодействия заряженных частиц существенно усиливаются.

Как уже упоминалось во введении, принципиальная возможность обобщения оператора Брейта на случай квазимолекулярных электронов была установлена в работах [17], [18] на примере задачи о взаимодействии двух связанных электронов, принадлежащих двум водородоподобным атомам, находящимся на произвольном расстоянии друг от друга. Однако, обратившись к этим работам, мы обнаружили [15], что полученный там обобщенный оператор Брейта не обладает свойством симметричности по отношению к взаимодействующим частицам и не может поэтому применяться в последовательной релятивистской квантовой теории. Как отмечалось в работе [15], существенный недостаток принятой в работах [17], [18] процедуры перехода от фактора запаздывания к соответствующему оператору заключается в неравноправном рассмотрении пары взаимодействующих частиц. Именно поэтому проблема двух квазимолекулярных электронов с излучением (поглощением) реального фотона требует дальнейшего тщательного исследования.

Метод, который мы будем использовать при решении этой важной КЭД-проблемы, представляет собой дальнейшее развитие метода, примененного в работах [15], [17] при решении задачи о взаимодействии двух атомных электронов в рамках эффектов второго порядка КЭД. Как будет показано далее, последовательное проведение процедуры симметризации фактора запаздывания по отношению к обеим частицам приводит к возникновению дополнительных членов в релятивистском операторе взаимодействия двух электронов по сравнению как с обычным оператором Брейта (1), так и с обобщенным оператором Брейта из работы [18].

Как известно [3], [4], [26], экспоненциальная зависимость одноэлектронных двухцентровых волновых функций от координат приводит к тому, что при больших межъядерных расстояниях R интегрирование по \vec{r}'' или \vec{r}' в выражении (13) оказывается сосредоточенным вблизи ядра V^{Z_b+} . Интегрирование по \vec{r}''' в выражении (13) в основном сосредоточено в окрестности ядра A^{Z_a+} , так что при достаточно больших R в соответствующих интегралах матрицы (13) наиболее существенны две сферические области координат $|\vec{r}' - \vec{R}|$ ($|\vec{r}'' - \vec{R}|$) $\lesssim (m\alpha Z_b)^{-1}$ и $|\vec{r}'''| \lesssim (m\alpha Z_a)^{-1}$, которые физически соответствуют нахождению электронов у разных центров. Для указанных областей электронных координат и следует строить оператор $B_{1l}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''')$, описывающий обмен виртуальными фотонами в соответствующих членах матрицы (13).

После этих предварительных замечаний займемся непосредственно выводом релятивистского оператора взаимодействия двух квазимолекулярных электронов, находящихся на любых расстояниях друг от друга. Исходным объектом для нас является двухэлектронный атом $\text{A}^{(Z_a-2)+}$, на произвольном расстоянии R от которого находится голое ядро V^{Z_b+} . Рассмотрим далее типичную (для процессов с пере-

распределением) ситуацию, когда один из активных электронов атома $A^{(Z_a-2)+}$, скажем, первый электрон, протуннелировал в окрестность “чужого” ядра B^{Z_b+} , а второй остался около “своего” ядра A^{Z_a+} . Если области пространственной локализации электронов около разных ядер (первого – вблизи ядра B^{Z_b+} , а второго – вблизи A^{Z_a+}) достаточно малы (порядка атомных размеров) и достаточно отдалены друг от друга, то при выполнении условия $\Delta r < R < \infty$ относительное расстояние между электронами может быть разложено в ряд по степеням отношения $\Delta r/R$:

$$|\vec{r}'' - \vec{r}'''| = R \left(1 + \frac{\vec{R} \Delta \vec{r}}{R^2} + \frac{M}{R} \right). \quad (15)$$

Здесь $\Delta \vec{r} = \vec{r}_{1b} - \vec{r}_{2a}$, $\Delta r = |\Delta \vec{r}|$, \vec{r}_{1b} (\vec{r}_{2a}) – радиус-вектор 1-го (2-го) электрона относительно ядра B^{Z_b+} (A^{Z_a+}), а $M = M(\Delta \vec{r}, \vec{R})$ – малые поправки, включающие в себя более высокие степени отношения $\Delta r/R$. При этом малый параметр $\Delta r/R$ выделяет конфигурацию, которая физически соответствует нахождению электронов у разных атомов (ядер).

В предыдущих работах [13], [21], [22] при построении разложения фактора запаздывания предполагалось, что единственным малым параметром является величина $\omega_0 r/c \ll 1$ (или же формально $1/c$), где r – расстояние между электронами. Очевидно, что это условие выполнено для не слишком больших расстояний между электронами, например, внутриатомных расстояний в гелиеподобных атомах. Ниже асимптотическое разложение K -фактора (14) строится для случая, когда естественными малыми параметрами являются одновременно $1/c$ и $\Delta r/R$. Такое выделение малых параметров отличается от предельного случая одного (объединенного) гелиеподобного атома ($R = 0$), исследованного Дрейком [22], и в рамках используемой квазимолекулярной модели реализуется, например, когда электроны находятся далеко друг от друга – у разных центров.

Чтобы придать точный смысл K -фактору (14), преобразуем его следующим образом:

$$K(\vec{r}'', \vec{r}'''; \omega_{pn}) = \frac{1 - \vec{\alpha}'' \vec{\alpha}'''}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''} e^{i|\omega_{pn}|R/c} e^{i|\omega_{pn}|(|\vec{r}'' - \vec{r}'''| - R)/c}. \quad (16)$$

Для квазимолекулярных электронов, разведенных к разным ядрам, проведенное преобразование удобно тем, что отделяет в виде множителя (зависящий от R) релятивистский фактор $e^{i|\omega_{pn}|R/c}$ усиления эффектов динамического запаздывания взаимодействия, которые кодируются зависимостью этого фактора от начальной и конечной энергий системы: $\omega_{pn} = E_p - E_n$. Однако основной аргумент в пользу целесообразности такого преобразования состоит в том, что с его помощью задача разложения фактора запаздывания (14) сводится к разложению специализированного (для рассматриваемой квазимолекулярной модели с двумя электронами у разных центров) экспоненциального множителя $e^{i|\omega_{pn}|(|\vec{r}'' - \vec{r}'''| - R)/c}$. Наличие разности $|\vec{r}'' - \vec{r}'''| - R$ в показателе последней экспоненты указывает на то, что такое разложение должно вестись не только по степеням $1/c$, но также и по степеням малого параметра $\Delta r/R$.

Впредь мы будем полагать, что выполняется условие

$$\frac{1}{c} |\omega_{pn}| \frac{\vec{R} \Delta \vec{r}}{R} \ll 1. \quad (17)$$

При этом расстояние R между ядрами может изменяться в пределах $\Delta r \leq R < \infty$ и в нашей задаче имеет динамический смысл, т.е. входит в выражение для спектра энергий.

Приведенный выше анализ показывает, что при выполнении условия (17) показатель экспоненты $e^{i|\omega_{pn}|(|\vec{r}'' - \vec{r}'''| - R)/c}$, фигурирующей в правой части (16), мал по сравнению с единицей. Этот факт позволяет произвести формальное разложение K -фактора (16) в ряд по степеням $1/c$. С точностью до членов порядка c^{-2} включительно имеем разложение

$$K(\vec{r}'', \vec{r}'''; \omega_{pn}) = (1 - \vec{\alpha}'' \vec{\alpha}''') e^{i|\omega_{pn}|R/c} \times \\ \times \left\{ f_0(\vec{r}'', \vec{r}''') + \frac{i}{c} |\omega_{pn}| f_1(\vec{r}'', \vec{r}''') - \frac{1}{2c^2} \omega_{pn}^2 f_2(\vec{r}'', \vec{r}''') \right\}. \quad (18)$$

Приведем также явный вид коэффициентных функций f_0 , f_1 и f_2 , определяющих в конечном итоге зависимость искомого релятивистского оператора $B_{11}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''')$ от пространственного положения электронов:

$$f_0(\vec{r}'', \vec{r}''') = \frac{1}{g_0(\vec{r}'', \vec{r}''')} = \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|}, \\ f_1(\vec{r}'', \vec{r}''') = \frac{g_1(\vec{r}'', \vec{r}''')}{g_0(\vec{r}'', \vec{r}''')} = \frac{|\vec{r}'' - \vec{r}'''| - R}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|}, \quad (19) \\ f_2(\vec{r}'', \vec{r}''') = \frac{g_2(\vec{r}'', \vec{r}''')}{g_0(\vec{r}'', \vec{r}''')} = \frac{(|\vec{r}'' - \vec{r}'''| - R)^2}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|}.$$

Воспользуемся теперь тем, что рассматриваемая задача содержит (наряду с $1/c$) еще один малый параметр – $\Delta r/R$, и разложим в ряд по степеням $\Delta r/R$ входящие в правые части равенств (19) функции g_0 , g_1 и g_2 :

$$g_0(\Delta \vec{r}, \vec{R}) = R \left[1 + \frac{\vec{r} \Delta \vec{r}}{R^2} + \frac{M}{R} \right], \quad (20) \\ g_1(\Delta \vec{r}, \vec{R}) = \frac{\vec{R} \Delta \vec{r}}{R} + M, \quad g_2(\Delta \vec{r}, \vec{R}) = \left[\frac{\vec{R} \Delta \vec{r}}{R} + M \right]^2.$$

Следует отметить, что приведенные формулы (15), (20) имеют в данном случае эвристический характер, так как в них записаны в явном виде лишь ведущие члены асимптотических разложений.

