arXiv:2303.04521v1 [physics.atom-ph] 8 Mar 2023

采用基组展开法高精度求解氢分子离子的狄拉克方程

HugoD.Nogueira[1] 和 Jean-Philippe Karr[1,2] *Laboratoire Kastler Brossel, Sorbonne Université, CNRS, ENS-Université PSL,Collège de France, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France and*[2] *Université d'Evry-Val d'Essonne, Université Paris-Saclay,Boulevard François Mitterrand, F-91000 Evry, France*

通过在由双中心指数函数构成的基组中展开，并采用不同的动能平衡方案，对 H_2^+ 的狄拉克方程进行数值求解。无论采用可实现最快收敛的双重动能平衡，还是不施加任何动能平衡条件，均可达到极高精度（27–32 位）。文中还展示了该方法在重分子离子中的应用。相对论求和规则的计算表明，该方法能够准确表征完整的狄拉克谱，因此有望成为计算分子系统中量子电动力学修正的有力工具。

I. 引言

相对论双中心库仑问题在分子物理学中起着基础性作用，类似于单中心问题在原子物理学中的地位。它在两个不同区间的应用中也颇具价值。首先，实验上 [1–3] 和理论上 [4, 5] 都在以高精度研究最轻的分子离子 H_2^+、HD^+ 等。双中心狄拉克方程的精确解可通过对量子电动力学修正进行非微扰计算，进一步发展相关理论，从而改进基本常数的测定 [6]，并对标准模型之外额外作用力的约束进行优化 [1, 7, 8]。其次，在强场区间，高电荷态重离子碰撞形成的准分子是研究量子电动力学真空不稳定性相关现象的独特工具 [9, 10]。对这些系统进行精确的能级计算（包括量子电动力学修正 [11], ）有助于指导实验工作。

近期，双中心狄拉克方程的数值求解取得了重大进展。在两项相互独立的研究中，H_2^+ 的相对论能量均以 20 位精度计算得出：一项是 Kullie 和 Schiller 使用有限元法完成的 [12], ，另一项是我们此前使用迭代方法完成的工作 [13] [14]。

尽管很容易认为这些结果已经足够，但实际上，人们仍强烈希望更进一步，对氢分子离子中的量子电动力学修正进行非微扰计算，尤其是目前理论不确定性的主要来源——单圈自能 [4, 5]。事实上，在弱束缚场（即低核电荷）下计算单圈自能时，由于重整化过程中发生强烈抵消，数值精度会严重损失，因此需要极其精确的波函数和能量 [15]。

此外，计算量子电动力学修正需要了解狄拉克格林函数，也就是狄拉克哈密顿量整个谱的数值表示。每次执行只能提供一个本征态的数值方法，例如{v1}中介绍的方法，可能并不适用于此目的，因此更理想的做法是将波函数在有限基组上展开。随后，狄拉克方程将转化为一个可完全对角化的本征值问题，从而能够对格林函数进行数值计算 [16]。

人们采用了多种基组来展开双中心问题的四分量狄拉克波函数 [17–25], ，例如高斯函数 [19, 21, 22], 、斯莱特轨道 [20], 或 B样条 [23, 24]。在本研究中，我们使用一组纯双中心指数函数 [26], ，与我们先前工作中使用的基组类似 [13]。与高斯基组等相比，它能更好地描述波函数在（点状）原子核附近的奇异行为。

使用基组展开求解狄拉克方程时遇到的主要问题之一是所谓的变分塌缩，其表现为在最低正能量本征值与最高负能量本征值之间的禁区内出现伪态 [27, 28]。为避免这一问题，人们提出了多种策略 [20, 27–35]。其中一种是采用极小极大变分原理 [20, 29, 30], ，但这需要求解一个计算开销很大的非线性本征值问题。目前应用最广泛的方法是动能平衡，即对基函数的旋量分量施加某种关系。这一思想最早且最广为人知的版本是受限动能平衡（RKB） [32, 33], ，它能确保正能量态的动能在非相对论极限下正确。一个重要的改进是双动能平衡（DKB） [35, 36]，研究表明，它在中心场情形下可以避免伪态。在 DKB 中，正能量态和负能量态得到同等处理，这一特点有利于计算涉及对整个能谱求和的 QED 修正。尽管如此，一项关于伪态问题的严格数学研究表明，对于纯库仑吸引势，上述方法均无法完全保证伪态不出现 [28]。另一方面，在实际计算中，伪态的存在并非不可克服的问题，因为它们可以被识别并消除 [27, 28]。

计算中，因为它们可以被识别并消除 [23, 37]。

在本研究中，我们探讨了两种不同的方法。首先，我们在不采用任何动能平衡条件的情况下求解狄拉克方程，这种方法称为“无动能平衡”（NKB）；其次，我们采用 DKB 基组 [35]。此外，我们还使用 RKB 进行了计算，相关内容见附录 A。通过分析数值结果的收敛性，我们表明，采用指数基组的 NKB 和 DKB 方法，相较于 [12, 13]，能够将相对论能级的精度提高数个数量级。

若要进行非微扰量子电动力学计算，仅研究基态或前几个激发态能量的精度是不够的；还应评估在有限基组中对角化狄拉克哈密顿量所得到的离散谱，在多大程度上能够代表其真实谱。为此，我们计算了若干求和规则 [37], ，以证明我们的方法适用于构造狄拉克格林函数的数值近似。

