

РАСЧЕТ СЛОЖНЫХ АТОМНЫХ ИОНОВ ПО РЕЛЯТИВИСТСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ С МОДЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

М. Н. Дрикер и Л. Н. Иванов

Релятивистский вариант формально точной теории возмущений с модельным потенциалом нулевого приближения применяется к расчету энергий состояний ионов Mo XV и Zr XIII с одной вакансией в оболочке $n=3$ и одним электроном в оболочке $n=4$ над остовом $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$. Рассмотрены фейнмановские диаграммы первых двух порядков. Обсуждается полужемпирический метод расчета вкладов двухчастотных диаграмм высших порядков теории возмущений.

Введение

Для спектров многоэлектронных ионов с большим зарядом ядра Z характерна высокая плотность линий и нерегулярность изменения их взаимных положений вдоль изоэлектронного ряда ионов. Это затрудняет расшифровку экспериментальных спектров методом экстраполяции вдоль изоэлектронного ряда, а применение комбинационного принципа Ритца в этих условиях требует измерения положений с очень высокой точностью. Типична ситуация, когда различные версии расшифровки в пределах точности измерения удовлетворяют принципу Ритца одновременно. Все это требует простых и надежных методов теоретического расчета. Трудности теоретического анализа этих спектров связаны с необходимостью одновременного аккуратного учета как корреляционных, так и релятивистских эффектов. Традиционные априорные методы расчета не приводят к желаемым результатам, а их прямое уточнение связано с чрезвычайным усложнением вычислений.

В этой связи нам кажется перспективным развить формально точный метод теории возмущений (ТВ), который при построении нулевого приближения и вычислении поправок максимально использует уже имеющуюся экспериментальную информацию о более простых спектрах и в то же время ограничен в принципе лишь точностью исходного уравнения состояния системы. Ранее нерелятивистский вариант метода ТВ с модельным потенциалом нулевого приближения был применен для исследования спектров ионов Fe с вакансиями во внутренних оболочках [1]. Теперь релятивистский вариант этого метода мы применяем к расчету спектра состояний ионов Zr XIII и Mo XV с двумя квазичастицами над остовом $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$: одной вакансией в оболочке $n=3$ и одним электроном в оболочке $n=4$. Задача о системе с двумя квазичастицами одного сорта эффективно сводится к задаче о движении двух электронов в центральном поле, модифицированном поляризационными эффектами [7]. Это не справедливо для вакансии и электрона. Во-первых, эти квазичастицы взаимно притягиваются, во-вторых, теперь обменные эффекты уже в первом порядке ТВ учитываются аннигиляционной диаграммой (рис. 2, в из [1]). Угловые части вкладов аннигиляционной диаграммы и обменной диаграммы двухэлектронной задачи рассчитываются по топологически различным моментным диаграммам и имеют различный аналитический вид.

Спектры ряда ионов с одной, двумя и тремя квазичастицами неоднократно исследовались экспериментально [2-6]. В настоящее время ионы атомов Zr и Mo интенсивно изучаются в Институте спектроскопии АН СССР. Однако до последнего времени лишь немногие линии этих спектров были классифицированы. Рассматриваемые здесь состояния интересны, в частности, тем, что возбужденные состояния $3d^{-1}4s$ — метастабильные (дипольный распад запрещен), и при определенных условиях возбуждения возможно их инверсное заселение.

Модельный гамильтониан

Как и в [8], мы будем описывать многоэлектронный релятивистский атом уравнением Шредингера с гамильтонианом

$$\sum_i h_i + \sum_{i>j} (1/r_{ij}) + V_{\text{rel}}, \quad (1)$$

где h — одноэлектронный гамильтониан Дирака, V_{rel} — релятивистское брейтовское межэлектронное взаимодействие. Остальные обозначения те же, что и в [8]. В этом уравнении полностью учтены одноэлектронные кулоновские и релятивистские взаимодействия и релятивистское межэлектронное взаимодействие с точностью до членов $\sim \alpha^3$. Опущены все радиационные эффекты. Уравнение с потенциалом (1) без V_{rel} называют полурелятивистским. Обычно его решают методом самосогласованного потенциала — метод Хартри—Фока—Дирака (ХФД) [9]. Полный гамильтониан системы в представлении вторичного квантования можем записать в виде

$$H = \sum_i a_i^\dagger \epsilon_i a_i + \left(\sum_{ij} a_i^\dagger a_j V_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l V_{ijkl} \right), \quad (2)$$