Из вида выражений (15) и (20) формально следует, что параметром разложения (18) является в действительности не $1/c$, а малая безразмерная величина (17). При этом очевидно, что коэффициенты разложения (18) в свою очередь являются степенными рядами по $\Delta r/R$. Фактически это означает, что в случае, если расстояние между электронами сравнимо с расстоянием между ядрами, можно воспользоваться формулами (20) и разложить входящие в выражение (18) функции f_0 , f_1 и f_2 в степенные ряды по $\Delta r/R$. Если не делать такого разложения, то в замкнутой форме можно учесть (в интересующем нас c^{-2} -приближении) взаимодействие квазимолекулярных электронов всех мультипольностей.

Исключим в выражении (18) частоты, используя уравнения Дирака

$$\hat{H}'' \Psi_m(\vec{r}'') = \omega_m \Psi_m(\vec{r}''), \quad \hat{H}''' \Psi_n(\vec{r}''') = \omega_n \Psi_n(\vec{r}'''). \quad (21)$$

Очевидно, что для полного учета эффектов запаздывания во взаимодействии электронов мы должны преобразовать разложение K -фактора (18) таким образом, чтобы оно приняло форму, симметричную по отношению к обоим электронам. Ниже мы осуществим такую симметризацию и одновременно представим искомым релятивистский оператор $B_{1l}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''')$ в виде, удобном для вычислений по теории возмущений.

Для перехода от частот к операторам преобразуем сперва второе слагаемое в правой части (18) к несколько иной эквивалентной форме. Именно, с помощью легко проверяемого соотношения $\omega_n - \omega_p = R_{1l}(\omega_l - \omega_m)$ разобьем его на две группы слагаемых:

$$|\omega_{pn}|f_1(\vec{r}'', \vec{r}''') \equiv \pm \frac{1}{2} [R_{1l}(\omega_l - \omega_m) + (\omega_n - \omega_p)] f_1(\vec{r}'', \vec{r}'''). \quad (22)$$

Здесь $R_{1l} = (\omega_n - \omega_p)/(\omega_l - \omega_m)$, знак “+” соответствует случаю $\omega_p < \omega_n$, а знак “-” – случаю $\omega_p > \omega_n$. Так как при вычислениях матричных элементов (13) величина $K(\vec{r}'', \vec{r}'''; \omega_{pn})$ всегда умножается слева на $\Psi_l^+(\vec{r}'')\Psi_p^+(\vec{r}''')$, а справа – на $\Psi_m(\vec{r}'')\Psi_n(\vec{r}''')$ и интегрируется по \vec{r}'' и \vec{r}''' , то в последнем выражении можно заменить частоты ω_m и ω_n операторами \hat{H}'' и \hat{H}''' , расположенными справа от множителя $f_1(\vec{r}'', \vec{r}''')$, а частоты ω_l и ω_p – операторами \hat{H}'' и \hat{H}''' , расположенными слева от $f_1(\vec{r}'', \vec{r}''')$. После таких преобразований выражение в правой части формулы (22) приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} |\omega_{pn}|f_1(\vec{r}'', \vec{r}''') &\rightarrow \pm \frac{1}{2} \{R_{1l}[\hat{H}'' f_1(\vec{r}'', \vec{r}''') - f_1(\vec{r}'', \vec{r}''')\hat{H}''] + \\ &+ f_1(\vec{r}'', \vec{r}''')\hat{H}''' - \hat{H}''' f_1(\vec{r}'', \vec{r}''')\} = \\ &= \pm \frac{1}{2} \{R_{1l}[\hat{H}'', f_1(\vec{r}'', \vec{r}''')] + [f_1(\vec{r}'', \vec{r}'''), \hat{H}''']\}. \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь и далее квадратные скобки обозначают коммутаторы соответствующих величин.

Принимая во внимание соотношение $\omega_n - \omega_p = R_{1l}(\omega_l - \omega_m)$, преобразуем к симметричному виду третий член в разложении (18):

$$-\omega_{pn}^2 f_2(\vec{r}'', \vec{r}''') = R_{1l}(\omega_l - \omega_m)(\omega_p - \omega_n) f_2(\vec{r}'', \vec{r}'''). \quad (24)$$

Заменим частоты в выражении (24) операторами аналогично тому, как это было сделано в формуле (23). Получаем следующее преобразование:

$$\begin{aligned} -\omega_{pn}^2 f_2(\vec{r}'', \vec{r}''') &\rightarrow R_{1l} \{f_2(\vec{r}'', \vec{r}''')\hat{H}''\hat{H}''' - \hat{H}'' f_2(\vec{r}'', \vec{r}''')\hat{H}''' - \\ &- \hat{H}''' f_2(\vec{r}'', \vec{r}''')\hat{H}'' + \hat{H}''\hat{H}''' f_2(\vec{r}'', \vec{r}''')\} = \\ &= R_{1l} [\hat{H}'', [\hat{H}''', f_2(\vec{r}'', \vec{r}''')]]. \end{aligned} \quad (25)$$

Внося операторные выражения (23) и (25) в правую часть разложения (18), приходим к следующему преобразованию K -фактора:

$$\begin{aligned} K(\vec{r}'', \vec{r}'''; \omega_{pn}) &\rightarrow (1 - \bar{\alpha}''\bar{\alpha}''') e^{i|\omega_{pn}|R/c} \left\{ f_0(\vec{r}'', \vec{r}''') \pm \frac{i}{2c} (R_{1l}[\hat{H}'', f_1(\vec{r}'', \vec{r}''')]) + \right. \\ &+ [f_1(\vec{r}'', \vec{r}'''), \hat{H}'''] + \left. \frac{R_{1l}}{2c^2} [\hat{H}'', [\hat{H}''', f_2(\vec{r}'', \vec{r}''')]] \right\}. \end{aligned} \quad (26)$$

Входящие сюда функции f_0 , f_1 и f_2 по-прежнему даются равенствами (19). Отметим, что найденное представление (26) для K -фактора обеспечивает равноправность описания пары взаимодействующих частиц.

Таким образом, в нашем рассмотрении K -фактор (14) представлен двойным разложением (18), (20) по степеням $1/c$ и $\Delta r/R$. При этом в разложении по $1/c$ мы ограничились первыми тремя членами, а в разложении по малому параметру $\Delta r/R$ никаких ограничений нет, так как функция M содержит все высшие поправочные члены. По этой причине все последующее рассмотрение учитывает взаимодействие двух квазимолекулярных электронов произвольной мультипольности.

Движение отдельных электронов в двухцентровой системе $A^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+}$ описывается дираковским одноэлектронным гамильтонианом для задачи двух фиксированных кулоновских центров, расположенных на расстоянии R друг от друга:

$$\begin{aligned}\hat{H}'' &= c\bar{\alpha}''\hat{p}'' + \beta''mc^2 - \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}'' - \vec{R}_a|} - \frac{Z_b e^2}{|\vec{r}'' - \vec{R}_b|}, \\ \hat{H}''' &= c\bar{\alpha}'''\hat{p}''' + \beta'''mc^2 - \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}''' - \vec{R}_a|} - \frac{Z_b e^2}{|\vec{r}''' - \vec{R}_b|}.\end{aligned}\quad (27)$$

Мы ввели сюда явно $\hbar \neq 1$, $Z_a e$ и $Z_b e$ – заряды точечных ядер, а через $\hat{p}'' = -i\hbar\vec{\nabla}''$ и $\hat{p}''' = -i\hbar\vec{\nabla}'''$ обозначили операторы импульса электронов. Все радиус-векторы в выражениях (27) отсчитываются от начала лабораторной системы координат, причем \vec{R}_a и \vec{R}_b – радиус-векторы ядер A^{Z_a+} и B^{Z_b+} соответственно, а межъядерное расстояние $R = |\vec{R}_b - \vec{R}_a|$.

Имея в виду проделанные вычисления, легко видеть, что результат (26) может быть очевидным образом обобщен на тот случай, когда в операторы Гамильтона (27) включаются дополнительные члены, определяющие, например, неточность и спин ядра, экранировку поля ядра электронной оболочкой атомного остова и т.д. Следует, однако, помнить, что за исключением предельных случаев (например, больших межъядерных расстояний [26]) задача вычисления собственных значений (21) для такого гамильтониана не может быть решена в явном виде.