II. 狄拉克方程的矩阵表示

我们用原子单位（$\hbar = m = e = 1$）表示狄拉克方程：

$$H_D\psi = E\psi, \quad \psi = \begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix}, \tag{1a}$$

$$H_D = (\beta - I_4)c^2 + c\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p} + V = \begin{pmatrix} V & c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} & V - 2c^2\end{pmatrix}, \tag{1b}$$

其中，H_D 是狄拉克哈密顿量，ψ 是由大分量 φ和小分量 χ组成的四分量波函数。在式（1b）中，β 和 $\boldsymbol{\alpha}$ 是狄拉克矩阵，$\boldsymbol{\sigma}$ 是泡利矩阵，I_4 是 4×4 单位矩阵。库仑势 V 定义为

$$V = -\frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2}, \tag{2}$$

其中，Z_1、Z_2 是核电荷，r_1、r_2 是各原子核到电子的距离。注意，式（1b）中的能量已减去静止质量能量 c^2。

波函数的大分量（小分量）可用基组 $\{g_\mu\}$（$\{f_\mu\}$）展开，其线性系数为 A_μ（B_μ）：

$$\varphi = \sum_{\mu=1}^{2N} A_\mu g_\mu, \quad \chi = \sum_{\mu=1}^{2N} B_\mu f_\mu, \tag{3}$$

其中函数 f_μ 和 g_μ 具有相反宇称。这里，我们采用了与参考文献 [38]类似的记号。φ 和 χ 由两个旋量分量构成，因此 N 是单个旋量分量展开中的项数。

动能平衡条件要求基函数 g_μ 和 f_μ之间满足某种关系。狄拉克方程的矩阵表示取决于所选条件。按照 [38], ，下面给出 NKB 和 DKB 方案的矩阵表示。RKB 的表达式见附录 A。

A. 无动能平衡

采用试探形式 (3)，狄拉克方程 (1) 可写成如下矩阵形式：

$$\begin{pmatrix}\mathbf{V}^{LL} & c\boldsymbol{\Pi}^{LS}\\ c\boldsymbol{\Pi}^{SL} & \mathbf{V}^{SS} - 2c^2\mathbf{S}^{SS}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{A}\\ \mathbf{B}\end{pmatrix} = E\begin{pmatrix}\mathbf{S}^{LL} & 0\\ 0 & \mathbf{S}^{SS}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{A}\\ \mathbf{B}\end{pmatrix} \tag{4}$$

其中矩阵元为

$$\begin{aligned}&\mathbf{V}^{LL}_{\mu\nu} = \langle g_\mu|V|g_\nu\rangle, \mathbf{V}^{SS}_{\mu\nu} = \langle f_\mu|V|f_\nu\rangle, \boldsymbol{\Pi}^{LS}_{\mu\nu} = \langle g_\mu|\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}|f_\nu\rangle,\\ &\boldsymbol{\Pi}^{SL}_{\mu\nu} = \langle f_\mu|\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}|g_\nu\rangle, \mathbf{S}^{LL}_{\mu\nu} = \langle g_\mu|g_\nu\rangle, \mathbf{S}^{SS}_{\mu\nu} = \langle f_\mu|f_\nu\rangle.\end{aligned} \tag{5}$$

B. 双重动能平衡

DKB 将 RKB（见式 (A1)）与“逆动能平衡” [38]方案相结合，以确保在非相对论极限下正确描述正能量态和负能量态。波函数展开为

$$\begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix} = \sum_{\mu=1}^{2N}\left[A_\mu\begin{pmatrix}g_\mu\\ \frac{1}{2c}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}\,g_\mu\end{pmatrix} + B_\mu\begin{pmatrix}-\frac{1}{2c}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}\,f_\mu\\ f_\mu\end{pmatrix}\right]. \tag{6}$$

于是，狄拉克方程可写成如下矩阵形式：

$$\begin{aligned}&\begin{pmatrix}\mathbf{T}^{LL} + \mathbf{V}^{LL} + \frac{1}{4c^2}\mathbf{W}^{LL} & c\boldsymbol{W}^{LS}\\ c\boldsymbol{\Pi}^{SL} & \mathbf{V}^{SS} - 2c^2\mathbf{S}^{SS}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{A}\\ \mathbf{B}\end{pmatrix}\\ &= E\begin{pmatrix}\mathbf{S}^{LL} + \frac{1}{2c^2}\mathbf{T}^{LL} & 0\\ 0 & \mathbf{S}^{SS} + \frac{1}{2c^2}\mathbf{T}^{SS}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{A}\\ \mathbf{B}\end{pmatrix},\end{aligned} \tag{7}$$

其中矩阵元为

$$\begin{aligned}&\mathbf{T}^{LL}_{\mu\nu} = \langle g_\mu\,|p^2/2|\,g_\nu\rangle, \mathbf{V}^{LL}_{\mu\nu} = \langle g_\mu|V|g_\nu\rangle,\\ &\mathbf{W}^{LL}_{\mu\nu} = \langle g_\mu|\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}V\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}|g_\nu\rangle, \mathbf{S}^{LL}_{\mu\nu} = \langle g_\mu|g_\nu\rangle,\\ &\mathbf{W}^{LS}_{\mu\nu} = \langle g_\mu|\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}V - V\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} - T\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}|f_\nu\rangle,\\ &\mathbf{W}^{SL}_{\mu\nu} = \langle g_\mu|V\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} - \boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}V - \boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}T|f_\nu\rangle,\\ &\mathbf{T}^{SS}_{\mu\nu} = \langle f_\mu|V|f_\nu\rangle, \mathbf{V}^{SS}_{\mu\nu} = \langle f_\mu|V|f_\nu\rangle,\\ &\mathbf{W}^{SS}_{\mu\nu} = \langle f_\mu|\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}V\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}|f_\nu\rangle, \mathbf{S}^{SS}_{\mu\nu} = \langle f_\mu|f_\nu\rangle.\end{aligned} \tag{8}$$