где ϵ_i — собственные энергии одноэлектронного уравнения с модельным потенциалом $v(r)$,

$$\left. \begin{aligned} V_{ij} &= - \int dr \Phi_i^*(r) [(1/r) + v(r)] \Phi_j(r), \\ V_{ijkl} &= \iint dr_1 dr_2 \Phi_i^*(r_1) \Phi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_k(r_2) \Phi_l(r_1). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Потенциал, выделенный скобками, рассматриваем как возмущение. Модельный потенциал $v(r)$ имитирует потенциал остова, в котором движутся квазичастицы. Его аналитическая форма определялась следующим образом. Первоначально мы рассчитали аналитически функцию

$$\bar{v}(r) = \int dr' \rho(r') / |r - r'|, \quad (4)$$

где $\rho(r)$ — плотность электронов в остова в водородоподобном приближении, а затем в выражении $v(r)$ для каждой подоболочки nl ввели масштабные коэффициенты ξ_{nl} , которые и рассматриваем в качестве подгоночных параметров модельного потенциала $v(r)$. Эти параметры подбирались таким образом, чтобы собственные решения одночастичного уравнения Дирака с потенциалом $v(r)$ для первых возбужденных состояний с одним электроном над остовом или с одной вакансией в оболочке $n=3$ совпадали бы с точными (экспериментальными). При таком выборе уже нулевое приближение нашей ТВ дает качественно верную структуру уровней для состояний с несколькими квазичастицами над остовом, что очень важно для быстрой сходимости всего ряда. Заметим, что этому требованию не удовлетворяет потенциал Хартри—Фока. Например, известно, что потенциал Хартри—Фока для основного состояния атома Be вообще не дает связанных возбужденных состояний [10]. Из уравнения Дирака с модельным потенциалом можно найти полный набор одночастичных состояний, которые используются для вычисления интегралов ТВ. Как показал расчет, собственные энергии и радиальные интегралы в довольно большом интер-

вале линейно зависят от параметров ξ_{nl} . Это позволяет рассчитывать радиальные интегралы с функциями, полученными с весьма грубым потенциалом (дающим неточные значения одночастичных энергий), а затем экстраполировать их к точным (экспериментальным) значениям энергий. Мы ограничились двумя подгоночными параметрами ξ_1 и ξ_2 , положив $\xi_{1s}=1$, $\xi_{2s}=\xi_{2p}=\xi_1$, $\xi_{3s}=\xi_{3p}=\xi_{3d}$. Окончательный вид потенциала следующий:

$$v = -\frac{1}{Zr} \left\{ Z - 2[1 - e^{-2r}(1+r)] - 8 \left[1 - e^{-b_2 r} \left(1 + \frac{3}{4} b_2 r + \frac{1}{4} b_2^2 r^2 + \frac{1}{16} b_2^3 r^3 \right) \right] - \right. \\ \left. - 18 \left[1 - e^{-b_3 r} \left(1 + \frac{5}{6} b_3 r + \frac{1}{3} b_3^2 r^2 + \frac{5}{54} b_3^3 r^3 \right) \right] \right\}. \quad (5)$$

Теория возмущений для энергии состояния

Уравнение Дирака классифицирует состояния многоэлектронной системы в jj -схеме связывания моментов. Это приводит нас к задаче с почти вырожденными в нулевом приближении уровнями. В самом деле, включение межэлектронного взаимодействия сильно перемешивает состояния с одинаковым полным моментом J , имеющие конфигурации с одинаковыми наборами квантовых чисел квазичастиц nl ; наборы квантовых чисел j могут при этом различаться.

