

Бекбаев А.К., Жаугашева С.А.,
Амантай Г., Кемелжанова С.Е.

**Определение энергетического
спектра молекулярного иона
водорода HT^+ .
Сверхтонкая структура**

В данной работе мы используем экспоненциальное разложение волновой функций с вариационным базисным набором типа $\exp(-\alpha_n R - \beta_n r_1 - \gamma_n r_2)$ для систематического вычисления нерелятивистских энергий связанного состояния молекулярного иона водорода HT^+ . Мы выполняем расчеты для состояний с общим орбитальным моментом $L = 0$ и 1 с полным набором колебательных квантовых чисел $v = 0 - 23$. Так же вычисляем коэффициенты для эффективного гамильтониана и сверхтонкого расщепления ро-вибрационных уровней для молекулярного иона водорода HT^+ .

Ключевые слова: энергетический спектр, уравнение Шредингера, сверхтонкая структура.

Zhaugasheva S.A., Bekbaev A.K.,
Amantai G., Kemelzhanova S.

**Determination of the energy
spectrum of the hydrogen
molecular ion HT^+ . Hyperfine
structure**

In this paper, we use the exponential expansion of the wave functions with the variational basis set type $\exp(-\alpha_n R - \beta_n r_1 - \gamma_n r_2)$ for the systematic calculation of non-relativistic bound state energy hydrogen molecular ion HT^+ . We perform calculations for the state with the total orbital angular momentum $L = 0$ and 1 with a full set of vibrational quantum numbers $v = 0 - 23$. And calculate the coefficients for the effective Hamiltonian and hyperfine splitting of the ro-vibrational levels of the hydrogen molecular ion HT^+ .

Key words: energy spectrum, Schrödinger equation, hyperfine structure.

Бекбаев А.К., Жаугашева С.А.,
Амантай Г., Кемелжанова С.Е.

**HT^+ сутегінің молекулалық
ионның энергиялық спектірін
анықтау. Аса жұқа құрылым**

Біз бұл жұмыста HT^+ сутегі молекулалық иондықы релятивтік емес энергияның байланыс күйінің жүйелілігін есептеу үшін $\exp(-\alpha_n R - \beta_n r_1 - \gamma_n r_2)$ базистік түрдегі толқындық функцияны пайдаланамыз. $v = 0 - 23$ тербеблмелі кванттық сандардың толық жиыны бар $L = 0$ және 1 жалпы орбиталдық моменттері бар күйлер үшін есептеулер жүргіземіз. Сондай-ақ HT^+ судың молекулалық ионы үшін ро-вибрациялық деңгейлердің аса нәзік түзілісі және эффективті гамильтониан үшін коэффициенттерді анықтаймыз.

Түйін сөздер: энергиялық спектр, Шредингер теңдеуі, аса жұқа құрылым.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО
СПЕКТРА
МОЛЕКУЛЯРНОГО
ИОНА ВОДОРОДА
 HT^+ . СВЕРХТОНКАЯ
СТРУКТУРА****Введение**

В последние годы, точность теоретических исследований молекулярных ионов водорода H_2^+ и HD^+ были выполнены [1] с целью улучшения определения m_e/m_p отношения масс протона к электрону [2,3] с помощью ро-вибрационной спектроскопии. Последние экспериментальные результаты [4] показывают возможность этого проекта.

В нашей работе, мы хотим обратиться к еще одной проблеме, которая также связана с прецизионной спектроскопией водородных молекулярных ионов, а именно, для изучения свойств тритона, самого тяжелого изотопа водорода, который, так как изотоп известен с меньшей точностью, чем другие изотопы водорода [5].

Молекулярный ион водорода HT^+ изучается численно с 1970-х годов [6,7]. Главной целью нашей работы является расширение этих расчетов для большего числа состояний и с численной точностью не менее 10^{-14} . Мы будем использовать очень точные вариационного приближения на основе волновых функций Слейтера с нелинейными параметрами по экспонентам, генерируемых квазислучайным образом [8].

Вариационная волновая функция

Мы принимаем следующие обозначения для системы координат трех частиц. Координаты R_i , $i = 1, 2, 3$ являются радиус-векторами тритона, протона и электрона, соответственно, в системе центра масс. Вектор $R = R_2 - R_1$ это относительное положение протона по отношению к тритону, а r_1 и r_2 – относительные положения электрона по отношению к тритону и протону. Используется атомная система единиц: $m_e = \hbar = e = 1$.