III. 实指数基组和数值细节

我们使用由实指数函数组成的基组 [13, 26]:

$$g_\mu^{(i)}(\mathbf{r}) = e^{im^{(i)}\phi} r^{|m^{(i)}|} \left(e^{-\alpha_\mu r_1 - \beta_\mu r_2} \pm e^{-\beta_\mu r_1 - \alpha_\mu r_2}\right), \quad (9)$$

其中 $\mu = 1, \ldots, N$。指标 $i = 1, 2$ 表示旋量分量；自旋（s）在核间轴 z 上的投影对于 $i = 1$(2) 为 $s_z = 1/2$ $(-1/2)$。 ϕ 是绕 z旋转的角度， r 是该轴到电子的距离。 m 是 l_z的本征值，l 表示轨道角动量。例如，对于态 j_z =1/2 (j = l +s)， m 在 $i = 1$ 时取值 0，在 $i = 2$ 时取值 1。右侧的符号对于 $gerade$ 态等于 $(-1)^{m^{(j)}}$ ，对于$ungerade$态则等于 $-(-1)^{m^{(j)}}$ 。小分量 f_μ的基函数与 g_μ 相同，区别仅在于它们具有相反的宇称。

指数 α_μ 和 β_μ 以伪随机方式在若干区间内选取 [26] ，参见 [13] 中的表 I，其中给出了一个示例。前三个区间包含较小的指数值（$\alpha_\mu, \beta_\mu \sim 1$），主要影响波函数在中等距离（$r_1, r_2 \sim a_0$，其中 a_0 为玻尔半径）和远距离处的行为。其余区间包含逐渐增大的指数，用于模拟原子核附近的奇异行为。与 [13], 不同，这里所有子集的大小 n_i 均设为相等。

该基组的一个重要优势是，与高斯函数等相比，它能更好地描述点状原子核附近波函数的奇异行为（通过在基组中加入较大的指数）。此外，式 (5) 和 (8) 中出现的所有矩阵元均可通过递推关系解析计算（见 [26]），从而实现很高的精度，并完全避免数值积分。

由于我们的目标是获得高度精确的能级和波函数，因此必须使用多精度算术。基组中包含的指数范围极广，这使矩阵的条件数很差，并进一步增加了对数值精度的要求。多精度算术由软件包 MP-FUN2020 [39]实现。大多数计算中，我们使用 96 位浮点数。我们检查了结果随数值精度变化的稳定性；对于观察到不可忽略的依赖性的情况，我们提高了数值精度，以确保给出的所有位数均保持稳定。

矩阵元的计算要复杂得多
与 NKB 相比，DKB 的计算开销更大（比较公式 (5) 和 (8)）。例如，对于 $N = 1000$ ，采用 96 位精度计算时，使用英特尔至强 Gold 5220 处理器的 12 个核心，NKB 耗时约半小时，而 DKB 耗时 19 小时。

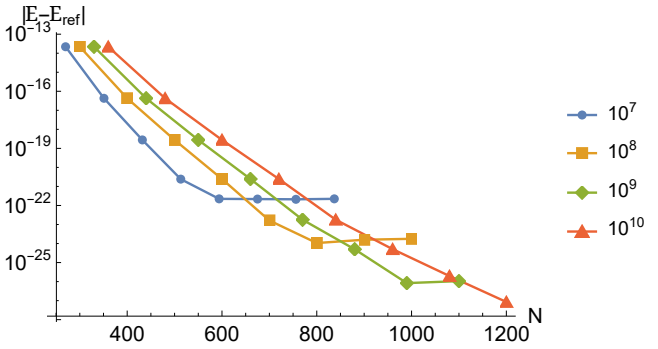

图 1：采用 NKB 基组时，H_2^+ at$R = 2.0$ 的基态能量随基组中所包含的最大指数 $\alpha_{\max}$变化的收敛情况；不同取值标注于图例中。用于估算误差 $|E - E_{\text{ref}}|$ 的能量参考值 E_{ref}列于表 I 的最后一行。

IV. 结果

除非另有说明，所有计算中我们均采用 CODATA 2018 给出的 $c = \alpha^{-1}$、 $c_a = 137.035\,999\,084$ 数值 [40]。

表 I 展示了采用 DKB 方法计算的 H_2^+ 分子离子在核间距为 $R = 2.0$ 原子单位时基态（$1s\sigma_g$）能量的收敛情况。NKB 的类似数据见附录 B 中的表 VI。此外，图 1 和图 2 以图形方式展示了两种基组的收敛情况，所用数据比表格中的数据更为全面。

