

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СЛУЧАЙНОЙ ФАЗЫ
К РАСЧЕТУ СПЕКТРА ВОЗБУЖДЕНИЙ ЛЕГКИХ АТОМОВ

Ю. Ю. Дмитриев, Л. Н. Лабзовский и О. П. Скларов

Методом случайной фазы, являющимся обобщением метода Хартри—Фока, рассчитаны энергии переходов и силы осцилляторов для низших уровней атома бериллия. Расчеты улучшают согласие с экспериментом, а также указывают на сугубо одночастичный характер возбуждений.

Метод случайной фазы является развитием теории Хартри—Фока и с успехом применялся при изучении различных многоэлектронных систем [1]. В частности, этот метод применялся и при расчете атомных спектров [2]. В данной работе возможности этого метода исследуются на примере атома Be, для низших уровней которого рассчитаны энергии возбуждения и вероятности дипольных переходов.

Исследование спектра возбуждений системы можно проводить, изучая уравнения движения для оператора D_e^+ , переводящего основное состояние $|\psi_0\rangle$ с энергией E_0 в возбужденное состояние $|\psi_e\rangle$ с энергией E_e .

$$D_e^+ |\psi_0\rangle = |\psi_e\rangle, \quad (1)$$

$$[HD_e^+] = \omega_e D_e^+, \quad (2)$$

где H — полный гамильтониан атома, $\omega_e = E_e - E_0$. Приближение случайной фазы заключается в выборе оператора D_e^+ в виде

$$D_e^+ = \sum_r (Y_{er} C_r^+ + Z_{er} C_r) \equiv \sum_r X_{er} A_r, \quad (3)$$

где C_r^+ , C_r — операторы рождения и уничтожения пар частица—дырка, а X_{er} — матрица коэффициентов, подлежащих определению. Считая, что уравнения движения для оператора D_e^+ по-прежнему имеют вид (2), и подставляя (3), получим

$$[HA_t] = \sum_s O_{ts} A_s, \quad (4)$$

$$O_{ts} = \sum_e (X^{-1})_{te} \omega_e X_{es} \quad (5)$$

или

$$O^T X_e = \omega_e X_e, \quad (6)$$

где X_e — вектор-столбец матрицы X . Таким образом, задача о нахождении спектра возбуждений в приближении случайной фазы сводится к диагонализации матрицы O^T . Расшифровывая теперь значки s, t : $s \equiv i\alpha$, $t \equiv j\beta$, $ij \leq N$, $\alpha\beta > N$ (N — число электронов в атоме), где $ij\alpha\beta$ нумеруют собственные значения оператора Хартри—Фока

$$h^{X\Phi} \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k, \quad (7)$$

и определяя из уравнения (4) матричные элементы O_{is} , получим из (6) бесконечную систему алгебраических уравнений для коэффициентов $X_{es} \equiv X_{ia}^e$. Требование нормировки и ортогональности волновых функций приводит в приближении случайной фазы к условию

$$\sum_i (Y_{ei}^* Y_{e'i} - Z_{ei}^* Z_{e'i}) = \delta_{ee'}. \quad (8)$$

Сила осциллятора для дипольного перехода, усредненная по поляризациям, в приближении случайной фазы представляется в виде [2]

$$\bar{f}_e = \frac{4}{3} \omega_e \left| \sum_{i\alpha} \rho(i\alpha) (Y_{i\alpha}^e - Z_{i\alpha}^e) \right|^2, \quad (9)$$

где

$$\rho(i\alpha) = \int R_i(r) R_\alpha(r) r dr, \quad (10)$$

а $R_k(r)$ — радиальная часть функции $r\varphi_k(\mathbf{r})$.

Для уяснения смысла различных компонент вектора X_e полезно вычислить матрицу перехода 1-го порядка из основного в возбужденное состояние

$$\rho_1^{(0e)} = N \int |\psi_e\rangle \langle \psi_0| dx_2, \dots, dx_N. \quad (11)$$

В приближении случайной фазы эта матрица имеет вид

$$\rho_1^{(0e)} = \sum_{i\alpha} [\varphi_\alpha^*(x_1) \varphi_i(x_1) Y_{i\alpha}^e - \varphi_i^*(x_1) \varphi_\alpha(x_1) Z_{i\alpha}^e], \quad (12)$$

