

## СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ТИПА ХАРТРИ ДЛЯ КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ И ШИРИНЫ УРОВНЕЙ ДВАЖДЫ ВОЗБУЖДЕННОГО ГЕЛИЯ

В. В. Кучинский

Построена система уравнений типа уравнений Хартри для описания нестационарных состояний. В качестве примера вычислена энергия и ширина дважды возбужденного  $(2s3s)^1S$ -состояния гелия, которое соответствует резонансу в рассеянии электрона на  $He^+$  при 35 эв.

1. В настоящее время расчет квазистационарных состояний стал необходимостью во многих теоретических и экспериментальных исследованиях. Методы расчета этих состояний недостаточно разработаны и в некоторых случаях даже противоречивы. В них используется обычно проекционная техника Фешбаха или формализм Капура—Пайерлса, прошедшие в атомную физику из теории ядра. В настоящей статье предлагается естественное обобщение одного из методов расчета связанных состояний атома на случай нестабильных состояний.

Второй раздел работы посвящен выводу и обсуждению системы уравнений, аналогичных системе уравнений Хартри, для состояний с конечным временем жизни. В третьем разделе предлагается метод конкретного расчета  $(2s3s)$ -состояния гелия, для которого в настоящее время существуют достаточно надежные экспериментальные и теоретические данные [4-6]. В четвертом разделе изложены соображения о практических возможностях и перспективах метода, а также сравнение с экспериментом.

2. Хорошо известно, что ни классические методы Хартри и Хартри—Фока, ни метод наложения конфигураций в своей обычной формулировке не могут привести к распаду описываемого ими состояния; энергия, получаемая при рассмотрении системы, всегда вещественна. Каким бы образом в рамках этих методов мы не рассматривали, например, атом с несколькими возбужденными электронами, правильного результата — ухода, в сплошной спектр одного или нескольких электронов — не получится, так как мы заведомо рассматриваем в качестве решения только стационарные состояния. Естественное продолжение метода Хартри в этом случае можно видеть в допущении в качестве возможных решений уравнения Шредингера функций сплошного спектра. Основная трудность на этом пути — расходимость интегралов от растущих функций в одной из полуплоскостей комплексного волнового числа  $k$  (мы будем брать в качестве соответствующей нефизическому листу полуплоскости полуплоскость  $\text{Im}k < 0$ ) — может быть устранена методом, предложенным в работах [1-3]. Надо отметить, что этот метод корректного вычисления интегралов путем аналитического продолжения в области  $\text{Im}k < 0$  дает возможность расширить класс используемых функций во многих задачах теории атома и теории столкновений. Под аналитическим продолжением



матричного элемента гамильтониана мы будем понимать выражение типа [2, 3]

$$A(k) : \int \varphi(k, r) \hat{H} \varphi(k, r) d\tau = \frac{ik}{2} + \int [\varphi(k, r) H \bar{\varphi}(k, r) - (\bar{\varphi}'(k, r))] dr, \quad (1)$$

где  $H = (d^2/dr^2) - V(r)$ ,  $\varphi(k, r) \sim \bar{\varphi}(k, r) \equiv e^{ikr}$ ;  $\varphi(k, r)$  непрерывна вместе с первыми производными, при произвольном фиксированном  $r$   $\varphi(k, r)$  аналитическая во всей плоскости  $k$ .

В дальнейшем мы не будем каждый раз писать перед интегралом символ аналитического продолжения  $A(k)$ : считается, что всегда можно провести по (1) аналитическое продолжение в любую нужную область. Выше были перечислены свойства, которым должны удовлетворять  $\varphi(k, r)$ , соответственно им расширим класс допустимых решений уравнения Шредингера [2]. Легко видеть, что рассматриваются решения, удовлетворяющие принципу предельного поглощения на вещественной оси  $k$ ; обычные стационарные состояния входят сюда как частный случай.

Проведем рассмотрение задачи о нестабильном состоянии в одноэлектронном приближении. Применяемый формализм можно рассматривать как аналог метода Хартри в расширенном варианте. Волновую функцию для  $N$  электронов выбираем в виде

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) + \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (2)$$

Часть функций  $\varphi_i$ ,  $\psi_i$  может относиться к сплошному спектру. Два слагаемых в волновой функции взяты для простоты и наглядности изложения, как будет видно из дальнейшего, наличие  $M > 2$  слагаемых вызывает только количественные трудности.