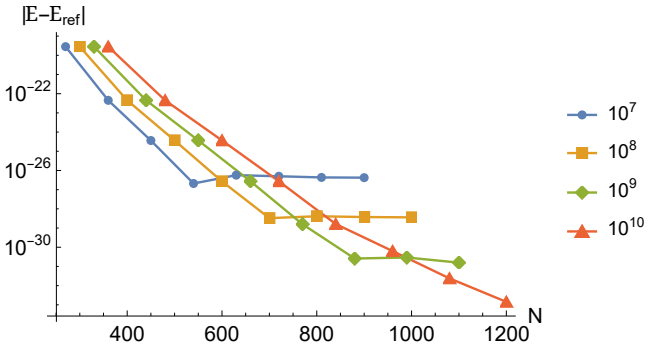

图 2：与图 1 相同，但对应 DKB 基组。

我们研究了收敛性随两个参数的变化：（i）基组中包含的指数最大值 $\alpha_{\max}$，该值从 10^7 变化到 10^{10} ，同时保持前 p 个子集不变，其中 p 介于 9 和 12 之间；（ii）每个子集中的基函数数目 n_i 。每个旋量分量的基组大小为 $N = pn_i$ 。

在 NKB 和 DKB 中也观察到了类似的行为，其中 DKB 情况下收敛更快。随着基组大小增加，精度不断提高，直至N达到某个值；超过该值后，精度便趋于饱和。当最大指数

n_i	$\alpha_{\max} = 10^8$	$\alpha_{\max} = 10^{10}$
30	$-$**1.102 641 581 032 577 164** 089 813 929 495	$-$**1.102 641 581 032 577 164** 089 813 916 081 035
40	$-$**1.102 641 581 032 577 164 118** 170 109 212	$-$**1.102 641 581 032 577 164 118** 170 109 063 546
50	$-$**1.102 641 581 032 577 164 118 12**5 368 536	$-$**1.102 641 581 032 577 164 118 12**5 368 576 888
60	$-$**1.102 641 581 032 577 164 118 125 00**2 656	$-$**1.102 641 581 032 577 164 118 125 00**2 692 652
70	$-$**1.102 641 581 032 577 164 118 124 999 9**24	$-$**1.102 641 581 032 577 164 118 124 999 9**73 845
80	$-$**1.102 641 581 032 577 164 118 124 999 9**16	$-$**1.102 641 581 032 577 164 118 124 999 95**8 261
90	$-$**1.102 641 581 032 577 164 118 124 999 9**20	$-$**1.102 641 581 032 577 164 118 124 999 957 6**80
100	$-$**1.102 641 581 032 577 164 118 124 999 9**21	$-$**1.102 641 581 032 577 164 118 124 999 957 65**4
	$\alpha_{\max} = 10^{11}$	
120	$-$1.102 641 581 032 577 164 118 124 999 957 656 2	

表 I：采用 DKB 基组计算 H_2^+ 在 $R = 2.0$ 处的基态能量，展示了基组中所含最大指数 $\alpha_{\max}$ 取不同值时的收敛情况。粗体数字表示已收敛。最后一行给出了用于估算图 1 和图 2 中误差 $|E - E_{\rm ref}|$ 的数值 $E_{\rm ref}$。数值 $\alpha_{\max} \geq 10^{10}$ 和 $n_i \geq 80$ 是以 150 位数值精度计算得到的。

$\alpha_{\max}$ 增大时，饱和会在更高的N 处出现，并且能够达到更好的精度下限。精度下限依赖于 $\alpha_{\max}$ 这一现象，可以这样理解：基组能够表示波函数在距原子核 $r \sim 1/\alpha_{\max}$ 的范围内的行为。通过计算以原子核为中心、半径为 $1/\alpha_{\max}$ 的球体对能量的贡献，并考虑波函数在短距离下的行为 $\varphi \sim r^{\gamma-1}$（其中 $\gamma = \sqrt{1 - Z^2/c^2}$），可以用一种简化方法估算能量误差的尺度。由此得到 $\Delta E \sim (1/\alpha_{\max})^{2\gamma}$。根据数据关于 $1/\alpha_{\max}$ 的幂律拟合，$Z = 1$对应的指数为 2.16，而 $2\gamma \simeq 2.00$； $Z = 90$对应的指数为 1.58（见附录 C 中表 VII 的收敛数据）；而 $2\gamma \simeq 1.51$，与上述模型相当吻合。

Z	E	c	Ref.
1	$-$1.102 641 581 032 577 164 118 124 999 957 65	c_a	本工作
	$-$1.102 641 581 032 577 164 118 1	c_a	[12]
90	$-$9 504.756 648 434 009 50	c_a	本工作
	$-$9 504.756 648 536 783 47	c_b	本工作
	$-$9 504.756 648 531	c_b	[25]

表 II：比较本文使用 DKB 得到的狄拉克基态能量与以往结果。[12]的数值取自补充说明 [44] 中给出的更精确的相对论修正值。对于$Z = 90$，我们使用不同的 c, $c_b = 137.035\,999\,074$ 重新进行了计算，以便将结果与文献 [25] 的结果进行比较。在“本文”的结果中，所有数字均已收敛。

对于较小的 n_i值，会观察到一种称为“坍陷” [41–43] 的现象，即能量低于精确能量；这是可能的，因为狄拉克能量并非变分极小值。随着基组规模增大，这种行为会消失：在饱和区域得到的数值始终高于精确能量，并且随着 $\alpha_{\max}$ 增大而降低。

总体而言，NKB 和 DKB 基组分别将基态能量计算至 27 位和 32 位有效数字。与 RKB 相比（见 [13] 和附录 A），精度有了显著提升；这与 [13], 中的讨论一致，该讨论指出，RKB 方案无法很好地描述点状原子核附近的小分量 χ。我们的结果表明，NKB 中使用的简单指数基函数改善了对 χ的描述，而更灵活的 DKB 基组兼顾了纯指数行为和动能平衡所要求的行为，因此能够提供最佳描述。