В дальнейшем мы будем рассматривать для простоты группу только из двух почти вырожденных состояний: $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$. Наложение этих состояний учитывается членами различных порядков ТВ с энергетическими знаменателями, содержащими сомножители $E_\alpha^0 - E_\beta^0$ и расходящимися в пределе $E_\alpha^0 \rightarrow E_\beta^0$. Здесь E^0 — энергия состояния в нулевом приближении ТВ. Эти члены, ухудшающие сходимость ряда, можно отсуммировать, пользуясь методами ТВ, развитыми для вырожденного уровня. В [11] описан формальный прием, позволяющий перестроить ряд теории возмущений таким образом, что вместо расходящихся в пределе $E_\alpha^0 \rightarrow E_\beta^0$ членов появляются члены с сомножителями $E_\alpha^0 + V_{\alpha\alpha} - E_\beta^0 - V_{\beta\beta}$ в знаменателях (V -возмущение). В цитированной работе этот прием применен для случая точного вырождения. Однако легко показать, что он применим вообще к любой группе состояний. Теперь члены, учитывающие наложение состояний $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$, в пределе $E_\alpha^0 \rightarrow E_\beta^0$ не расходятся, а лишь понижают свой порядок на столько единиц, сколько особых сомножителей содержит знаменатель. В [12] показано, что эти нестандартные члены со взаимодействием в знаменателе исключаются из ряда ТВ переходом к новому базису. Матрица перехода и собственные энергии состояния находятся при диагонализации секулярной матрицы в пространстве выделенных состояний. В частности, для того чтобы получить энергии с точностью до членов, имеющих в пределе $E_\alpha^0 \rightarrow E_\beta^0$ фактически второй порядок по возмущению V , нужно рассчитать диагональные матричные элементы секулярной матрицы до второго порядка, недиагональные — до первого.

Элементом секулярной матрицы можно сопоставить обычные фейнмановские диаграммы, вклады которых не содержат расходящихся в пределе $E_\alpha^0 \rightarrow E_\beta^0$ членов. Рассмотрим диаграммы первых порядков. В первом порядке имеются вакуумные, одночастичные и двухчастичные диаграммы. Во втором порядке к перечисленным диаграммам добавляются еще трехчастичные, если число квазичастиц в системе больше двух. В методе ХФД основную трудность представляет учет вакуумных и одночастичных эффектов. Мы же вовсе не рассматриваем вклады соответствующих диаграмм, поскольку вакуумные дают лишь несущественный общий сдвиг всех уровней системы, а вклад одночастичных (дающих поправки к состояниям с одной квазичастицей) уже учтен сразу во всех порядках ТВ в силу специального выбора нулевого приближения. Основную трудность во втором порядке теории возмущений представляет расчет вкладов двухчастичных диаграмм, которые выражаются через двукратные суммы произведе-

ний радиальных интегралов по бесконечному набору виртуальных состояний. Однако если нам известен экспериментальный спектр состояний с двумя квазичастицами над остовом, можно найти полуэмпирически вклады двухчастичных диаграмм сразу во всех порядках теории возмущений. В самом деле, число различных состояний равно числу диагональных элементов секулярной матрицы, которые можно рассматривать как параметры. Вклады двухчастичных диаграмм для систем с любым числом квазичастиц можно выразить через эти полуэмпирические параметры. Таким образом, знание одного спектра может упростить расчет другого, более сложного. Вклады трехчастичных диаграмм во втором порядке ТВ выражаются через однократные суммы по виртуальным состояниям, которые можно рассчитать методом дифференциальных уравнений. Для полурелятивистского уравнения с произвольным потенциалом $v(r)$ эта процедура рассмотрена в [13]. В [14, 15] аналогичные суммы для случая кулоновского потенциала рассматриваются методом кулоновской функции Грина.

Результаты расчета

Энергии состояний с одной квазичастицей, необходимые для построения $v(r)$, были получены из экспериментальных энергий переходов, приведенных в [5] (табл. 1). Для состояний с двумя квазичастицами мы провели самый элементарный расчет, учтя в секулярной матрице только члены

Таблица 1

Энергии состояний ионов атомов Zr ($Z=40$) и Mo ($Z=42$) с одной вакансией $3l_j^{-1}$ или одним электроном $4l_j$ над остовом $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, отсчитанные от энергии остова в кулоновых единицах ($1 \text{ К. е.} = 219\,474 Z^2 \text{ см}^{-1}$)