что совпадает с линеаризованной матрицей перехода 1-го порядка между состояниями

$$\psi_0 = \bar{C}_0 \Phi_0 + \sum_{i\alpha} \bar{C}(i\alpha) \Phi_{i\alpha}, \quad (13)$$

$$\psi_e = C_0 \Phi_0 + \sum_{i\alpha} C(i\alpha) \Phi_{i\alpha} \quad (14)$$

(Φ_0 , $\Phi_{i\alpha}$ — слейтеровские детерминанты, соответствующие основному и однократно возбужденным состояниям атома), если положить

$$Y_{i\alpha}^e = \bar{C}_0 C(i\alpha), \quad (15)$$

$$Z_{i\alpha}^e = -C_0 \bar{C}(i\alpha). \quad (16)$$

Таким образом, вектор Y_e описывает корреляцию электронов в возбужденном состоянии, а вектор Z_e — перестройку одночастичных состояний в атоме.

В настоящей работе система уравнений (6) разрешалась для перехода атома Be из основного состояния $1S$ в возбужденное $1P$ с учетом двух дырок (1s) и (2s) и одной частицы (2p). Как показано в [3], уравнения (6) являются уравнениями Эйлера для задачи на стационарные значения некоторого функционала, причем для первого возбуждения условие стационарности является также условием минимальности. В настоящей работе мы вычисляли минимум этого функционала, помимо варьирования линейных параметров X_{ia}^e , также варьированием экспоненциального параметра функции (2p). В качестве остальных одноэлектронных функций использовались водородоподобные функции [4]. Результаты расчета приведены в таблице. Отметим, что экспоненциальный параметр функции (2p) после варьирования совпадает с соответствующим параметром аналитической функции, полученной при минимизации энергии атома в состоянии $1P$ [4].

Переход	ω_a	ω_b	$\omega_{ХФ}$	$\omega_{\text{эксп.}}$	\bar{f}_a	\bar{f}_b	$\bar{f}_{ХФ}$
$(1s)^2 (2s)^2 1S \rightarrow (1s)^2 (2s) (2p) 1P$	0.174	0.188	0.149	0.194	1.09	1.71	1.82
$(1s)^2 (2s)^2 1S \rightarrow (1s) (2s)^2 (2p) 1P$	4.516						
$(1s)^2 (2s)^2 1S \rightarrow (1s)^2 (2s) (3s) 1S$	0.298						
$(1s)^2 (2s)^2 1S \rightarrow (1s) (2s)^2 (3s) 1S$	4.79						
				0.249			

a — результаты настоящей работы, b — результаты работы [2].

Аналогичный расчет проводили также авторы [2], которые, однако, ограничились рассмотрением лишь одной дырки в валентной оболочке. Далее, в работе [2] состояния частиц повсюду описываются p -функциями, что приводит к искажению симметрии основного состояния атома. При последовательном учете симметрии для перехода $1S \rightarrow 1P$ следует положить $Z_e \equiv 0$, и метод случайной фазы сводится к обычному методу наложения конфигураций для возбужденного состояния, без исправления основного состояния. Численный результат, полученный в [2] для частоты перехода (см. таблицу), в силу существования упомянутого вариационного принципа имеет, по-видимому, случайный характер.

В рассматриваемом приближении мы получаем два собственных числа ω_1 и ω_2 матрицы O^T , отвечающих возбуждениям $(1s \rightarrow 2p)$ и $(2s \rightarrow 2p)$. Эти возбуждения носят сугубо одночастичный характер, что видно из отношения весов $C(i\alpha)$ смешанных конфигураций

$$C_{\omega_1}(1s, 2p)/C_{\omega_1}(2s, 2p) = 0.0006, \quad C_{\omega_2}(2s, 2p)/C_{\omega_2}(1s, 2p) = -0.0006.$$

Аналогичным способом рассматривался также переход в возбужденное $1S$ -состояние с учетом двух дырок и одной частицы $(3s)$. В этом случае использовались только линейные параметры. Возбуждения также оказались одночастичными.

Литература

- [1] Д. Таулес. Квантовая механика систем многих частиц. М., 1963.
- [2] P. L. Altick, A. E. Glassgold. Phys. Rev., 133, 632, 1964.
- [3] Y. Y. Dmitriev, L. N. Labzowsky. Phys. Lett., 29, 44, 1969.
- [4] М. Г. Веселов, И. М. Антонова, В. Ф. Братцев, И. В. Кириллова. Опт. и спектр., 10, 693, 1961.

Поступило в Редакцию 6 февраля 1970 г.