DKB 方法收敛更快，但代价是矩阵元的复杂度更高，因此需要更多计算时间。根据 ap-在应用中，DKB 或 NKB 最终可能成为最具成本效益的方法。

H_2^+ ($Z = 1$) 和 Th_2^{179+}(Z =90) 的最终结果列于表 II，并与以往的工作进行了比较。由于原子核处波函数的奇异性更强，高 Z 时精度会下降，这会减缓关于 $\alpha_{\max}$ 的收敛，正如上文所述。尽管如此，精度仍提高了五个数量级，显示出我们的方法在重准分子计算中的潜在价值。

除基态能量外，对本征值问题进行对角化还可得到狄拉克哈密顿量完整能谱的数值表示，其精度可通过计算求和规则来评估，详见下一节。作为示例，H_2^+ 的前几个激发态能量列于表 III。我们没有进行详细的收敛性研究，但所有能级给出的 21 位数字均已收敛。值得注意的是，这些计算中没有发现伪态：加上在式 (1b) 中被减去的 c^2 后， $4N$ 本征值分为 $2N$ 个正本征值，以及 $2N$ 个低于 $\frac{1}{2}$ 的负能量连续谱中的本征值

。然而，对于最大的基组规模 ($n_i \geq 90$)，在 $Z = 90$ 时发现了两个伪态。

V. 求和规则

本节中，我们使用通过完全对角化在 NKB 基组 [Eq. (4)]中展开的狄拉克方程所获得的本征值 E_n 和本征矢量 $|\psi_n\rangle$，来计算求和规则

$$S_i = \sum_n (E_n - E_0)^i \, |\langle \Psi_0 | \mathbf{r} | \Psi_n \rangle|^2, \tag{10}$$

如 [37] 中所述。$\mathbf{r}$ 是电子的位置矢量。 E_0和 $|\Psi_0\rangle$ 分别是基态的能量和波函数，该基态为偶宇称态，具有 $j_z = \pm 1/2$。选取$j_z = 1/2$后，它通过$\mathbf{r}$ 算符与具有 $j_z = -1/2$、 $1/2$和 $3/2$ 的奇宇称态耦合。因此，指标 n 遍历所有具有这些对称性的态。

S_i 的首批数值可以证明为 [37, 45]:

$$S_0 = \langle \Psi_0 | r^2 | \Psi_0 \rangle \,, \tag{11a}$$
$$S_1 = 0 \,, \tag{11b}$$
$$S_2 = 3c^2. \tag{11c}$$

将利用 Eq. (10) 得到的 S_i 数值与 Eq. (11) 的数值进行比较——后者对于 S_1 和 S_2 是精确值，对于 S_0 则可高精度计算——可以用来评估狄拉克谱离散表示的准确性。这可视为对数值格林函数准确性的一种检验

$$G(z) \simeq \sum_n \frac{|\psi_n\rangle\langle\psi_n|}{E_n - z} \,, \tag{12}$$

由于 S_i 可以写成以下形式

$$S_i = \langle \psi_0 | \mathbf{r} G(E_0) (H - E_0)^{i+1} \mathbf{r} | \psi_0 \rangle \,. \tag{13}$$

结果见表 IV，其中 $\Delta S_i = S_i^{\rm num} - S_i^{\rm exact}$， $S_i^{\rm exact}$由方程（11）给出。误差很小，并且随着基组大小的增加而减小。这有力地证明了我们对狄拉克谱的数值描述是准确且完整的。

VI. 结论

我们已证明，H_2^+ 的双中心狄拉克方程可通过在纯指数基函数基组上展开，并结合多精度算术求解，且精度几乎不受限制。我们比较了几种动能平衡条件，发现 DKB 方案 [35]的收敛最快。另一种方法是使用不施加任何动能平衡条件的纯指数基组（NKB）；其收敛较慢，但矩阵元的计算更简单，在一定程度上弥补了这一不足。最后，求和规则的计算表明，对狄拉克哈密顿量进行完全对角化，可以准确地表示格林函数。这种方法有望成为高精度相对论计算分子性质的有力工具，例如计算低-Z 以及高-Z 体系中的量子电动力学修正。

致谢。 感谢 L. Hilico 和 V. I. Korobov 对本文提出的宝贵意见。感谢法国国家研究署（ANR）通过项目编号 ANR-19-CE30-0029 提供支持。

附录 A：受限动能平衡

RKB 方案要求大分量和小分量的基函数 [32, 33]之间满足以下关系:

$$f_\mu = \frac{1}{2c} \boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} \, g_\mu \,. \tag{A1}$$

1. 狄拉克方程的矩阵形式

将（A1）代入狄拉克方程（式（1））， 得到如下狄拉克方程的矩阵形式 [38]:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V} & 2c\mathbf{T} \\ 2c\mathbf{T} & \mathbf{W} - 4c^2\mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \mathbf{S} & 0 \\ 0 & 2\mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \end{pmatrix}, \tag{A2}$$

其中矩阵元为

$$\begin{aligned} &\mathbf{V}_{\mu\nu} = \langle g_\mu | V | g_\nu \rangle \,, \mathbf{T}_{\mu\nu} = \left\langle g_\mu \left| p^2/2 \right| g_\nu \right\rangle \,, \\ &\mathbf{S}_{\mu\nu} = \langle g_\mu | g_\nu \rangle \,, \mathbf{W}_{\mu\nu} = \langle g_\mu | \boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} V \boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} | g_\nu \rangle \,. \end{aligned} \tag{A3}$$