Решаем уравнение Шредингера для трехтельной кулоновской системы, используя вариационный подход, основанный на экспоненциальном разложении с произвольно выбранными показателями. Этот подход был обсужден в работах [9-11].

Подробности и конкретная стратегия выбора вариационных нелинейных параметров и базисной структуры, которые были использованы в этом кратком докладе можно найти в [8].

В рамках нашего подхода рассмотрена трех-кулоновская система в которой определены

энергетический спектр и волновая функция (ВФ) с учетом релятивистских поправок. Волновую функцию для состояния с общим орбитальным моментом L и с пространственной четностью $\pi = (-1)^L$ запишем следующим образом:

$$\psi_{LM}^{\pi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1) = \sum_{l_1+l_2=L} Y_{LM}^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}_1) G_{LM}^{l_1 l_2}(R, r_1, r_2) \tag{1}$$

$$G_{l_1 l_2}^{L \pi}(R, r_1, r_2) = \sum_{n=1}^N \{C_n \operatorname{Re}[e^{-\alpha_n R - \beta_n r_1 - \gamma_n r_2}] + D_n \operatorname{Im}[e^{-\alpha_n R - \beta_n r_1 - \gamma_n r_2}]\},$$

где комплексные экспоненты, α , β и γ , генерируются псевдослучайным образом.

Численные результаты расчетов приведены в Таблицах 1 и 2. Все цифры, представленные сходятся. Таким образом, мы утверждаем, что

точность около $10^{-14} - 10^{-15}$ достигается. Эта точность достаточна для создания точных теоретических предсказаний для частот переходов в ро-вибрационной спектроскопии НТ⁺ молекулярного иона водорода

Таблица 1 – Нерелятивистские энергетико-вибрационных состояний с общим орбитальным моментом $L = 0$ и 1. N-число базисных функций.

v	N	E(L=0)	N	E(L=1)
0	3000	-0.598 176 134 637 481	4000	-0.597 998 173 104 645
1	4000	-0.589 932 814 045 480	4000	-0.589 762 517 213 812
2	4000	-0.582 080 048 852 003	5000	-0.581 917 194 988 024
3	4000	-0.574 606 743 768 115	5000	-0.574 451 136 983 272
4	4000	-0.567 503 160 024 656	5000	-0.567 354 629 734 384
5	4000	-0.560 760 877 913 885	6000	-0.560 619 278 572 532
6	4000	-0.554 372 772 448 159	6000	-0.554 237 983 574 960
7	5000	-0.548 333 002 238 221	6500	-0.548 204 928 759 59
8	5000	-0.542 637 011 999 689	7000	-0.542 515 584 945 61
9	5000	-0.537 281 549 435 559	7500	-0.537 166 727 044 62
10	6000	-0.532 264 697 630 064	7500	-0.532 156 466 939 93
11	6000	-0.527 585 924 539 969	8000	-0.527 484 303 572 35
12	7000	-0.523 246 151 695 058	9000	-0.523 151 192 389 60
13	7000	-0.519 247 844 815 581	10000	-0.519 159 636 936 32
14	8000	-0.515 595 129 667 854	10000	-0.515 513 806 012 60
15	9000	-0.512 293 936 913 004	10000	-0.512 219 680 327 87
16	9000	-0.509 352 179 357 565	11000	-0.509 285 232 348 15
17	9000	-0.506 779 962 109 62	11000	-0.506 720 640 353 74
18	9000	-0.504 589 815 348 17	11000	-0.504 538 527 393 40
19	9000	-0.502 796 904 356 02	12000	-0.502 754 181 895 56
20	9000	-0.501 419 066 407 48	13000	-0.501 385 615 799 88
21	9000	-0.500 476 417 695 58	13000	-0.500 453 250 219 70
22	10000	-0.499 998 391 808 02	14000	-0.499 988 140 076 73
23	10000	-0.499 917 016 416 95	14000	-0.499 914 289 390 14

Таблица 2 – Сравнение $L = 0$ расчетов с результатами [12].

