

ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ВЕРОЯТНОСТИ ФОТОИОНИЗАЦИИ АТОМОВ

Ю. Ю. Дмитриев и М. С. Юрьев

Предложен вариационный метод расчета для вычисления сечения фотоионизации, применение которого не требует знания волновой функции сплошного спектра. Обсуждается связь предлагаемого метода с вариационным методом Брауна и Ребана для квадрата матричного элемента вероятности перехода между состояниями дискретного спектра [2]. Метод иллюстрируется расчетом вероятности пороговой ионизации атома водорода.

1. Фотоионизацией, как известно, называют процесс поглощения атомом (или молекулой) фотона с последующим испусканием электрона. Сечение такого процесса описывается обычной квантовомеханической формулой [1].

$$d\sigma = 2\pi |V_{if}|^2 \delta(\epsilon_i - \epsilon_f + \omega) \frac{d^3p}{(2\pi)^3}. \quad (1)$$

Здесь V — оператор взаимодействия атома с электромагнитным полем, в дипольном приближении V — оператор координаты. Начальное состояние $|i\rangle$ принадлежит дискретному спектру, конечное $|f\rangle$ — сплошному спектру. ϵ_i , ϵ_f — энергии состояний $|i\rangle$ и $|f\rangle$, ω — частота фотона. Основная трудность расчетов по формуле (1) состоит в отсутствии достаточно хороших приближений для волновых функций сплошного спектра. Ниже излагается вариационный метод расчета квадрата матричного элемента $|V_{if}|^2$, не требующий знания волновой функции сплошного спектра.

Он основан на следующем тождестве (доказательство его дано в Приложении):

$$|V_{if}|^2 = |\langle \Psi_0 | V | \Psi(E) \rangle|^2 = \langle \Psi_0 | V \delta(H - E) V | \Psi_0 \rangle, \quad (2)$$

где Ψ_0 — функция дискретного спектра, $\Psi(E)$ — функция сплошного спектра с энергией E , H — гамильтониан системы.¹

Для δ -функции, стоящей в правой части (2), используем известное предельное представление

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \text{Im} \frac{1}{x - i\gamma} = \frac{1}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\gamma}{x^2 + \gamma^2}. \quad (3)$$

Объединяя (2) и (3), получим

$$|\langle \Psi_0 | V | \Psi(E) \rangle|^2 = \frac{1}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left\langle \Psi_0 \left| V \frac{\gamma}{(H - E)^2 + \gamma^2} V \right| \Psi_0 \right\rangle. \quad (4)$$

Матричный элемент в правой части формулы (4) можно вычислить вариационным методом. Рассмотрим вариационный функционал $I(u; \gamma)$

$$I(u; \gamma) = -\gamma \left\{ \int u [(H - E)^2 + \gamma^2] u d\tau + 2 \int u V \Psi_0 d\tau \right\}, \quad (5)$$

¹ Здесь и в дальнейшем предполагается, что Ψ_0 — невырожденное состояние, и, кроме того, правила отбора разрешают переход из состояния Ψ_0 только в одно состояние с энергией E . Эти ограничения несущественны и приняты в работе лишь для простоты.

где u — пробная функция, γ — вещественный параметр. Потребовав равенства нулю первой вариации $I(u; \gamma)$

$$\delta I(u; \gamma) = 0, \quad (6)$$

мы получим для стационарного значения этого функционала следующее выражение:

$$\text{ст. знач. } I(u; \gamma) = \left\langle \Psi_0 \left| V \frac{\gamma}{(H-E)^2 + \gamma^2} V \right| \Psi_0 \right\rangle. \quad (7)$$

Рассматривая вторую вариацию функционала (5), легко убедиться, что она отрицательна, т. е. стационарное значение является максимумом. Таким образом,

$$|\langle \Psi_0 | V | \Psi(E) \rangle|^2 = \frac{1}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow +0} \max I(u; \gamma). \quad (8)$$

Заметим, что вычисления по формуле (8) не требуют знания волновой функции сплошного спектра $\Psi(E)$.