2. 数值结果

我们使用第 III 节所述的指数基函数实现了式 (A2)。结果列于表 V。能量对 n_i 的依赖关系与 [13] 中采用类似 RKB 基组和迭代方法所得的结果非常接近（见该文献中的表 II）。这证实了直接求解四分量本征值问题（式 (A2)）与 [13, 14] 基于迭代求解二分量线性方程组的方法等价。使用 $\alpha_{\max} = 10^8$ 和 10^{10} 得到的结果基本相同，这表明精度仅受限于相对于 n_i的缓慢收敛。外推至 $n_i \to \infty$ 将得到与 [13], 中发表的相同基态能量，其不确定度约为 10^{-20} 原子单位。不过，我们在此不进行这项分析，因为如第 IV 节所述，NKB 和 DKB 基组的收敛速度快得多，且结果更精确。

态	$\lvert j_z\rvert$	E （本工作）	E [24]
$2p\sigma_u$	1/2	−0.667 552 771 993 113 045 809	−0.667 552 771 8
$2p\pi_u$	1/2	−0.428 781 160 212 631 303 442	−0.428 781 158 4
$2p\pi_u$	3/2	−0.428 774 447 992 646 216 404	
$2s\sigma_g$	1/2	−0.360 871 070 577 597 640 901	−0.360 871 069 5
$3p\sigma_u$	1/2	−0.255 419 704 748 235 324 061	−0.255 419 703 3
$3d\sigma_g$	1/2	−0.235 781 268 452 381 629 103	−0.235 781 268 1
$3d\pi_g$	1/2	−0.226 703 071 340 986 072 893	−0.226 703 069 6
$3d\pi_g$	3/2	−0.226 701 493 971 348 876 268	

表 III：H_2^+ 在 $R = 2.0$处前八个激发态的能量。所有位数均已收敛。请注意， π 态会产生精细结构双重态。

n_i	$-\Delta S_0/S_0$	$-S_1$	$\Delta S_2/S_2$
30	5.8×10^{-14}	1.4×10^{-12}	2.5×10^{-8}
40	1.4×10^{-16}	2.3×10^{-15}	4.8×10^{-11}
50	2.8×10^{-18}	7.2×10^{-18}	3.7×10^{-12}
60	1.5×10^{-20}	8.5×10^{-20}	1.1×10^{-14}
70	1.3×10^{-22}	5.0×10^{-22}	4.3×10^{-17}
80	1.0×10^{-23}	2.4×10^{-23}	9.9×10^{-18}
90	2.1×10^{-24}	1.8×10^{-24}	3.6×10^{-19}
100	2.1×10^{-24}	7.3×10^{-26}	2.3×10^{-21}

表 IV：采用 NKB 基组和 $\alpha_{\max} = 10^8$，在 $R = 2.0$下 H_2^+ 基态的求和规则（见式 (10)）。

附录 B：无动能平衡

表 VI 展示了我们通过计算得到的 H_2^+ 分子离子（$Z = 1$）基态（$1s\sigma_g$）能量数值结果对于核间距为 $R = 2.0$ 原子单位的情况，采用无动力学平衡方法得到的结果。其收敛速度比 DKB 慢（见表 I），但对于本文测试的最大基组大小，NKB 仍可达到 27 位精度。

附录 C：Th_2^{179+} 的基态能量

为了研究我们的方法对强束缚（高-Z）系统的适用性，我们使用 DKB 计算了 Th_2^{179+}分子（$Z = 90$）在 $R = 2.0/Z$ 原子单位下的基态能量。基组是将区间边界乘以 Z 得到的，在这些区间内生成指数 α_i，β_i。我们的结果见表 VII。其收敛速度远慢于 $Z = 1$（与表 I 比较），但我们仍获得了 18 位收敛数字，相较于文献 [25]提高了 5 个数量级。

[1] S. Alighanbari、G. S. Giri、F. L. Constantin、V. I. Korobov 和 S. Schiller，《利用 HD^+ 离子精确检验量子电动力学并测定基本常数》，《自然》**581**, 152 (2020). [2] S. Patra、M. Germann、J.-Ph. Karr、M. Haidar、L. Hilico、V. I. Korobov、F. M. J. Cozijn、K. S. E. Eikema、W. Ubachs 和 J. C. J. Koelemeij，《通过激光光谱学测量 HD^+ 的质子-电子质量比，精度达到万亿分之一》，《科学》**369**, 1238 (2020). [3] I. Kortunov、S. Alighanbari、M. G. Hansen、G. S. Giri、S. Schiller 和 V. I. Korobov，《在载波分辨区间通过离子系综的高分辨率光学光谱学测定质子-电子质量比》，《自然·物理》**17**, 569 (2021). [4] V. I. Korobov、L. Hilico 和 J.-Ph. Karr，《氢分子离子的基本跃迁和电离能，不确定度仅为数个万亿分之一》，《物理评论快报》**118**, 233001 2017( ). [5] V. I. Korobov 和 J.-Ph. Karr，《氢分子离子中的转动 - 振动自旋平均跃迁》，《物理评论 A》**104**, 032806 (2021). [6] J.-Ph. Karr 和 J. C. J. Koelemeij，《提取 HD^+中的自旋平均转动-振动跃迁频率》，arXiv:2212.11683.[7] M. Germann, S. Patra, J.-Ph. Karr, L. Hilico, V. I. Ko- robov, E. J. Salumbides, K. S. E. Eikema, W. Ubachs, and J.C.J. Koelemeij, HD^+的振动和转动所揭示的三体量子电动力学检验及第五种力约束，《物理评论研究》**3**, L022028 (2021). [8] C. Delaunay, J.-Ph. Karr, T. Kitahara, J. C. J. Koelemeij, Y. Soreq, J. Zupan, 关于轻新物理光谱学界限的自洽提取，arXiv.2210.10056.[9] W. Greiner, B. M¨uller, and J. Rafelski, 强场量子电动力学（Springer-Verlag，柏林，1985年）。[10] I. A. Maltsev, V. M. Shabaev, R. V. Popov, Y. S. Kozhedub, G. Plunien, X. Ma, Th. St¨ohlker, and D. A. Tumakov, 如何在低能重离子碰撞中观测真空衰变，《物理评论快报》**123**, 113401 2019( ). [11] A. N. Artemyiev and A. Surzhykov, 双原子准分子的能级量子电动力学修正，《物理评论快报》**114**, 243004 (2015). [12] O. Kullie and S. Schiller, 双中心狄拉克方程的解