В рамках излагаемого метода может быть проведен и учет спина. Выражение для энергии системы с гамильтонианом

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i}$$

запишется в виде

$$E = \frac{\int \Phi H \Phi d\tau_N}{\int \Phi^2 d\tau_N} = \sum_{i=1}^N \left[ \left( H_i^{\dagger} + \frac{1}{2} W_i^{\dagger} \right) \{\eta\} + \left( H_i^{\ddagger} + \frac{1}{2} W_i^{\ddagger} \right) \{v\} + 2 \left( H_{i_2}^{\dagger} + \frac{1}{2} W_{i_2}^{\dagger} \right) \{\xi\} \right].$$

Здесь

$$\eta_i = \int \varphi_i^2 d\tau, \quad v_i = \int \psi_i^2 d\tau, \quad \xi_i = \int \varphi_i \psi_i d\tau, \quad \{\eta\} = \prod_{i=1}^N \eta_i; \quad \{v\} = \prod_{i=1}^N v_i, \quad (3)$$

$$\{\xi\} = \prod_{i=1}^N \xi_i, \quad H_i^{\dagger} = \frac{1}{\eta_i} \int \varphi_i h_i \varphi_i d\tau, \quad W_i^{\dagger} = \sum_{j=1}^N \iint \frac{\varphi_i^2(\mathbf{r}) \varphi_j^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \eta_i \eta_j} d\tau d\tau',$$

$$H_i^{\ddagger} = \frac{1}{v_i} \int \psi_i h_i \psi_i d\tau, \quad W_i^{\ddagger} = \sum_{j=1}^N \iint \frac{\psi_i^2(\mathbf{r}) \psi_j^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| v_i v_j} d\tau d\tau',$$

$$H_{i_2}^{\dagger} = \frac{1}{\xi_i} \int \varphi_i h_i \psi_i d\tau = \frac{1}{\xi_i} \int \psi_i h_i \varphi_i d\tau, \quad W_{i_2}^{\dagger} = \sum_{j=1}^N \iint \frac{\varphi_i(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \xi_i \xi_j} d\tau d\tau'.$$

Штрих при сумме означает отсутствие члена с  $j = i$ . Мы предполагаем в общем случае, что функции  $\varphi_1(\mathbf{r}), \varphi_2(\mathbf{r}) \dots \varphi_p(\mathbf{r}), \psi_1(\mathbf{r}) \dots$  неортогональны и ненормированны. Вариационный принцип в нашем случае имеет предельно простой вид  $\delta E = 0$  относительно вариации любой из  $2N$  функ-



ций (мы считаем их независимыми). После обычных вычислений приходим к системе  $2N$  уравнений

$$\left. \begin{aligned} (h - \varepsilon_i) \varphi_i(\mathbf{r}) + \frac{V_1^i(r) - a_i b_i V_{12}^i(r)}{1 - a_i b_i} \varphi_i(\mathbf{r}) &= \frac{b_i}{1 - a_i b_i} (V_2^i(r) - V_{12}^i(r)) \psi_i(\mathbf{r}), \\ (h - \varepsilon_i) \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{V_2^i(r) - a_i b_i V_{12}^i(r)}{1 - a_i b_i} \psi_i(\mathbf{r}) &= \frac{a_i}{1 - a_i b_i} [V_1^i(r) - V_{12}^i(r)] \varphi_i(\mathbf{r}), \\ a_i &= \frac{\eta_i(\xi)}{\xi_i(\eta)}, \quad b_i = \frac{\nu_i(\xi)}{\xi_i(\nu)}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Через  $\varepsilon_i$  обозначено выражение

$$\varepsilon_i = \frac{1}{D} [(H_1^i + W_1^i)(\eta) + (H_2^i + W_2^i)(\nu) + 2(H_{12}^i + W_{12}^i)(\xi)], \quad D = \int \Phi^2 d\tau_N, \quad (5)$$

а потенциалы  $V_1^i(r)$ ,  $V_2^i(r)$ ,  $V_{12}^i(r)$  вычисляются по формулам

$$\left. \begin{aligned} V_1^i(r) &= \sum_{j=1}^N \frac{\varphi_j^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \eta_j} d\tau', \quad V_2^i(r) = \sum_{j=1}^N \frac{\psi_j^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \nu_j} d\tau', \\ V_{12}^i(r) &= \sum_{j=1}^N \frac{\varphi_j(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \xi_j} d\tau'. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Эта самосогласованная система аналогична расширенной схеме Хартри при вещественных  $\varepsilon_i$ ; итерационный процесс для нее должен быть в определенной мере близок к процедуре решения системы Хартри. Через  $\varepsilon_i$  выражается полная энергия системы

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2D} \sum_{i=1}^N [W_1^i(\eta) + W_2^i(\nu) + 2W_{12}^i(\xi)]. \quad (7)$$

Условно каждое  $\varepsilon_i$  можно понимать как некоторую усредненную энергию  $i$ -го электрона в стационарном состоянии в поле ядра и других электронов.