Вычислим теперь коммутаторы, входящие в правую часть выражения (26). Заметим прежде всего, что не коммутирующим с $f_1(\vec{r}'', \vec{r}''')$ и $f_2(\vec{r}'', \vec{r}''')$ является только один член в \hat{H}'' (\hat{H}'''), а именно $c\bar{\alpha}''\hat{p}''$ ($c\bar{\alpha}'''\hat{p}'''$). По этой причине в выражениях (27) для операторов \hat{H}'' , \hat{H}''' при их подстановке под знак коммутаторов в разложении (26) можно сразу отбрасывать слагаемые, не содержащие матрицы $\bar{\alpha}''$, $\bar{\alpha}'''$:

$$\begin{aligned}[\hat{H}'', f_1] &= c[\bar{\alpha}''\hat{p}'', f_1], & [f_1, \hat{H}'''] &= c[f_1, \bar{\alpha}'''\hat{p}'''], \\ [\hat{H}'', [\hat{H}''', f_2]] &= c^2[\bar{\alpha}''\hat{p}'', [\bar{\alpha}'''\hat{p}''', f_2]].\end{aligned}\quad (28)$$

Вычисляя коммутаторы (28) с помощью легко проверяемых формул $[\bar{\alpha}''\hat{p}'', f_{1,2}] = \bar{\alpha}''\hat{p}''f_{1,2}$, $[\bar{\alpha}'''\hat{p}''', f_{1,2}] = \bar{\alpha}'''\hat{p}'''f_{1,2}$, найдем, что вклады второго и третьего слагаемых в разложении (26) определяются следующими операторными выражениями:

$$\pm \frac{i}{2c} (R_{11}[\hat{H}'', f_1] + [f_1, \hat{H}''']) = \pm \hbar R \frac{R_{11}\bar{\alpha}''\vec{n} + \bar{\alpha}'''\vec{n}}{2|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^2}, \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2c^2} R_{1l} [\widehat{H}'', [\widehat{H}''', f_2]] = & -\frac{\hbar^2}{2} R_{1l} \left[(\vec{\alpha}'' \vec{\nabla}'') (\vec{\alpha}''' \vec{\nabla}''') |\vec{r}'' - \vec{r}'''| + \right. \\ & \left. + R^2 (\vec{\alpha}'' \vec{\nabla}'') (\vec{\alpha}''' \vec{\nabla}''') \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|} \right], \end{aligned} \quad (30)$$

где $\vec{n} = (\vec{r}'' - \vec{r}''')/|\vec{r}'' - \vec{r}'''|$. Таким образом, оператор, описывающий (в $U_{mn,pr}^{(3)}$ -матрице (13)) взаимодействие двух электронов через поле виртуальных фотонов, примет следующий вид:

$$\begin{aligned} B_{1l}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''') = e^2 e^{i|\omega_{pn}|R/c} \left\{ \frac{1 - \vec{\alpha}'' \vec{\alpha}'''}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''} \pm R \frac{R_{1l} \vec{\alpha}'' \vec{n} + \vec{\alpha}''' \vec{n}}{2|\vec{r}'' - \vec{r}'''} + \right. \\ \left. + \frac{R_{1l}}{2} \left(\frac{\vec{\alpha}'' \vec{\alpha}''' - (\vec{\alpha}'' \vec{n})(\vec{\alpha}''' \vec{n})}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''} - R^2 \frac{\vec{\alpha}'' \vec{\alpha}''' - 3(\vec{\alpha}'' \vec{n})(\vec{\alpha}''' \vec{n})}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}^3 \right) \right\}. \end{aligned} \quad (31)$$

Здесь знак “+” перед членом, содержащим множитель R , соответствует случаю $\omega_p < \omega_n$, а знак “−” – случаю $\omega_p > \omega_n$. Первое слагаемое в формуле (31) представляет собой энергию мгновенного (кулоновского) взаимодействия электронов, а остальные учитывают поправки, обусловленные запаздыванием релятивистского взаимодействия и наличием электронных спинов.

Аналогичным образом рассмотрим обмен виртуальными фотонами во втором члене матрицы (13) (вторая диаграмма на рисунке). После необходимых преобразований соответствующего фактора запаздывания получим оператор $B_{2l}(\vec{r}', \vec{r}''')$, имеющий вид, аналогичный выражению (31), но с заменой коэффициента R_{1l} на $R_{2l} = (\omega_n - \omega_p)/(\omega_r - \omega_l)$.

В частном случае резонансного обмена фотонами $R_{1l} = 1$, и оператор (31) переходит в обобщенный оператор Брейта [15] для взаимодействия двух квазимолекулярных электронов без излучения или поглощения реальных фотонов. Условие $R_{1l} = 1$ означает, что переход системы двух частиц в промежуточное состояние должен совершаться в соответствии с законом сохранения энергии: $E_n - E_p = E_l - E_m$. При $R_{1l} = 1$ и $R \rightarrow 0$ (предел объединенного атома) оператор (31), как и должно быть, переходит в известный оператор Брейта (1) для взаимодействия двух атомных электронов в гелиеподобных атомах. Тем самым оператор (31) можно рассматривать как естественное обобщение оператора Брейта [13], [21] на область произвольно больших межэлектронных расстояний, где влияние эффекта динамического запаздывания на спиновые взаимодействия электронов усиливается. Нетривиальным моментом такого обобщения является наличие в выражении (31) для $B_{1l}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''')$ дополнительных (по сравнению с выражением (1)) запаздывающих членов, зависящих от размерного параметра R , а также от спиновых операторов электронов. Заметим далее, что этот дополнительный вклад в $B_{1l}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''')$ носит принципиально релятивистский характер и появляется за счет дополнительного запаздывания релятивистского взаимодействия двух квазимолекулярных электронов, находящихся на больших расстояниях друг от друга по сравнению с $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$.

В соответствии с уточнением оператора Брейта, сделанным в настоящей работе, выражение (31) уместно было бы назвать обобщенным радиационным оператором Брейта дальнего действия типа (чтобы подчеркнуть возможность его использования при решении широкого круга двухэлектронных задач физики радиационных атомно-молекулярных столкновений [2], [6], [8]–[12], теории квазимолекулярной

оже-спектроскопии [7], а также ряда важных проблем нелинейной и квантовой оптики [15]–[19], [22]).

Обратим внимание также на то, что полученное выражение (31) для оператора $B_{1l}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''')$ оказывается симметричным по отношению к обоим электронам. Это явилось результатом надлежащей симметризации всех удержанных членов в разложении K -фактора (18) по отношению к обоим электронам. Заметим попутно, что симметричное представление для релятивистского оператора взаимодействия двух квазимолекулярных электронов было первоначально получено в работе [15] на основе последовательного рассмотрения эффектов второго порядка КЭД, включающих в себя виртуальный обмен фотонами всех поляризаций.

В цикле работ [16]–[19], положивших фактически начало современному этапу исследования проблемы двух электронов, в рамках эффектов третьего порядка КЭД был получен следующий результат для релятивистского оператора взаимодействия двух атомных электронов на произвольном расстоянии друг от друга:

$$\begin{aligned} \tilde{B}_{1l}(\vec{r}'', \vec{r}''') = e^2 e^{i|\omega_{pn}|R/c} & \left\{ \frac{1 - \vec{\alpha}'' \vec{\alpha}'''}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}| + R \frac{\vec{\alpha}'' \vec{n}}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}|^2} + \right. \\ & \left. + \frac{R_{1l}}{2} \left(\frac{\vec{\alpha}'' \vec{\alpha}'''}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}|} - R^2 \frac{\vec{\alpha}'' \vec{\alpha}'''}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}|^3} - 3(\vec{\alpha}'' \vec{n})(\vec{\alpha}''' \vec{n}) \right) \right\}. \quad (32) \end{aligned}$$

Существенным недостатком этого оператора является отсутствие симметрии в описании пары взаимодействующих частиц. Это следует из структуры второго слагаемого в выражении (32), пропорционального R .

Важное замечание, которое следует из сравнения формул (31) и (32), состоит в том, что последовательное проведение процедуры симметризации двух последних членов в разложении фактора запаздывания (18) приводит к тому, что в окончательном выражении (31) для оператора $B_{1l}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''')$ наряду с членами, которые отражены в представлении (32), появляется также новое слагаемое $\pm R_{1l} R \vec{\alpha}'' \vec{n} / (2|\vec{r}'' - \vec{r}'''}|^2)$, которое обязано своим происхождением дополнительному запаздыванию во взаимодействии электронов, находящихся на произвольно больших расстояниях друг от друга. Поэтому при проведении вычислений, основанных на использовании оператора (32) из работ [16]–[19], можно ожидать появления ошибочных результатов.