Состояние	Zr XIV	Mo XVI	Состояние	Zr XII	Mo XIV
$3s_{1/2}^{-1}$	$0.015060 + X$	$0.017083 + Y$	$4s_{1/2}$	-0.005506	-0.006324
$3p_{1/2}^{-1}$	0.013687	0.015189	$4p_{1/2}$	-0.004917	-0.005735
$3p_{3/2}^{-1}$	0.013366	0.014811	$4p_{3/2}$	-0.004853	-0.005653
$3d_{3/2}^{-1}$	0.010000	0.011476	$4d_{3/2}$	-0.003839	-0.004596
$3d_{5/2}^{-1}$	0.009943	0.011407	$4d_{5/2}$	-0.003829	-0.004582

первого порядка по кулоновскому межэлектронному взаимодействию. Брейтовское взаимодействие квазичастиц с электронами остова учтено в экспериментальных одночастичных энергиях, а их брейтовское взаимодействие между собой имеет дополнительный параметр малости $\sqrt{E_r/E_a}$ (E_r — энергия квазичастицы, E_a — энергия внутренних электронов) и опущено в нашем расчете. Вклад матричных элементов с малыми компонентами одночастичных функций составляет всего 2% полного вклада, что превышает точность настоящего расчета. В секулярную матрицу были включены только состояния с одинаковыми квантовыми числами квазичастиц nl . Расширение матрицы за счет включения других рассмотренных состояний привело бы к поправкам $< 10^{-6}$ К. е. Результаты расчета приведены в табл. 2. Состояния классифицируются в схеме jj -связи, хотя на самом деле в рассматриваемом случае она не имеет заметных преимуществ перед LS -схемой. В некоторых случаях состоянию можно лишь условно приписать определенные значения моментов $j_1 j_2$ или термина LS .

Сравнивая табл. 1 и 2, можно убедиться, что выбранное нулевое приближение, действительно, хорошо описывает изучаемую область спектра. В самом деле учет межэлектронного взаимодействия меняет энергии переходов между уровнями с различными квантовыми числами l всего на несколько процентов. Из сопоставления таблиц видно, что уровни $(3s)^{-1}4d$ — автоионизационные: энергетически разрешен распад $(3s)^{-1}4d \rightarrow (3d)^{-1}kl$.

Таблица 2

Энергии состояний Zr XIII и Mo XV с двумя квазичастицами над остовом $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$: вакансией в состоянии $3L_{j_1}^{-1}$ и электроном в состоянии $4L_{j_2}$

$l_1 j_1$ $l_2 j_2$	J	Zr XIII	Mo XV	$l_1 j_1$ $l_2 j_2$	J	Zr XIII	Mo XV
$d^5/2$ $s^1/2$ {	2 3	0.003763 0.003751	0.004415 0.004403	$d^5/2$ $d^3/2$ {	1 2	0.005441 0.005487	0.006142 0.006187
$d^3/2$ $s^1/2$ {	1 2	0.003808 0.003820	0.004471 0.004483	$d^5/2$ $d^3/2$ {	3 4	0.005500 0.005475	0.006201 0.006175
$p^3/2$ $s^1/2$ {	1 2	0.007205 0.007179	0.007836 0.007810	$d^5/2$ $d^3/2$ {	0 1	0.005447 0.005489	0.006150 0.006192
$p^1/2$ $s^1/2$ {	0 1	0.007497 0.007512	0.008188 0.008200	$d^5/2$ $d^3/2$ {	2 3	0.005517 0.005510	0.006222 0.006214
$s^1/2$ $s^1/2$ {	0 1	0.009269+X 0.008876+X	0.010477+Y 0.010078+Y	$d^5/2$ $d^3/2$ {	4 5	0.005516 0.005487	0.006221 0.006190
$d^5/2$ $p^1/2$ {	2 3	0.004348 0.004364	0.004997 0.005011	$d^3/2$ $d^3/2$ {	0 1	0.005524 0.005530	0.006234 0.006242
$d^5/2$ $p^3/2$ {	1 2 3 4	0.004463 0.004449 0.004459 0.004423	0.005125 0.005112 0.005124 0.005088	$d^3/2$ $d^3/2$ {	2 3	0.005574 0.005540	0.006285 0.006250
$d^3/2$ $p^1/2$ {	1 2	0.004413 0.004411	0.005076 0.005070	$d^3/2$ $d^5/2$ {	1 2	0.005547 0.005568	0.006261 0.006283
$d^3/2$ $p^3/2$ {	0 1 2 3	0.004455 0.004504 0.004513 0.004492	0.005131 0.005178 0.005189 0.005170	$d^3/2$ $d^5/2$ {	3 4	0.005577 0.005551	0.006293 0.006265
$p^3/2$ $p^1/2$ {	1 2	0.007767 0.007794	0.008399 0.008423	$p^3/2$ $d^3/2$ {	0 1 2 3	0.008884 0.008897 0.008921 0.008914	0.009565 0.009578 0.009605 0.009595
$p^3/2$ $p^3/2$ {	0 1 2 3	0.007981 0.007861 0.007889 0.007850	0.008632 0.008506 0.008535 0.008497	$p^3/2$ $d^5/2$ {	1 2 3 4	0.008945 0.008939 0.008950 0.008919	0.009630 0.009623 0.009636 0.009604
$p^1/2$ $p^1/2$ {	0 1	0.008235 0.008106	0.008916 0.008791	$p^1/2$ $d^3/2$ {	1 2	0.009251 0.009234	0.009989 0.009973
$p^1/2$ $p^3/2$ {	1 2	0.008182 0.008186	0.008885 0.008890	$p^1/2$ $d^5/2$ {	2 3	0.009249 0.009251	0.009991 0.009994
$s^1/2$ $p^1/2$ {	0 1	0.009462+X 0.007471+X	0.010682+Y 0.010691+Y	$s^1/2$ $d^3/2$ {	1 2	0.010615+X 0.010618+X	0.011883+Y 0.011886+Y
$s^1/2$ $p^3/2$ {	1 2	0.009565+X 0.009534+X	0.010797+Y 0.010772+Y	$s^1/2$ $d^5/2$ {	2 3	0.010637+X 0.010627+X	0.011909+Y 0.011900+Y