3. Рассмотрим дважды возбужденное ( $2s3s$ )-состояние гелия. Оно лежит на фоне сплошного спектра. Система (4) будет состоять из четырех уравнений. К сожалению, из-за возможностей ЭВМ мы не могли выполнить решение всех уравнений; при практическом рассмотрении самосогласование частично не принималось во внимание, так как функции  $2s^1S$ -состояния He и  $1s$ -состояния иона He<sup>+</sup> считались известными, что дало возможность рассматривать только два уравнения. Волновая функция записывалась в виде

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) + B(k) \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2).$$

Коэффициент  $B(k)$  выделен для удобства дальнейшего рассмотрения. Приближенные волновые функции для  $1s$ - и  $2s$ -состояний выберем так, чтобы они были ортогональны

$$\left. \begin{aligned} \varphi_2(\mathbf{r}) &= \frac{\beta \sqrt{3}}{c} f(1, \beta) + \left( -\frac{\alpha + \beta}{c} \right) f(2, \beta), \quad \psi_2(\mathbf{r}) = f(1, \alpha), \\ c &= \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 - \alpha\beta}, \\ f(n, \gamma) &= (2\gamma)^{n+\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\gamma r} Y_{00}(\theta, \varphi), \quad \int \varphi_2 \psi_2 d\tau = \xi_2 = 0. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Первый электрон из  $3s$ -состояния уходит в сплошной спектр, второй же переходит из  $2s$ - в  $1s$ -состояние положительного иона гелия. Для этого случая уравнения (4) надо переписать в несколько ином виде. В эти уравнения входят величины  $\varepsilon_i$ , определенные равенством (5). Удобнее перейти



к такому отсчету энергии, чтобы одно уравнение описывало бы связанное состояние типа  $3s$ , а другое относилось к несвязанному электрону в кулоновском поле иона  $\text{He}^+$ . Перекрестные члены в уравнениях учитывают взаимное влияние этих каналов. Иными словами, средняя энергия  $\epsilon_i$  в уравнении для  $\psi_1(\mathbf{r})$  должна быть заменена на  $\Delta E_+ = E - E_{1s}$ , где  $E$  — полная энергия системы, а  $E_{1s}$  есть энергия иона  $\text{He}^+$  в  $1s$ -состоянии (т. е.  $E_{1s} = -2$ ). Такое определение и будет соответствовать принятому нами предположению, что второй электрон совершает переход в  $1s$ -состояние, за счет чего первый электрон выходит в сплошной спектр. Соответственно  $\epsilon_i$  в уравнении для  $\psi_1(\mathbf{r})$  заменим на  $\Delta E_- = E - E_{2s}$ , где  $E_{2s}$  есть энергия  $2s$ -состояния  $\text{He}$  (взаимодействием электронов и эффектом экранировки мы пренебрегаем, учитывая, что оба электрона в атоме возбуждены).

Обозначая

$$k_+ = +\sqrt{2\Delta E_+}, \quad k_- = -\sqrt{2\Delta E_-}, \quad k^2 = 2E,$$

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \frac{\chi_-(k, r)}{r} Y_{00}(\theta, \varphi); \quad \psi_1(\mathbf{r}) = \frac{\chi_+(k, r)}{r} Y_{00}(\theta, \varphi),$$