4. ПЕРЕХОД К ДВУХКОМПОНЕНТНЫМ СПИНОРАМ ПАУЛИ

4.1. Обобщенный двухчастичный оператор Брейта–Паули. Осуществим переход в $U_{mn,pr}^{(3)}$ -матрице (13) к приближенным двухкомпонентным волновым функциям $\Phi_m(\vec{r}'')$, $\Phi_l(\vec{r}'')$ и $\Phi_n(\vec{r}''')$, $\Phi_p(\vec{r}''')$ с помощью следующих преобразований [21]:

$$\begin{aligned} \Psi_{m,l}(\vec{r}'') &= \begin{pmatrix} \varphi_{m,l}(\vec{r}'') \\ \frac{\vec{\sigma}'' \hat{p}''}{2mc} \varphi_{m,l}(\vec{r}'') \end{pmatrix}, & \varphi_{m,l}(\vec{r}'') &= \left(1 - \frac{\hat{p}''^2}{8m^2 c^2} \right) \Phi_{m,l}(\vec{r}''), \\ \Psi_{n,p}(\vec{r}''') &= \begin{pmatrix} \varphi_{n,p}(\vec{r}''') \\ \frac{\vec{\sigma}''' \hat{p}'''}{2mc} \varphi_{n,p}(\vec{r}''') \end{pmatrix}, & \varphi_{n,p}(\vec{r}''') &= \left(1 - \frac{\hat{p}'''^2}{8m^2 c^2} \right) \Phi_{n,p}(\vec{r}'''). \end{aligned} \quad (33)$$

Здесь двухрядные спиновые матрицы Паули $\vec{\sigma}''$, $\vec{\sigma}'''$ и операторы \hat{p}'' , \hat{p}''' действуют соответственно на те переменные, от которых зависят волновые функции $\Phi_{m,l}(\vec{r}'')$ и $\Phi_{n,p}(\vec{r}''')$. Формулы (33) демонстрируют удобство реализации приближения Паули при рассмотрении нерелятивистского предела четырехкомпонентных спиноров $\Psi_{m,l}$ и $\Psi_{n,p}$: в этом пределе $c \rightarrow \infty$, и спиноры (33) становятся эффективно двухкомпонентными.

Преобразуем с помощью функций (33) матричный элемент

$$\langle lp|B_{1l}^{(\pm)}|mn\rangle = \langle \Psi_l^*(\vec{r}'')\Psi_p^*(\vec{r}''')|B_{1l}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''')|\Psi_m(\vec{r}'')\Psi_n(\vec{r}''')\rangle \quad (34)$$

таким образом, чтобы он принял следующий вид:

$$\langle \Phi_{lp}^*|V_{\text{ВР}}^{(\pm)}|\Phi_{mn}\rangle = \langle \Phi_l^*(\vec{r}'')\Phi_p^*(\vec{r}''')|V_{\text{ВР}}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''')|\Phi_m(\vec{r}'')\Phi_n(\vec{r}''')\rangle, \quad (35)$$

где $V_{\text{ВР}}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''')$ можно рассматривать как оператор энергии взаимодействия двух квазимолекулярных электронов на произвольном расстоянии друг от друга. Волновые функции $\Phi_{mn} = \Phi_m(\vec{r}'')\Phi_n(\vec{r}''')$ и $\Phi_{lp} = \Phi_l(\vec{r}'')\Phi_p(\vec{r}''')$ в формуле (35) являются несимметризованными произведениями двухкомпонентных нормированных волновых функций (33) отдельных электронов в начальном и конечном состояниях соответственно. Электронные координаты в функциях $\Psi_{n,p}(\vec{r}''')$ и $\Psi_{m,l}(\vec{r}'')$ отсчитываются от ядер A^{Z_a+} и B^{Z_b+} соответственно.

Остановимся сначала на задаче приведения к виду (35) матричного элемента (34) оператора кулоновского взаимодействия электронов $e^2/|\vec{r}'' - \vec{r}'''|$. После подстановки функций (33) в (34) и необходимых преобразований получим с точностью до величин порядка $O(1/c^2)$ следующее выражение:

$$\begin{aligned} e^2 e^{i|\omega_{pn}|R/c} \left\langle \Phi_{lp}^* \left| \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''} \right| \Phi_{mn} \right\rangle &= e^2 e^{i|\omega_{pn}|R/c} \times \\ &\times \int \left\{ \Phi_l^*(\vec{r}'')\Phi_p^*(\vec{r}''')\Phi_m(\vec{r}'')\Phi_n(\vec{r}''') - \right. \\ &- \frac{1}{8m^2c^2} \Phi_l^*(\vec{r}'')\Phi_p^*(\vec{r}''')\Phi_m(\vec{r}'')[\hat{p}'''^2\Phi_n(\vec{r}''')] - \\ &- \frac{1}{8m^2c^2} \Phi_l^*(\vec{r}'')\Phi_p^*(\vec{r}''')[\hat{p}''^2\Phi_m(\vec{r}'')]\Phi_n(\vec{r}''') - \\ &- \frac{1}{8m^2c^2} \Phi_l^*(\vec{r}'')[\hat{p}'''^2\Phi_p(\vec{r}''')]^*\Phi_m(\vec{r}'')\Phi_n(\vec{r}''') - \\ &- \frac{1}{8m^2c^2} [\hat{p}''^2\Phi_l(\vec{r}'')]^*\Phi_p^*(\vec{r}''')\Phi_m(\vec{r}'')\Phi_n(\vec{r}''') + \\ &+ \frac{1}{4m^2c^2} [\vec{\sigma}''\hat{p}''\Phi_l(\vec{r}'')]^*[\vec{\sigma}''\hat{p}''\Phi_m(\vec{r}'')]\Phi_p^*(\vec{r}''')\Phi_n(\vec{r}''') + \\ &+ \left. \frac{1}{4m^2c^2} \Phi_l^*(\vec{r}'')\Phi_m(\vec{r}'')[\vec{\sigma}''' \hat{p}''' \Phi_p(\vec{r}''')]^*[\vec{\sigma}''' \hat{p}''' \Phi_n(\vec{r}''')] \right\} \frac{d\vec{r}'' d\vec{r}'''}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''} \quad (36) \end{aligned}$$

Выражение (36) можно преобразовать к виду

$$\langle \Phi_{lp}^*|V_1|\Phi_{mn}\rangle = \int \Phi_l^*(\vec{r}'')\Phi_p^*(\vec{r}''')V_1\Phi_m(\vec{r}'')\Phi_n(\vec{r}''') d\vec{r}'' d\vec{r}'''. \quad (37)$$

Для этого необходимо прежде всего выполнить интегрирование по частям. Учтем, что для рассматриваемой квазимолекулярной модели с двумя электронами у разных

центров высшие степени величины $1/|\vec{r}'' - \vec{r}'''|$ не обращаются в бесконечность при изменении межъядерного расстояния R в интервале $\Delta r < R < \infty$. Имеется, однако, ситуация, когда высшие степени величины $1/|\vec{r}'' - \vec{r}'''|$ приводят к нетривиальным δ -образным вкладам в оператор энергии взаимодействия двух электронов. Это, очевидно, имеет место в пределе объединенного атома, т.е. при $R \rightarrow 0$. В самом деле, по мере уменьшения R поле, в котором движутся электроны, все более напоминает поле в объединенном гелиеподобном атоме с суммарным зарядом ядер $Z = Z_a + Z_b$. Фактически это означает, что на промежутке $0 \leq R < \Delta r$, где перекрывание волновых функций с различных центров существенно, электроны воспринимают оба ядра как единый кулоновский центр. В этом промежутке физически оправдана замена точных квазимолекулярных волновых функций на более простые волновые функции объединенного атома. В данном случае все электронные координаты должны отсчитываться от одной точки, в которой из соображений удобства и расположим начало системы координат. Так как подынтегральное выражение в формуле (36) содержит высшие степени величины $1/|\vec{r}'' - \vec{r}'''|$, то предварительно следует выделить указанную точку ($\vec{r}'' = \vec{r}'''$), т.е. начало координат. Интеграл по сфере вокруг начала координат дает при $\vec{r}'' \rightarrow \vec{r}'''$ конечную величину. Так как последняя зависит лишь от значений подынтегрального выражения при $\vec{r}'' = \vec{r}'''$, то она также может быть представлена в виде объемного интеграла от выражения, содержащего трехмерную дельта-функцию Дирака $\delta(\vec{r}'' - \vec{r}''')$.

На более формальном уровне встречающиеся здесь δ -образные слагаемые обычно возникают при выполнении интегрирования по частям, а точнее “перебрасывании” действия операторов $\hat{p}'' = -i\vec{\nabla}''$ и $\hat{p}''' = -i\vec{\nabla}'''$ с функций $\Phi_i(\vec{r}'')$ и $\Phi_p(\vec{r}''')$ на величину $1/|\vec{r}'' - \vec{r}'''|$. Получаемые таким образом сингулярные выражения в операторной форме выглядят так:

$$\hat{p}''^2 \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}| = \hat{p}'''^2 \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}| = -\hat{p}'' \hat{p}''' \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}| = 4\pi\delta(\vec{r}'' - \vec{r}'''). \quad (38)$$

Далее, появляющиеся в процессе описанных выше преобразований произведения $\vec{\sigma}$ -матриц Паули расписываем с помощью известных матричных соотношений [21]

$$(\vec{\sigma}\vec{a})(\vec{\sigma}\vec{b}) = \vec{a}\vec{b} + i\vec{\sigma}[\vec{a} \times \vec{b}], \quad (39)$$

$$(\vec{\sigma}\vec{a})\vec{\sigma} = \vec{a} + i[\vec{\sigma} \times \vec{a}], \quad \vec{\sigma}(\vec{\sigma}\vec{a}) = \vec{a} + i[\vec{a} \times \vec{\sigma}], \quad (40)$$

где \vec{a} и \vec{b} – произвольные векторы.