ν	N	E(L=0)	N	E(L=1)
0	1500	-0.598 176 134 5	1500	-0.598 176 134 6
1	1500	-0.589 932 813 7	1500	-0.589 932 814 0
2	2000	-0.582 080 048 6	1500	-0.582 080 048 9
3	2000	-0.574 606 743 5	1500	-0.574 606 743 8
4	2500	-0.567 503 159 8	2000	-0.567 503 160 0
5	2500	-0.560 760 877 7	2000	-0.560 760 877 9
6	2500	-0.554 372 772 0	2500	-0.554 372 772 4
7	2500	-0.548 333 001 5	2500	-0.548 333 002 2
8	2500	-0.542 637 011 4	2500	-0.542 637 012 0
9	2500	-0.537 281 546 4	2500	-0.537 281 549 4
10	2500	-0.532 264 693 1	2500	-0.532 264 697 6
11	2500	-0.527 585 922 4	2500	-0.527 585 924 5
12	2500	-0.523 246 148 0	3000	-0.523 246 151 7
13	2500	-0.519 247 835 9	3000	-0.519 247 844 8
14	2500	-0.515 595 121 7	3000	-0.515 595 129 7
15	2500	-0.512 293 913 8	3500	-0.512 293 936 9
16	2500	-0.509 352 167 1	3500	-0.509 352 179 3
17	3000	-0.506 779 939 2	3500	-0.506 779 962 1
18	3000	-0.504 589 807 9	4000	-0.504 589 815 3
19	3000	-0.502 796 855 1	4000	-0.502 796 904 3
20	4000	-0.501 419 014 9	4000	-0.501 419 066 4
21	5000	-0.500 476 391 2	4500	-0.500 476 417 7
22	5000	-0.499 998 389 3	5000	-0.499 998 391 8
23	5000	-0.499 917 007 3	5000	-0.499 917 016 4

Тонкие и сверхтонкие расщепления уровней

В данной работе так же рассматривается тонкая и сверхтонкая структура, которая в дальнейшем может иметь большое значение для изучения конечных свойств размерности тритона, к примеру, форм-фактор, радиус Земаха и т.д. Представленные нами систематические расчеты релятивистских поправок ведущих порядков для вибрационных состояний HT^+ молекулярного иона водорода, это первые полные

неэмпирические расчеты, которые могут быть использованы для прецизионной спектроскопии. Проведены расширенные расчеты релятивистских поправок ведущих порядков для ро-вибрационных состояний. Они включают в себя расчеты, которые не были опубликованы для данного изотопа водорода.

Ведущие поправки к нерелятивистской энергии определяются гамильтонианом Брейта-Паули. Спинзависимая часть гамильтониана Брейта-Паули для системы с частицами со спином $1/2$ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 H_{HFS} = & -\frac{e^2}{c^2} \sum_{j \neq i} \frac{Z_i Z_j c_S^{(j)} [\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_j] \mathbf{s}_j}{2m_j^2 r_{ij}^3} - \frac{e^2}{c^2} \sum_{j > i} \frac{Z_i Z_j (c_F^{(i)} [\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_j] \mathbf{s}_i - c_F^{(j)} [\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i] \mathbf{s}_j)}{m_i m_j r_{ij}^3} \\
 & + \sum_{i > j} \left\{ \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_i \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_i \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] - \frac{8\pi}{3} \boldsymbol{\mu}_i \boldsymbol{\mu}_j \delta(\mathbf{r}_{ij}) \right\},
 \end{aligned} \quad (2)$$

где $\boldsymbol{\mu}_i = (c_F^{(i)} Z_i / 2m_i c) \boldsymbol{\sigma}_i$ оператора магнитного момента, коэффициенты c_F и c_S определяются следующим образом:

$$c_F^{(i)} = 1 + k_i, \quad c_S^{(i)} = 1 + 2k_i,$$

где k_i аномальный магнитный момент частицы.

Сильнейшая связь в сверхтонком взаимодействии связана со спин-спиновым взаимодействием электрон-протона и электрон-тритона. Спин-орбитальное взаимодействие значительно меньше. Таким образом, мы записываем следующую схему сочетания:

$$F = I_p + I_t \quad S = F + s_e \quad J = S + L$$

$$\begin{aligned}
 H_{eff} = & E_1(\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_p) + E_2(\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_t) + E_3(\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{L}) + E_4(\mathbf{I}_p \cdot \mathbf{L}) + E_5(\mathbf{I}_t \cdot \mathbf{L}) \\
 & + E_6 \{ 2L(L+1)(\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_p) - 3[(\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_p) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_p)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e)] \} \\
 & + E_7 \{ 2L(L+1)(\mathbf{s}_e \cdot \mathbf{I}_t) - 3[(\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_t) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_t)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{s}_e)] \} \\
 & + E_8 \{ 2L(L+1)(\mathbf{I}_p \cdot \mathbf{I}_t) - 3[(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_p)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_t) + (\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_t)(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_p)] \}
 \end{aligned} \quad (3)$$