в соответствии со всеми принятыми приближениями получим

$$\left. \begin{aligned} \left[ \frac{d}{dr^2} + k_+^2 - u_+ \right] \chi_+(k, r) &= \frac{1}{B(k)} \omega \chi_-(k, r), \\ \left[ \frac{d}{dr^2} + k_-^2 - u_- \right] \chi_-(k, r) &= B(k) \omega \chi_+(k, r), \quad u_{\pm} = 2 \left( V_{\pm} - \frac{Z}{r} \right), \\ V_+(r) &= \int \frac{\psi_2^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau', \quad V_-(r) = \int \frac{\varphi_2^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau', \quad \omega = 2 \int \frac{\varphi_2(\mathbf{r}') \psi_2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau'. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Совместную систему (9) надо решать при асимптотических условиях

$$\left. \begin{aligned} \chi_+(k, r) &\sim r \exp \left[ -i \left( k_+ r + \frac{1}{k_+} \ln 2k_+ r \right) \right], \\ \chi_-(k, r) &\sim \frac{4}{9\sqrt{3}} r \exp \left[ -ik_- r \right] \left( \frac{2}{3} - 3ik_- r - k_-^2 r^2 \right) \exp \left[ -i \frac{1}{k_-} \ln 2k_- r \right], \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

[неодинаковая размерность асимптотик компенсируется коэффициентом  $B(k)$ ].

Предположим, что при фиксированной энергии и фиксированном  $B(k)$  находятся по (10) решения (9)  $\chi_+(k, r)$  и  $\chi_-(k, r)$  и берутся при  $r=0$  (т. е. рассматривается в некоторой степени аналог функции Йоста.) В силу произвольности энергии  $\chi_+(k, r)|_{r=0}$  и  $\chi_-(k, r)|_{r=0}$  не будут обращаться в нуль (если  $\text{Im } E=0$ , необращение в нуль будет всегда иметь место). Для получения физически разумного результата

$$\chi_+(k, r)|_{r=0} = 0, \quad \chi_-(k, r)|_{r=0} = 0 \quad (11)$$

надо вести рассмотрение в области комплексных энергий. Тогда можно будет считать, что  $E = E_0 + i(\Gamma/2)$ , при которой (11) выполняется с достаточной степенью точности, и есть решение нашей задачи.  $\Gamma$  даст ширину соответствующего атомного состояния, лежащего на фоне сплошного спектра. Такой способ «подхода от бесконечности» представляется нам наиболее последовательным в данном случае.

Расчеты по этой схеме проводятся достаточно просто. Условие (11) рассматривается как система комплексных трансцендентных уравнений относительно комплексных величин  $E$  и  $B(k)$  (их взаимная зависимость нам не известна и на процедуру решения влияния не оказывает). Система (11) решалась на ЭВМ, причем  $\chi_+(k, r)|_{r=0}$  и  $\chi_-(k, r)|_{r=0}$  вычислялись решением системы дифференциальных уравнений (9) при условиях (10).

Для одного из резонансов в рассеянии  $e + \text{He}^+$  получено  $E = -0.7$  ат. ед.,  $\Gamma = 0.0026$  ат. ед. =  $0.077$  эв, что соответствует энергии  $35.2$  эв.

4. На примере расчета одного из состояний дважды возбужденного гелия можно проследить эффективность предлагаемого метода. При довольно грубых предположениях, сделанных в процессе вычислений



[ $\alpha$  и  $\beta$  в (8) просто были положены  $\alpha=2$ ,  $\beta=1$ ], мы получили правильный результат. Для сравнения приведем данные Берка [4]:  $E=38.6$  эв,  $\Gamma=0.035$  эв; Брансдена и Далгарн [5]:  $\Gamma=0.046$  эв; экспериментальный результат [6]:  $E=38.5$  эв. Можно ожидать, что метод будет эффективен при расчете и оценке и других квазистационарных состояний. При этом с вычислительной точки зрения мы будем всегда оперировать привычными для теории атома представлениями и понятиями.

В заключение автор приносит благодарность Ю. Н. Демкову за ценные советы и замечания, сделанные в процессе выполнения работы.

#### Литература

- [1] V. V. Kuchinsky, V. S. Rudakov. Abstracts of paper the V-th ICPEAC, 278, 1965.
- [2] В. В. Кучинский, В. С. Рудаков. Вестн. ЛГУ, 1974.
- [3] В. С. Рудаков. Вестн. ЛГУ, 16, 18, 1965.
- [4] P. G. Burke, D. D. McVicar. Proc. Phys. Soc. (L), 86, 989, 1965.
- [5] B. H. Bransden, A. Dalgarno, Proc. Phys. Soc. (L), 466, 904, 1953.
- [6] M. E. Rudd, D. V. Lang. Phys. of Elect. and Atom Collisions, Science Bookrafters Inc., p. 153.

Поступило в Редакцию 1 июля 1974 г.