Указанные преобразования позволяют записать выражение (36) в виде (37), где искомый оператор V_1 задается равенством

$$V_1 = e^2 e^{i|\omega_{pn}|R/c} \left\{ \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}| + \frac{1}{4m^2 c^2} \frac{\vec{\sigma}'''[\vec{n} \times \hat{p}'''] - \vec{\sigma}''[\vec{n} \times \hat{p}'']}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}|^2} - \frac{\pi}{m^2 c^2} \delta(\vec{r}'' - \vec{r}''') \right\}. \quad (41)$$

В пределе объединенного атома ($R \rightarrow 0$) первое слагаемое

$$V_{1C} = e^2 e^{i|\omega_{pn}|R/c} \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}| \quad (42)$$

в правой части (41) переходит в обычное кулоновское взаимодействие электронов $V_C(|\vec{r}'' - \vec{r}''')| = e^2/|\vec{r}'' - \vec{r}''')|$. Вполне естественно тогда, что оператор V_{1C} (42) есть

аналог кулоновского взаимодействия электронов на произвольном расстоянии друг от друга, но в отличие от последнего (т.е. $V_C(|\vec{r}'' - \vec{r}'''|)$) зависит явно от начальной и конечной энергий системы: $|\omega_{pn}| = |E_p - E_n|$. Это отражает в первую очередь чисто релятивистские эффекты запаздывания взаимодействия заряженных частиц на произвольных, в том числе сколь угодно больших, расстояниях друг от друга.

Ниже мы вернемся к детальной трактовке остальных членов оператора V_1 (41). Здесь отметим лишь ключевое свойство оператора V_{1C} (42), а именно его периодическую зависимость от межъядерного расстояния R .

Преобразуем с помощью волновых функций (33) матричный элемент (34) от остальных членов оператора B_{1l} (31). Пользуясь случаем, подчеркнем, что для преобразования запаздывающих (содержащих $\vec{\alpha}$ -матрицы) членов в выражении (31) достаточно просто заменить $\varphi_{m,l}(\vec{r}'')$ и $\varphi_{n,p}(\vec{r}''')$ на $\Phi_{m,l}(\vec{r}'')$ и $\Phi_{n,p}(\vec{r}''')$, так как они уже содержат множитель $1/c^2$.

Прделаем преобразования, аналогичные тем, которые мы провели при получении явного выражения (41) для оператора V_1 . При этом, поскольку подынтегральное выражение имеет в пределе $R \rightarrow 0$ сильную сингулярность в начале координат, выкладки для атомной ($0 \leq R < \Delta r$) и квазимолекулярной ($\Delta r < R < \infty$) областей несколько отличаются.

На больших межъядерных расстояниях ($\Delta r < R < \infty$) области конфигурационного пространства, отвечающие нахождению электронов у разных центров, можно считать неперекрывающимися. Фактически это означает, что в отличие от случая одного гелиеподобного атома ($R \rightarrow 0$), рассмотренного в книге [21], высшие степени величин

$$(\vec{a}\vec{n})(\vec{b}\vec{n}) \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|}, \quad R(\vec{a}\vec{n}) \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^2}, \quad R^2(\vec{a}\vec{n})(\vec{b}\vec{n}) \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^3}, \quad (43)$$

где \vec{a} и \vec{b} – произвольные векторы, не обращаются в бесконечность при изменении R в квазимолекулярной области $\Delta r < R < \infty$. В этой области уже в самом грубом приближении нужно принимать во внимание различие в положении ядер (в отличие от интервала $0 \leq R < \Delta r$) и необходимо учитывать взаимодействие электронов с неподвижными ядрами одновременно.

В процессе описанных выше преобразований мы неоднократно встречаемся с операторными выражениями вида

$$(\hat{p}''\vec{a})(\hat{p}'''\vec{b}) \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|} = -\frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^3} \left\{ \vec{a}\vec{b} - \frac{3\vec{a}(\vec{r}'' - \vec{r}''')\vec{b}(\vec{r}'' - \vec{r}''')}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^2} \right\}, \quad (44)$$

содержащими постоянные векторы \vec{a} , \vec{b} . Последняя формула справедлива, однако, лишь в том случае, когда волновые функции в обкладках матричных элементов (34) и (35) не являются сферически-симметричными. Для сферически-симметричных функций матричный элемент оператора в правой части (44) обращается в нуль. В этом можно убедиться непосредственно элементарным интегрированием по углам.

Перейдем теперь к исследованию особенностей высших степеней величин (43) и (44) при устремлении R к нулю. Получающиеся при этом предельные выражения оказываются несобственными и могут обладать δ -образными особенностями в начале координат.

Последовательное математически строгое описание указанных сингулярностей может быть проведено лишь с привлечением аппарата теории обобщенных функций [27]. Можно, однако, установить структуру основных сингулярностей, пользуясь наводящими соображениями, которые основаны на систематическом использовании свойств симметрии рассматриваемой системы. Так, например, в сферически-симметричном случае, который может реализоваться только в пределе объединенного атома ($R \rightarrow 0$), под знаком интеграла можно произвести замену ($x = x'' - x'''$, $y = y'' - y'''$, $z = z'' - z'''$)

$$(\vec{\nabla}''\vec{a})(\vec{\nabla}'''\vec{b})\frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|} = \left(a_x b_x \frac{\partial^2}{\partial x^2} + a_y b_y \frac{\partial^2}{\partial y^2} + a_z b_z \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|}. \quad (45)$$

Действительно, из соображений симметрии следует, что члены, содержащие перекрестные производные типа $\partial^2/\partial x\partial y$, исчезают при интегрировании по угловым переменным. Также в силу сферической симметрии все три члена в правой части выражения (45) дают одинаковый вклад. Поэтому

$$(\vec{\nabla}''\vec{a})(\vec{\nabla}'''\vec{b})\frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|} = \frac{1}{3}\vec{a}\vec{b}\Delta\frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|} = -\frac{4\pi}{3}\vec{a}\vec{b}\delta(\vec{r}'' - \vec{r}'''). \quad (46)$$

Полученные выражения (44) и (46) могут быть объединены в одну формулу

$$\begin{aligned} (\hat{p}''\vec{a})(\hat{p}'''\vec{b})\frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|} = & -\frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^3} \left\{ \vec{a}\vec{b} - \frac{3\vec{a}(\vec{r}'' - \vec{r}''')\vec{b}(\vec{r}'' - \vec{r}''')}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^2} \right\} + \\ & + \frac{4\pi}{3}\vec{a}\vec{b}\delta(\vec{r}'' - \vec{r}'''), \end{aligned} \quad (47)$$

которая справедлива для произвольного случая.

Структуру остальных сингулярностей, возникающих в результате указанных выше преобразований, можно установить повторением рассуждений, которые привели нас к представлению (47), и последующим приведением подобных членов. Определенная тонкость здесь связана с тем, что все высшие степени величин (43), которые содержат в коэффициентах R (или R^2), дадут нулевые вклады в пределе $R \rightarrow 0$ за счет множителя R (или R^2). Разумеется, нетривиальные δ -образные сингулярности возникнут при $R \rightarrow 0$ лишь от тех высших степеней величин (43), которые не содержат в качестве множителя R или R^2 .

Собирая вместе выражения, происходящие как от кулоновского, так и от запаздывающих членов в формуле (31), выпишем сразу окончательный результат для оператора энергии взаимодействия двух квазимолекулярных электронов с точностью до членов $\sim 1/c^2$ включительно:

$$V_{\text{BP}}^{(\pm)} = V_{\text{IC}} + \tilde{V}_{\text{BP}}^{(\pm)} = V_{\text{IC}} + V_{\text{D}} + V_{\text{LL}}^{(\pm)} + V_{\text{SS}} + V_{\text{SL}}. \quad (48)$$