方程的有限元技术解法，精度达20位，《物理评论 A》105, 052801 (2022). [13] H. D. Nogueira, V. I. Korobov, and J.-Ph. Karr, 采用迭代方法高精度求解氢分子离子的狄拉克方程，《物理评论 A》105, L060801 (2022). [14] W. Kutzelnigg, 相对论修正的微扰理论 1：狄拉克方程的非相对论极限及直接微扰展开，Z. Phys. D 11, 15 (1989). [15] U. D. Jentschura, P. J. Mohr, and G. Soff, 低核电荷下 K 和 L 壳层的电子自能，《物理评论 A》63, 042512 (2001). [16] V. A. Yerokhin and A. V. Maiorova, 使用狄拉克格林函数计算量子电动力学效应，《Symmetry》12, 800 2020( ). [17] P. I. Pavlik and S. M. Blinder, 化学键中的相对论效应：H_2^+ 分子，《化学物理学杂志》46, 2749 (1967). [18] B. M¨uller and W. Greiner, 双中心狄拉克方程，Z. Naturforsch. A 31, 1 (1976). [19] F. Mark and U. Becker, H_2^+ 分子的相对论能量修正，Phys. Script. 36, 393 (1987). [20] L. LaJohn and J. D. Talman, 分子几何构型中狄拉克方程的极小极大变分解，《化学物理快报》189, 383 (1992). [21] F. A. Parpia and A. K. Mohanty, 单电子狄拉克方程线性展开法收敛性的数值研究，《化学物理快报》238, 209 (1995). [22] R. Franke, 基于“直接微扰理论”的单电子狄拉克方程迭代解法的数值研究，《化学物理快报》264, 495 (1997). [23] A. N. Artemyev, A. Surzhykov, P. Indelicato, G Plu- nien, and Th. St¨ohlker, 卡西尼坐标下双中心狄拉克问题的有限基组方法，《J. Phys. B》43, 235207 (2010). [24] F. Fillion-Gourdeau, E. Lorin, and A. D. Bandrauk, 双原子分子定态狄拉克方程的数值解：无伪态的B样条，《物理评论 A》85, 022506 (2012). [25] I. I. Tupitsyn and D. V. Mironova, 单电子双原子分子离子基态的相对论计算，Opt. Spectrosc. 117, 351 (2014). [26] Ts. Tsogbayar and V. I. Korobov, H_2^+ 分子离子的 $1s\sigma$ 和 $2p\sigma$ 电子态以及反质子氦He^+p类分子态的相对论修正，《化学物理学杂志》125, 024308 (2006). [27] W. Kutzelnigg, 不发生变分塌缩的狄拉克算符基组展开，Int. J. Quant. Chem 25, 107 (1984). [28] M. Lewin and E. S´er´e, 狄拉克计算中的伪模及其避免方法，载于 *Many-Electron Ap-proaches in Physics, Chemistry and Mathematics*，编者：V. Bach and L. Delle Site，《数学物理研究》(Springer，沙姆，2014年)。[29] J. D. Talman，《狄拉克方程的极小极大原理》，《物理评论快报》**57**，1091（1986年）。[30] J. Dolbeault、M. J. Esteban 和 E. S´er´e，《原子与分子物理学中相对论计算的一种变分方法》，Int. J. Quant. Chem. **93** 149（2003年）。[31] R. N. Hill 和 C. Krauthauser，《单粒子狄拉克方程变分塌缩问题的一种解法》，《物理评论快报》**72**，2151（1994年）。[32] R. E. Stanton 和 S. Havriliak，《动能平衡：狄拉克计算中变分安全性问题的一种部分解决方案》，《化学物理学杂志》**81**，1910（1984年）。[33] K. G. Dyall 和 K. Faegri, Jr.，《有限高斯基组中狄拉克方程求解的动能平衡与变分界限失效》，《化学物理快报》**174**，25（1990年）。[34] L. Visscher、O. Visser、P. J. C. Aerts 和 W. C. Nieuwpoort，《相对论计算中收缩基组的动能平衡》，Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp. **25**，131（1991年）。[35] V. M. Shabaev、I. I. Tupitsyn、V. A. Yerokhin、G. Plunien 和 G. Soff，《狄拉克方程基组展开的双重动能平衡方法》，《物理评论快报》**93**，130405（2004年）。[36] A. A. Kotov、D. A. Glazov、V. M. Shabaev 和 G. Plunien，《重高电荷准分子的单电子能谱：有限基组方法》，Atoms **9**，44（2021年）。[37] G. W. F. Drake 和 S. P . Goldman，《离散基组方法在狄拉克方程中的应用》，《物理评论 A》**23**，2093（1981年）。[38] Q. Sun、W. Liu 和 W. Kutzelnigg，《四分量相对论计算中限制、非限制、逆向和双重动能平衡的比较》，《理论化学通讯》**129**，423（2011年）。[39] D. H. Bailey, MPFUN2020：线程安全的任意精度软件包（完整文档），参见 https://
www.davidhbailey.com/dhbpapers/mpfun2020.pd