Результаты численного расчета эффективных коэффициентов гамильтониана представлены в Таблице 3. Примеры сверхтонкого расщепления

Операторы F и S не коммутируют с гамильтонианом, но, тем не менее, обеспечивают хорошие приближенные квантовые числа для описания сверхтонкой структуры системы. Оператор F является суммарным спином ядер, если $F = 0$, то спин-спиновое взаимодействие равно нулю, однако из-за малой связи с другими состояниями окончательные изменения отличны от нуля даже для $L = 0$.

При усреднении пространственных переменных гамильтониана (2), получаем эффективный гамильтониан, который зависит от спиновых и орбитальных угловых моментов (контактное взаимодействие спин-спиновой части между двумя ядрами незначительно):

некоторых уровней в HT^+ приведены в Таблице 4. Они были получены с помощью прямой диагонализации эффективного гамильтониана H_{eff} .

Таблица 3 – Коэффициенты E_i эффективного гамильтониана (3) (МГц), $a[b] = a \times 10^b$

L	v	E_1	E_2	E_3	E_4 [-1]	E_5 [-1]	E_6	E_7	E_8
0	0	925.975	989.623						
0	1	905.854	968.201						
0	2	886.974	948.112						
0	3	869.266	929.288						
0	4	852.672	911.665						
0	5	837.137	895.190						
1	0	925.239	988.838	28.4945	-0.27896	-0.29830	8.62753	9.20163	-0.21274[-1]
1	1	905.157	967.457	27.0613	-0.27148	-0.29125	8.17889	8.72305	-0.20540[-1]
1	2	886.313	947.408	25.6832	-0.26363	-0.28367	7.74851	8.26396	-0.19801[-1]
1	3	868.641	928.621	24.3546	-0.25543	-0.27559	7.33457	7.82240	-0.19056[-1]
1	4	852.081	911.035	23.0698	-0.24688	-0.26704	6.93532	7.39650	-0.18304[-1]
1	5	836.578	894.595	21.8234	-0.23798	-0.25801	6.54908	6.98449	-0.17544[-1]
2	0	923.774	987.274	28.3806	-0.27733	-0.29647	2.04783	2.18410	-0.50383[-2]
2	1	903.768	965.976	26.9522	-0.26986	-0.28943	1.94129	2.07045	-0.48640[-2]
2	2	884.997	946.005	25.5787	-0.26203	-0.28186	1.83909	1.96142	-0.46884[-2]
2	3	867.395	927.294	24.2544	-0.25385	-0.27380	1.74077	1.85655	-0.45115[-2]
2	4	850.903	909.780	22.9736	-0.24532	-0.26527	1.64593	1.75538	-0.43330[-2]
2	5	835.466	893.410	21.7310	-0.23646	-0.25627	1.55418	1.65751	-0.41527[-2]
3	0	921.593	984.948	28.2112	-0.27492	-0.29376	0.95124	1.01454	-0.23325[-2]
3	1	901.701	963.772	26.7900	-0.26747	-0.28673	0.90172	0.96172	-0.22515[-2]
3	2	883.040	943.919	25.4234	-0.25966	-0.27919	0.85421	0.91103	-0.21699[-2]
3	3	865.543	925.320	24.1054	-0.25151	-0.27115	0.80850	0.86227	-0.20877[-2]
3	4	849.151	907.914	22.8306	-0.24301	-0.26265	0.76439	0.81522	-0.20047[-2]
3	5	833.811	891.649	21.5935	-0.23418	-0.25369	0.72172	0.76970	-0.19210[-2]
4	0	918.717	981.881	27.9879	-0.27175	-0.29021	0.55252	0.58928	-0.13488[-2]
4	1	898.977	960.867	26.5763	-0.26433	-0.28320	0.52373	0.55857	-0.13017[-2]
4	2	880.460	941.168	25.2186	-0.25655	-0.27568	0.49610	0.52910	-0.12543[-2]
4	3	863.101	922.718	23.9090	-0.24844	-0.26768	0.46952	0.50074	-0.12065[-2]
4	4	846.843	905.456	22.6421	-0.23999	-0.25923	0.44386	0.47338	-0.11583[-2]
4	5	831.631	889.328	21.4124	-0.23121	-0.25032	0.41903	0.44689	-0.11096[-2]
5	0	915.173	978.101	27.7131	-0.26788	-0.28586	0.36085	0.38487	-0.87606[-3]
5	1	895.620	957.287	26.3132	-0.26049	-0.27887	0.34203	0.36479	-0.84526[-3]
5	2	877.282	937.780	24.9665	-0.25275	-0.27139	0.32396	0.34551	-0.81427[-3]
5	3	860.094	919.514	23.6673	-0.24468	-0.26344	0.30657	0.32696	-0.78306[-3]
5	4	844.000	902.428	22.4101	-0.23629	-0.25504	0.28979	0.30906	-0.75158[-3]
5	5	828.947	886.472	21.1895	-0.22757	-0.24619	0.27354	0.29172	-0.71979[-3]