Здесь приняты следующие обозначения:

$$V_{\text{D}} = -\pi \left(\frac{e\hbar}{mc} \right)^2 e^{i|\omega_{pn}|R/c} \delta(\vec{r}'' - \vec{r}'''), \quad (49)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{LL}}^{(\pm)} = & -\frac{e^2}{2m^2c^2} e^{i|\omega_{pn}|R/c} \left\{ \left(1 - \frac{1}{2}R_{1l} \right) \frac{\hat{p}''\hat{p}'''}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|} + \frac{1}{2}R_{1l} \frac{\vec{n}(\vec{n}\hat{p}'')\hat{p}'''}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|} + \right. \\ & + \frac{1}{2}R_{1l} \frac{R^2}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^3} [\hat{p}''\hat{p}'' - 3\vec{n}(\vec{n}\hat{p}'')\hat{p}'''] \left. \right\} \pm \\ & \pm \frac{e^2}{2mc} e^{i|\omega_{pn}|R/c} \frac{R}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^2} [R_{1l}\vec{n}\hat{p}'' + \vec{n}\hat{p}'''], \end{aligned} \quad (50)$$

$$V_{SS} = \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 e^{i|\omega_{pn}|R/c} \left\{ \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^3} [\vec{\sigma}'' \vec{\sigma}''' - 3(\vec{\sigma}'' \vec{n})(\vec{\sigma}''' \vec{n})] + \right. \\ \left. + \frac{R_{1l} R^2}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^5} [15(\vec{\sigma}'' \vec{n})(\vec{\sigma}''' \vec{n}) - 9\vec{\sigma}'' \vec{\sigma}'''] - \frac{8\pi}{3} \vec{\sigma}'' \vec{\sigma}''' \delta(\vec{r}'' - \vec{r}''') \right\}, \quad (51)$$

$$V_{SL} = \frac{e^2 \hbar}{4m^2 c^2} e^{i|\omega_{pn}|R/c} \left\{ \frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^2} [-(\vec{\sigma}'' + 2\vec{\sigma}''') [\vec{n} \times \hat{p}'']] + \right. \\ \left. + (\vec{\sigma}''' + 2\vec{\sigma}'') [\vec{n} \times \hat{p}'''] \right\} + \frac{3R_{1l} R^2}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^4} [\vec{\sigma}'' [\vec{n} \times \hat{p}''] - \vec{\sigma}''' [\vec{n} \times \hat{p}''']]. \quad (52)$$

Все члены оператора $V_{BP}^{(\pm)}$ (48) имеют ясную физическую интерпретацию и описывают хорошо известные физические эффекты, возникающие в системе двух взаимодействующих квазимолекулярных электронов. Так, операторы V_D (49) и $V_{LL}^{(\pm)}$ (50) имеют чисто орбитальное происхождение, причем из δ -образной структуры оператора V_D (49) хорошо виден его физический смысл: в пределе $R \rightarrow 0$ он переходит в двухчастичную сингулярную часть $-\pi(e\hbar/mc)^2 \delta(\vec{r}'' - \vec{r}''')$ известного дарвиновского (контактного) взаимодействия электронов с ядрами и друг с другом [13], [21]. Из δ -образной структуры (49) оператора V_D следует также, что его имеет смысл учитывать только в атомной области $0 \leq R < \Delta r$.

Обсудим физический смысл оператора $V_{LL}^{(\pm)}$ (50). При $R \rightarrow 0$ и $R_{1l} = 1$ он превращается в обычный оператор запаздывающего взаимодействия двух электронов в объединенном гелиеподобном атоме [21]. Поэтому оператор $V_{LL}^{(\pm)}$ (50) естественно считать оператором запаздывающего взаимодействия двух квазимолекулярных электронов на произвольном расстоянии друг от друга.

При $R_{1l} = 1$ (резонансное взаимодействие электронов) совершенно эквивалентный результат для оператора $V_{LL}^{(\pm)}$ может быть получен из классической функции Гамильтона системы взаимодействующих движущихся зарядов во внешнем электромагнитном поле [28], если в ней произвести замену классических импульсов частиц на соответствующие квантово-механические операторы импульсов [16]. Отмеченное согласие между классической и квантовой теориями является тем фундаментом, на котором может быть построена более совершенная релятивистская квантово-механическая теория ион-атомных взаимодействий.

Приведем также выражение для оператора запаздывающего взаимодействия двух квазимолекулярных электронов, полученное в работах [16]–[19]. В наших обозначениях оно выглядит следующим образом:

$$V_{LL} = - \frac{e^2}{2m^2 c^2} e^{i|\omega_{pn}|R/c} \left\{ \left(1 - \frac{1}{2} R_{1l} \right) \frac{\hat{p}'' \hat{p}'''}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}|} + \frac{1}{2} R_{1l} \frac{\vec{n}(\vec{n} \hat{p}'') \hat{p}'''}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}|} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} R_{1l} \frac{R^2}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}|^3} [\hat{p}'' \hat{p}'''] - 3\vec{n}(\vec{n} \hat{p}'') \hat{p}'''] \right\} + \frac{e^2}{mc} e^{i|\omega_{pn}|R/c} \frac{R}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''}|^2} \vec{n} \hat{p}'''. \quad (53)$$

Однако это выражение не обладает свойством симметричности по отношению к взаимодействующим частицам и не может поэтому применяться в последовательной релятивистской квантовой теории. Как и следовало ожидать, универсальным и симметричным в описании обеих частиц является построенный в настоящей работе оператор $V_{LL}^{(\pm)}$ (50); это явствует непосредственно из его структуры.

Сравнение формул (50) и (53) показывает, что оператор $V_{LL}^{(\pm)}$ отличается от оператора V_{LL} не только наличием дополнительного множителя $\pm R_{1l}/2$ в последнем члене выражения (50), но также и добавочным запаздывающим членом

$$\pm \frac{e^2}{2mc} e^{i|\omega_{pn}|R/c} \frac{R}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^2} \vec{n} \hat{p}'''' ,$$

пропорциональным R . Выражение (50) дает, таким образом, более полное описание эффектов запаздывания во взаимодействии электронов, нежели выражение (53), найденное в работах [16]–[19].

Перейдем к обсуждению физического смысла оператора V_{SS} (51). Заметим прежде всего, что в пределе $R \rightarrow 0$ он переходит в обычный оператор спин-спинового взаимодействия электронов в гелиеподобном атоме [21]. Поэтому оператор V_{SS} (51) является естественным обобщением оператора спин-спинового взаимодействия на случай двух квазимолекулярных электронов, находящихся на произвольном расстоянии друг от друга.

Стоит подчеркнуть, что выражение (51) согласуется с соответствующим результатом работ [16]–[19] лишь в квазимолекулярной области $\Delta r < R < \infty$. Заметим, однако, что в этих работах особенности подынтегрального выражения (34) в атомной области $0 \leq R < \Delta r$ не исследовались. Как известно [21], [29], сингулярная часть оператора V_{SS} (51) является проявлением так называемого спин-контактного взаимодействия между электронами (взаимодействие Ферми) и связана с δ -образной особенностью выражения (47) в начале координат. Как и в случае оператора V_D (49), входящий в формулу (51) δ -функционный член ($\sim \vec{\sigma}'' \vec{\sigma}''' \delta(\vec{r}'' - \vec{r}''')$) дает нетривиальный вклад в матричный элемент (35) только при $R \rightarrow 0$, а в остальных случаях, когда перекрыванием волновых функций с различных центров можно пренебречь, этот член исчезает при всех $\Delta r \leq R < \infty$.

Выясним, наконец, физический смысл оператора V_{SL} (52). В пределе $R \rightarrow 0$ он переходит в соответствующий спин-орбитальный член в операторе Брейта–Паули [21], [29], описывающий взаимодействие между спиновым и орбитальным магнитными моментами электронов в гелиеподобном атоме. Таким образом, последний член V_{SL} в выражении (48) есть не что иное, как оператор спин-орбитального запаздывания двух квазимолекулярных электронов на произвольном расстоянии друг от друга.

Обратим внимание также на то, что второй член $-3R^2 \vec{\sigma}''' [\vec{n} \times \hat{p}''''] / |\vec{r}'' - \vec{r}'''|^4$, заключенный в последние квадратные скобки в выражении (52), был потерян в работах [17], [18] (отсутствует он и в обзоре [19] – см. формулу (3.8)). Как видно из выражения (52), оператор V_{SL} является симметричным по отношению к обоим электронам и, таким образом, более полно, чем соответствующий оператор из работ [18], [19], учитывает спин-орбитальное запаздывание двух квазимолекулярных электронов.

По поводу полученного выражения для обобщенного оператора Брейта–Паули $V_{BP}^{(\pm)}$ необходимо сделать еще следующее замечание. Хотя нас интересует главным образом квазимолекулярная область ($\Delta r < R < \infty$), формулы (48)–(52) записаны в виде, справедливом во всем интервале изменения R ($0 \leq R < \infty$). При устремлении R к нулю оператор $V_{BP}^{(\pm)}$ (48) переходит в соответствующую двухчастичную часть известного оператора Брейта–Паули в координатном пространстве [21], [29].

При этом оказывается, что в предельном выражении вне зависимости от малости константы взаимодействия становятся “рабочими” члены с δ -функциями. Роль этих δ -образных слагаемых в обобщенном операторе Брейта–Паули (48)–(52) сводится, таким образом, к обеспечению математической корректности предельного перехода к случаю одного гелиеподобного атома ($R \rightarrow 0$), исследованного в книге [21].