Нам известны экспериментальные результаты только для расстояний между тремя уровнями $4p^{-1}3d$ с $J=1$ в ионах Zr XIII и Mo XV [5]. Эти результаты совпадают с нашими с точностью 4%.

Известно, что спектры состояний с двумя и более квазичастицами гораздо плотнее рассмотренных здесь и для их идентификации, по-видимому, требуется более точный расчет. Мы предполагаем провести расчет этих спектров по описанной выше схеме с полуэмпирическими вкладами двухчастичных диаграмм как только будут расшифрованы экспериментальные спектры состояний с двумя квазичастицами над остовом, полученные в Институте спектроскопии АН СССР.

В заключение авторы выражают благодарность Э. Я. Кононову и С. С. Чурилову за постоянный интерес к работе и критический анализ численных результатов.

Литература

- [1] L. N. Ivanov, L. I. Podobedova. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 10, 1001, 1977.
- [2] Э. Я. Кононов. Опт. и спектр., 23, 170, 1967.

- [3] A. M. Crooker, K. A. Dick. *Canad. J. Phys.*, **46**, 1241, 1968.
[4] А. Н. Рябцев. *Опт. и спектр.*, **39**, 801, 1975.
[5] E. Alexander, M. Even Zohar, B. S. Fraenkel, S. Goldsmith. *J. Opt. Soc. Am.*, **61**, 4, 1971.
[6] E. Hinnov. *Phys. Rev., A*, **14**, 1533, 1976.
[7] C. Bottcher, A. Dalgarno. *Proc. R. Soc., A340*, 187, 198, 1974.
[8] Л. Н. Иванов. *Опт. и спектр.*, **38**, 31, 1975.
[9] J. P. Desclaux, C. M. Moser, G. Verhaegen. *J. Phys. B: Atom. and Molec. Phys.*, **4**, 296, 1971.
[10] H. P. Kelly. *Phys. Rev.*, **131**, 684, 1963.
[11] V. V. Tolmachev. *Adv. Chem. Phys.*, **14**, 1969.
[12] L. N. Ivanov, U. I. Safronova. *Int. J. Quant. Chem.*, **9**, 711, 1975.
[13] Л. Н. Иванов, Е. П. Иванова. *ТМФ*, **20**, 282, 1974.
[14] С. В. Христенко. *ТМФ*, **22**, 31, 1975.
[15] А. Ф. Шестаков. *Опт. и спектр.*, **41**, 705, 1976.

Поступило в Редакцию 28 июля 1977 г.