Таблица 4. Сверхтонкое расщепление (МГц) ро-вибрационных уровней молекулярного иона водорода HT^+ .

L	v	(F,S)=(0,1/2)		(1,1/2)		(1,3/2)			
		J=L-1/2	L+1/2	L-1/2	L+1/2	L-3/2	L-1/2	L+1/2	L+3/2
0	0		0.7924	-958.592					478.900
0	1		0.7772	-937.805					468.514
0	2		0.7632	-918.306					458.772
1	0	-27.692	15.024	-949.813	-962.670		411.811	504.742	483.834
1	1	-26.274	14.292	-929.422	-941.678		404.831	492.995	473.215
1	2	-24.909	13.590	-910.305	-921.982		398.360	481.947	463.248
2	0	-41.746	29.141	390.895	-943.956	-966.160	451.293	505.120	493.405
2	1	-39.620	27.699	385.019	-923.854	-944.988	442.245	493.353	482.312
2	2	-37.575	26.313	379.608	-905.016	-925.119	433.791	482.286	471.888

References

- 1 Korobov V.I. Relativistic corrections of $m\alpha^6$ order to the rovibrational spectrum of H_2^+ and HD^+ molecular ions // Phys. Rev. A. – 2008. – Vol. 77. – P. 022509.
- 2 Gr'emaud B., Delande D., and Billy N. Highly accurate calculation of the energy levels of the H_2^+ molecular ion // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1998. – Vol. 31. – P. 383-392.
- 3 Schiller S. and L'ammerzahl C. Molecular dynamics simulation of sympathetic crystallization of molecular ions // Phys. Rev. A. – 2003. – Vol. 68. – P. 053406.
- 4 Koelemeij J.C.J., Roth B., Wicht A., Ernsting I., and Schiller S. Vibrational Spectroscopy of HD^+ with 2-ppb Accuracy // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 98. – P. 173002.
- 5 Mohr P.J., Taylor B.N., and Newell D.B. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006 // Rev. Mod. Phys. – 2008. – Vol. 80. – P. 663.
- 6 Bishop D.M. Accurate Calculation of the Infrared Spectra of HD^+ , HT^+ , and DT^+ // Phys. Rev. Lett. – 1976. – Vol. 37. – P. 484.
- 7 Colbourn E.A. and Bunker P.R. Accurate theoretical vibration-rotation energies and transition moments for HD^+ , HT^+ , and DT^+ // J. Mol. Spectrosc. – 1976. – Vol. 63. – P. 155.
- 8 Korobov V.I. Coulomb three-body bound-state problem: Variational calculations of nonrelativistic energies // Phys. Rev. A. – 2000. – Vol. 61. – P. 064503.
- 9 Rosenthal C.M. // Chem. Phys. Lett. -1971. – Vol. 10. – P. 381.; Somorjai R.L. and Power J.D. – 1972. – Vol. 12. – P. 502; Power J.D. and Somorjai R.L. // Phys. Rev. A – 1972. – Vol. 5. – P. 2401.
- 10 Thakkar A.J. and Smith V.H. Jr. Compact and accurate integral-transform wave functions. I. The $1S1$ state of the helium-like ions from H^- through $\text{Mg}10^+$ // Phys. Rev. A. – 1977. – Vol. 15. – P. 1.
- 11 Frolov A. M. and Smith V.H. Jr. Universal variational expansion for three-body systems // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1995. – Vol. 28. – P. L449.
- 12 Bednarz E., Bubin S., and Adamowicz L. Non-Born–Oppenheimer variational calculations of HT^+ bound states with zero angular momentum // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 122. – P. 164302.