В заключение подчеркнем, что придавать какой-либо смысл (скажем, наличия особо сильного взаимодействия) формальному обращению сингулярных частей операторов V_D (49) и $V_{SS}^{(\pm)}$ (51) в бесконечность (при $R = 0$ и $\vec{r}'' = \vec{r}'''$) не следует. Интегральная величина всех поправочных членов $\tilde{V}_{BP}^{(\pm)}$ в операторе взаимодействия частиц $V_{BP}^{(\pm)}$ одинакова, и по смыслу проводившегося разложения все они должны рассматриваться как малые по сравнению с первым членом V_{1C} (42) – аналогом кулоновского взаимодействия.

4.2. Электрическое диполь-дипольное взаимодействие двух квазимолекулярных электронов. Роль различных слагаемых в операторе взаимодействия (48) будет определяться типом квантового перехода в спектре квазимолекулы $(AB)^{(Z_a+Z_b-2)+}$. Здесь мы рассмотрим взаимодействие двух разведенных к разным ядрам электронов, учитывая только орбитальные степени свободы. Этой части межэлектронного взаимодействия соответствует оператор $V_{1C} + V_{LL}^{(\pm)}$, имеющий чисто орбитальное происхождение. Далее будем рассматривать случай $\omega_0 R/c \sim 1$, т.е. расстояния между ядрами будем считать сравнимыми с характерной длиной волны в спектре взаимодействующих электронов. При больших R входящие в оператор $V_{1C} + V_{LL}^{(\pm)}$ функции $1/|\vec{r}'' - \vec{r}'''|$, $1/|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^2$ и $1/|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^3$ можно разложить по мультиполям и ограничиться несколькими первыми членами разложения. Удобная форма мультипольного разложения для оператора $1/|\vec{r}'' - \vec{r}'''|$ была получена в работе [30] (см. также монографию [31]). В рассматриваемом здесь случае, когда радиус-векторы \vec{r}_{1b} , \vec{r}_{2a} электронов 1 и 2 отсчитываются от ядер B^{Z_b+} и A^{Z_a+} соответственно, а оси z_A и z_B соответствующих систем координат параллельны \vec{R} , биполярное разложение оператора $1/|\vec{r}'' - \vec{r}'''|$ принимает вид

$$\frac{1}{|\vec{r}'' - \vec{r}'''|} = \frac{1}{R} + \frac{\vec{n}_R \vec{r}_{2a} - \vec{n}_R \vec{r}_{1b}}{R^2} + \frac{3(\vec{n}_R \vec{r}_{2a})^2 - r_{2a}^2 + 3(\vec{n}_R \vec{r}_{1b})^2 - r_{1b}^2}{2R^3} + W(\vec{r}_{1b}, \vec{r}_{2a}) + O(R^{-4}). \quad (54)$$

Здесь \vec{r}'' и \vec{r}''' – радиус-векторы 1-го и 2-го электронов в произвольной системе координат, а \vec{n}_R – единичный вектор в направлении \vec{R} . Корреляционное слагаемое $W(\vec{r}_{1b}, \vec{r}_{2a})$ зависит от произведения координат обоих электронов:

$$W(\vec{r}_{1b}, \vec{r}_{2a}) = \frac{\vec{r}_{1b} \vec{r}_{2a} - 3(\vec{n}_R \vec{r}_{1b})(\vec{n}_R \vec{r}_{2a})}{R^3}, \quad (55)$$

а остальные слагаемые в выражении (54) зависят от координат только одного из электронов 1 или 2. Замена исходного оператора $|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^{-1}$ на мультипольный ряд (54) справедлива при выполнении условия $R \gg r_{1b} + r_{2a}$. Биполярные разложения для $|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^{-2}$ и $|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^{-3}$ имеют аналогичную структуру и могут быть получены без особого труда из мультипольного разложения (54), (55) для $|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^{-1}$.

При практических расчетах обычно приходится иметь дело с диполь-дипольным и квадруполь-квадрупольным взаимодействиями. Здесь мы ограничимся рассмотрением только электрических дипольных переходов, для которых соответствующий

оператор имеет вид

$$\begin{aligned}
 V_{1C,dip} + V_{LL,dip}^{(\pm)} = e^{i|\omega_{pn}|R/c} & \left\{ \frac{\vec{d}_{1b}\vec{d}_{2a} - 3(\vec{n}_R\vec{d}_{1b})(\vec{n}_R\vec{d}_{2a})}{R^3} \pm \right. \\
 & \pm \frac{e}{2mc} \left[\frac{\vec{d}_{1b}\hat{p}_2 - 3(\vec{n}_R\vec{d}_{1b})(\vec{n}_R\hat{p}_2)}{R^2} - R_{1l} \frac{\vec{d}_{2a}\hat{p}_1 - 3(\vec{n}_R\vec{d}_{2a})(\vec{n}_R\hat{p}_1)}{R^2} \right] - \\
 & - \frac{e^2}{m^2c^2} \left[\left(1 - \frac{1}{2} R_{1l} \right) \frac{\hat{p}_1\hat{p}_2}{R} + \frac{1}{2} R_{1l} \frac{(\vec{n}_R\hat{p}_1)(\vec{n}_R\hat{p}_2)}{R} + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2} R_{1l} \frac{\hat{p}_1\hat{p}_2 - 3(\vec{n}_R\hat{p}_1)(\vec{n}_R\hat{p}_2)}{R} \right] \left. \right\}, \quad (56)
 \end{aligned}$$

где $\vec{d}_{1b} = e\vec{r}_{1b}$, $\vec{d}_{2a} = e\vec{r}_{2a}$ – операторы электрических дипольных моментов отдельных электронов, а \hat{p}_1 и \hat{p}_2 – операторы импульсов 1-го и 2-го электронов. Полученный оператор (56) представляет собой оператор электрического диполь-дипольного взаимодействия двух разведенных по разным ядрам электронов, находящихся на произвольно большом расстоянии друг от друга. Как оказалось, корректный учет эффектов запаздывания во взаимодействии электронов приводит к появлению дополнительного члена

$$\mp \frac{e}{2mc} R_{1l} \frac{\vec{d}_{2a}\hat{p}_1 - 3(\vec{n}_R\vec{d}_{2a})(\vec{n}_R\hat{p}_1)}{R^2}$$

в операторе диполь-дипольного взаимодействия (56) по сравнению с соответствующим оператором из работы [18] (см. формулу (3.9)).

Диполь-дипольное взаимодействие дает вклад в первом порядке теории возмущений только в тех случаях, когда в исходные функции нулевого приближения входят пары состояний изолированных атомов, имеющие разную четность. Такая ситуация имеет место, например, при резонансной и почти резонансной передаче возбуждения в столкновениях атомов щелочных металлов [32], [33].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье решена задача о взаимодействии двух квазимолекулярных электронов через поле виртуальных фотонов, сопровождающемся излучением или поглощением реального фотона. Такое взаимодействие рассматривается как эффект третьего порядка КЭД с диаграммами Фейнмана (см. рисунок). Выделим основные свойства этого взаимодействия.

Имеются две области конфигурационного пространства, где обобщенный оператор Брейта дальнего действия типа (31) различным образом ведет себя в зависимости от изменения относительного расстояния между электронами $|\vec{r}'' - \vec{r}'''|$. Так, например, в пределе объединенного атома ($R \rightarrow 0$) формула (31) для оператора $B_{1l}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''')$ переходит в предельное выражение (1), которое правильно описывает эффекты запаздывания релятивистского взаимодействия лишь при сближении частиц на сравнительно малые расстояния $|\vec{r}'' - \vec{r}'''|$. Более точно можно сказать, что область применимости выражения Брейта (1) ограничивается следующим условием на относительные координаты взаимодействующих частиц:

$$\frac{\omega_0|\vec{r}'' - \vec{r}'''|}{c} \ll 1, \quad (57)$$

где ω_0 – характерная частота в спектре взаимодействующих электронов. Соответствующую область конфигурационного пространства мы будем обозначать через Ω_6 и называть областью близких электронных корреляций. Напротив, в области Ω_d , где электроны разведены к разным ядрам и для всех $\Delta r \leq R < \infty$ выполнено неравенство (17), оператор Брейта (1) перестает адекватно описывать релятивистское взаимодействие между двумя электронами даже на качественном уровне. В то же время построенный в данной работе релятивистский оператор $B_{1l}^{(\pm)}$ (31) единым и равноправным образом описывает запаздывающее взаимодействие двух квазимолекулярных электронов как в области Ω_6 близких, так и в области Ω_d далеких электронных корреляций и тем самым может быть применен при решении многих двухэлектронных задач атомной и молекулярной спектроскопии, астрофизики, теории медленных атомных столкновений и т.д. Кроме того, релятивистский оператор взаимодействия двух электронов (31) следует применять при математическом моделировании атомных кластеров [34], исследовании оптических свойств различных наноструктурных систем в интенсивных оптических полях [35], [36], а также при решении ряда важных задач по записи, считыванию и передаче квантовой информации от одного двухуровневого атома (кубита) к другому [37], [38].