f

（未发表）。[40] E. Tiesinga、P. J. Mohr、D. B. Newell 和 B. N. Tay- lor，《基本物理常数的 CODATA 2018 年推荐值》，《现代物理评论》**93**，025010（2021）。[41] K. Faegri, Jr.，《元素 K-Uuo 的相对论高斯基组》，《理论化学通讯》**105**，252（2001）。[42] H. Tatewaki、T. Koga 和 Y. Mochizuki，《四分量相对论高斯基组中的坍陷》，《化学物理快报》**375**，399（2003）。[43] K. G. Dyall，《平衡问题：电子和正电子的动能平衡》，《化学物理》**395**，35（2012）。[44] 感谢 O. Kullie 向我们确认了这一数值。[45] A. Dalgarno 和 S. T. Epstein，《变分波函数的求和规则》，《化学物理学杂志》**50**，2837（1969）。

n_i	$\alpha_{\max} = 10^8$	$\alpha_{\max} = 10^{10}$
30	**−1.102 641 581 032 577 164** 817 576	**−1.102 641 581 032 577 164** 817 577
40	**−1.102 641 581 032 577 164** 463 630	**−1.102 641 581 032 577 164** 463 628
50	**−1.102 641 581 032 577 164** 238 103	**−1.102 641 581 032 577 164** 238 103
60	**−1.102 641 581 032 577 164 1**50 087	**−1.102 641 581 032 577 164 1**50 087
70	**−1.102 641 581 032 577 164 1**41 481	**−1.102 641 581 032 577 164 1**41 481
80	**−1.102 641 581 032 577 164 1**33 131	**−1.102 641 581 032 577 164 1**33 131
90	**−1.102 641 581 032 577 164 1**30 716	**−1.102 641 581 032 577 164 1**30 716
100	**−1.102 641 581 032 577 164 1**26 142	**−1.102 641 581 032 577 164 1**26 142

表 V：使用 RKB 基组计算 H_2^+ 在 $R = 2.0$ 处的基态能量收敛情况，基组中包含不同的最大指数值 $\alpha_{\max}$。粗体数字表示已收敛。

n_i	$\alpha_{\max} = 10^8$	$\alpha_{\max} = 10^{10}$
30	**−1.102 641 581 032 5**99 064 556 576 400 842	**−1.102 641 581 032 5**99 064 558 575 251 726
40	**−1.102 641 581 032 577** 206 904 005 189 779	**−1.102 641 581 032 577** 206 903 909 324 324
50	**−1.102 641 581 032 577 164** 396 302 629 401	**−1.102 641 581 032 577 164** 396 294 032 166
60	**−1.102 641 581 032 577 164 1**20 584 096 424	**−1.102 641 581 032 577 164 1**20 583 064 101
70	**−1.102 641 581 032 577 164 118 1**41 273 724	**−1.102 641 581 032 577 164 118 1**42 857 619
80	**−1.102 641 581 032 577 164 118 12**3 938 353	**−1.102 641 581 032 577 164 118 125** 507 671
90	**−1.102 641 581 032 577 164 118 12**3 415 736	**−1.102 641 581 032 577 164 118 125 0**19 588
100	**−1.102 641 581 032 577 164 118 12**3 227 381	**−1.102 641 581 032 577 164 118 125 00**0 808

表 VI：与表 V 相同，但使用 NKB 基组。

n_i	$\alpha_{\max}/Z = 10^8$	$\alpha_{\max}/Z = 10^{10}$
60	**−9 504.756 648 434 007** 951 288	**−9 504.756 648 434 009 49**9 551
70	**−9 504.756 648 434 007** 761 385	**−9 504.756 648 434 009 49**9 550
80	**−9 504.756 648 434 007** 970 559	**−9 504.756 648 434 009 49**9 570
90	**−9 504.756 648 434 00**8 102 338	**−9 504.756 648 434 009 49**9 639
100	**−9 504.756 648 434 00**8 162 438	**−9 504.756 648 434 009 49**9 723
	$\alpha_{\max}/Z = 10^{11}$	
120	−9 504.756 648 434 009 500 732	

表 VII：使用 DKB 基组时，Th_2^{179+} ($Z = 90$) 在 $R = 2.0/Z$ 处基态能量的收敛情况。使用$\alpha_{\max}/Z = 10^{10}$ 和 $n_i \geq 90$ 得到的数值采用了 150 位数值精度，而使用 $\alpha_{\max}/Z = 10^{11}$ 和$n_i = 120$ 得到的数值采用了 300 位数值精度。