Для каждой области Ω_6 , Ω_d межэлектронных расстояний $|\vec{r}'' - \vec{r}'''|$ характерны свои временные масштабы передачи взаимодействия и соответственно свои расчетные приближения, позволяющие выделить малые параметры и учесть различные типы промежуточных состояний в спектре взаимодействующих электронов, а также различные типы взаимодействий. Тем самым получается дополнительное обоснование справедливости использования обобщенного оператора Брейта $B_{1l}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''')$ при решении многоэлектронных двухцентровых задач наряду с более ясным представлением о неполноте той КЭД-картины взаимодействия двух атомных электронов, которая описывается стандартным оператором Брейта (1).

Как мы видели в разделе 3, при выводе оператора Брейта (1) предполагалось [21], что единственным малым параметром, по которому следует вести разложение фактора запаздывания, является величина (57). Это означает, что наряду с характерным (средним) временем электронных переходов $T_e = 2\pi/\omega_0$ используется также (отвечающий области Ω_6) единый временной масштаб $T_b = |\vec{r}'' - \vec{r}'''|/c$. Это время можно толковать как необходимое для передачи взаимодействия. При этом должно соблюдаться условие $2\pi T_b \ll T_e$, т.е. заметное изменение электронной плотности в системе двух взаимодействующих электронов происходит за время передачи взаимодействия.

На достаточно больших расстояниях между электронами (в области Ω_d), при которых время передачи взаимодействия $T_b = R/c$ значительно превышает среднее время электронных переходов T_e , в качестве естественного малого параметра разложения выступает безразмерная величина (17). Обмен виртуальными фотонами на таких расстояниях приводит к взаимодействию между электронами вида (31), в котором наряду с кулоновским и брейтовским взаимодействиями (1) содержатся еще и другие релятивистские члены, зависящие от спиновых операторов электронов и межъядерного расстояния R . Появление этих членов связано с дополнительным запаздыванием во взаимодействии двух квазимолекулярных электронов, находящихся на произвольных, в том числе сколь угодно больших, расстояниях друг от друга.

При этом оказывается, что полученное выражение (31) для релятивистского оператора $B_{1l}^{(\pm)}(\vec{r}'', \vec{r}''')$ отличается от аналогичного результата (32) работ [16]–[19] не только наличием дополнительного (общего) множителя $\pm 1/2$ во втором члене выражения (31), но также и добавочным членом $\pm RR_{1l}\vec{\alpha}''\vec{n}/2|\vec{r}'' - \vec{r}'''|^2$, учитывающим дополнительное запаздывание во взаимодействии двух квазимолекулярных электронов.

Вывод явного представления для обобщенного двухчастичного оператора Брейта–Паули $V_{BP}^{(\pm)}$ (48) производится с помощью перехода в матрице $U_{mn,pr}^{(3)}$ (13) эффективной энергии взаимодействия $B_{1l}^{(\pm)}$ (31) от релятивистских четырехкомпонентных спиноров Дирака к нерелятивистским двухкомпонентным спинорам Паули. Показано, что корректный учет естественного условия симметричности взаимодействия по отношению к обоим электронам приводит к появлению в операторах спин-орбитального (52), спин-спинового (51) и запаздывающего (50) взаимодействий ряда новых членов, не содержащихся в соответствующих операторах из работ [16]–[19]. Таким образом, построенный в настоящей работе обобщенный оператор Брейта–Паули (48)–(52) позволяет строгим образом учесть орбитальные и спиновые степени свободы, а также эффекты запаздывания взаимодействия двух квазимолекулярных электронов, находящихся на произвольном расстоянии друг от друга. Все это открывает возможность для математически корректных расчетов как молекулярных структур и атомных кластеров, так и параметров обменно-корреляционного взаимодействия атомных частиц в процессе столкновения.

Список литературы

- [1] J. D. Gillaspay, *J. Phys. B*, **34**:19 (2001), R93–R130.
- [2] P. Verma, P. H. Mokler, H. Bräuning et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **235**:1–4 (2005), 309–314.
- [3] М. И. Карбованец, В. Ю. Лазур, М. И. Чибисов, *ЖЭТФ*, **86**:1 (1984), 84–93.
- [4] M. I. Chibisov, R. K. Janev, *Phys. Rep.*, **166**:1 (1988), 1–87.
- [5] T. P. Gorzdanov, R. K. Janev, V. Yu. Lazur, *Phys. Scr.*, **32**:1 (1985), 64–68.
- [6] M. Barat, P. Roncin, *J. Phys. B*, **25**:10 (1992), 2205–2243.
- [7] Э. С. Парилис, Л. М. Кишиневский, В. И. Матвеев, Б. Г. Краков, *Оже-процессы при атомных столкновениях*, Фан, Ташкент, 1989.
- [8] J. Eichler, W. E. Meyerhof, *Relativistic Atomic Collisions*, Academic Press, New York, 1995.
- [9] М. Я. Арпе, Л. П. Рапопорт, *ЖЭТФ*, **77**:1 (1979), 74–86.
- [10] P. Beiersdorfer, L. Schweikhard, R. Olson, G. V. Brown, S. B. Utter, J. R. Crespo López-Urrutia, K. Widmann, *Phys. Scr.*, **T80A**:1 (1999), 121–123.
- [11] K. Tökési, Y. Awaya, T. Kambara, Y. Kanai, B. Sulik, *Phys. Scr.*, **T80B**:2 (1999), 408–410.
- [12] А. В. Ланкин, И. В. Морозов, Г. Э. Норман, И. Ю. Скобелев, *ЖЭТФ*, **133**:3 (2008), 701–717.
- [13] G. Breit, *Phys. Rev.*, **34**:4 (1929), 553–573.
- [14] I. P. Grant, *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules. Theory and Computation*, Springer Ser. Atomic, Optical, and Plasma Phys., **40**, Springer, New York, 2007.
- [15] В. Ю. Лазур, С. И. Мигалина, А. К. Рейтгий, *ТМФ*, **158**:3 (2009), 391–404.
- [16] О. Н. Гадомский, В. Р. Нагибаров, Н. К. Соловаров, *ЖЭТФ*, **63**:3 (1972), 813–819.
- [17] О. Н. Гадомский, В. Р. Нагибаров, Н. К. Соловаров, *ЖЭТФ*, **70**:2 (1976), 435–444.
- [18] О. Н. Гадомский, К. К. Алтунин, *ЖЭТФ*, **114**:5 (1998), 1555–1577.
- [19] О. Н. Гадомский, *УФН*, **170**:11 (2000), 1145–1179.

- [20] Е. Е. Никитин, Б. М. Смирнов, *Медленные атомные столкновения*, Энергоатомиздат, М., 1990.
- [21] А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, *Квантовая электродинамика*, Наука, М., 1981.
- [22] G. W. F. Drake, *Phys. Rev. A*, **5**:5 (1972), 1979–1985.
- [23] T. Bouchama, J. Desesquelles, M. Druetta, M. Farison, S. Martin, *J. Phys. B*, **20**:14 (1987), L457–L461.
- [24] В. В. Афросимов, А. А. Басалаев, М. Н. Панов, А. В. Самойлов, *ЖЭТФ*, **91**:2 (1986), 465–476.
- [25] Yu. S. Gordeev, D. Dijkkamp, A. G. Drentje, F. J. de Heer, *Abstracts of Papers*, XIII IC-PEAC, Berlin, 1983, 541 pp.; Н. Tawara, E. Takács, T. Suta, K. Makónyi, L. P. Ratliff, J. D. Gillaspy, *Phys. Rev. A*, **73**:1 (2006), 012704, 5 pp.
- [26] П. П. Горват, В. Ю. Лазур, С. И. Мигалина, И. М. Шуба, Р. К. Янев, *ТМФ*, **109**:2 (1996), 232–249.
- [27] В. С. Владимиров, *Обобщенные функции в математической физике*, Наука, М., 1979.
- [28] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. т. II: Теория поля*, Физматлит, М., 1988.
- [29] В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Квантовая электродинамика*, Наука, М., 1989.
- [30] В. С. Carlson, G. S. Rushbrooke, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **46**:4 (1950), 626–633.
- [31] И. Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий*, Наука, М., 1982.
- [32] E. I. Darshevskaya, A. I. Voronin, E. E. Nikitin, *Can. J. Phys.*, **47**:12 (1969), 1237–1248.
- [33] M. Movre, G. Pichler, *J. Phys. B*, **10**:13 (1977), 2631–2638.
- [34] Y. Yamamoto et al., *Phys. Rev. Lett.*, **93**:11 (2004), 116801, 4 pp.
arXiv: [hep-ex/0404028](https://arxiv.org/abs/hep-ex/0404028).
- [35] V. Malyshev, P. Moreno, *Phys. Rev. A*, **53**:1 (1966), 416–423.
- [36] О. Н. Гадомский, А. Г. Глухов, *ЖЭТФ*, **130**:1 (2006), 31–42.
- [37] О. Н. Гадомский, Ю. Ю. Воронов, *ЖЭТФ*, **121**:5 (2002), 1028–1039.
- [38] О. Н. Гадомский, Ю. Я. Харитонов, *Квантовая электроника*, **34**:3 (2004), 249–254.

Поступила в редакцию 26.01.2010,
после доработки 26.02.2010