2. Изложенный метод применим и тогда, когда конечное состояние принадлежит к дискретному спектру. В этом случае интересно рассмотреть связь изложенного здесь метода с вариационным методом Ребане и Брауна [2]. Авторы работы [2] рассматривали такую сумму

$$\gamma \sum_n \frac{|\langle \Psi_0 | V | \Psi_n \rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m + \gamma} = \gamma \left\langle \Psi_0 \left| V \frac{1}{H - \varepsilon_m + \gamma} V \right| \Psi_0 \right\rangle, \quad (9)$$

и заметим, что при $\gamma \rightarrow 0$ все члены с $n \neq m$ стремятся к нулю, а член с $n = m$ стремится к $|\langle \Psi_0 | V | \Psi_m \rangle|^2$. Написав вариационный функционал

$$I(u; \gamma) = -\gamma \left\{ \int u (H + \varepsilon_m + \gamma) u d\tau + 2 \int u V \Psi_0 d\tau \right\}, \quad (10)$$

максимум которого равен сумме (9), Ребане и Браун показали, что

$$|\langle \Psi_0 | V | \Psi_m \rangle|^2 = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \max I(u; \gamma). \quad (11)$$

Можно сказать, что сумма (9) при $\gamma \rightarrow 0$ имеет полюс в точке $\varepsilon_n = \varepsilon_m$, и формула (11) дает способ вычисления вычета в этом полюсе. При этом мы приближаемся к полюсу по вещественной оси. Существенно, чтобы при $\gamma \neq 0$ знаменатель в (9) не обращался в ноль. В случае дискретного спектра мы всегда можем этого добиться, выбирая $\gamma < |\varepsilon_m - \varepsilon_{m'}|$ (где $|m' \rangle$ — состояние, ближайшее к $|m \rangle$ по шкале энергий). При попытке применить метод Брауна и Ребане в случае, когда конечное состояние принадлежит сплошному спектру, мы сталкиваемся с той трудностью, что знаменатель в (9) обращается в ноль и при $\gamma \neq 0$, и поэтому этот метод не может применяться для расчета фотоионизации.

Связь нашего метода с методом работы [2] дает известная формула теории функций комплексного переменного

$$\frac{1}{x - i\gamma} = \mathcal{P} \left(\frac{1}{x} \right) + i\pi \delta(x). \quad (12)$$

Здесь \mathcal{P} — символ главного значения. Рассмотрим (12) как операторное тождество, полагая $x = H - E$. Можно видеть, что, если формула (11) позволяет вычислить вычет суммы (9) при стремлении к полюсу по вещественной оси, то (8) дает тот же самый вычет при приближении к полюсу по прямой, параллельной мнимой оси. Так как на комплексной плоскости энергии E оператор $(H - E)^{-1}$ не имеет особенностей вне вещественной оси, формула (8) дает возможность рассчитать $|\langle \Psi_0 | V | \Psi(E) \rangle|^2$ и в том случае, когда $\Psi(E)$ принадлежит сплошному спектру (рис. 1).

3. Необходимо отметить, что, если известна лишь приближенная экстремаль функционала (5), то при $\gamma = 0$ значение $I(u; \gamma)$ будет равно нулю,

а зависимость $I(\gamma)$ будет изображаться кривой, подобной кривой 1 на рис. 2. По мере уточнения экстремали (например, увеличения числа параметров в пробной функции) координата максимума будет стремиться к нулю, а значение $I(u; \gamma)$ в максимуме — к $|\langle \Psi_0 | V | \Psi(E) \rangle|^2$ (кривые 2 и 3 на рис. 2).

Проиллюстрируем сказанное расчетом вероятности пороговой фотоионизации атома водорода. Для водорода функции сплошного спектра из-

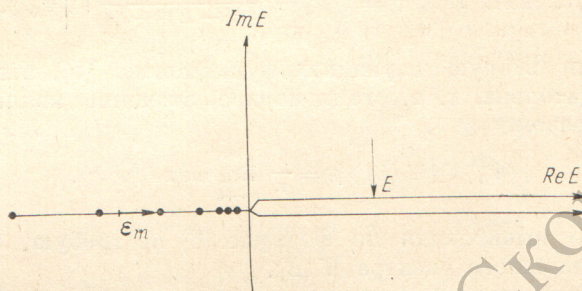


Рис. 1. Спектр оператора H .

К состояниям дискретного спектра ($\varepsilon_m < 0$) можно приближаться по вещественной оси. При переходе к сплошному спектру ($\varepsilon > 0$) мы попадаем на разрез, и, чтобы приблизиться к определенному значению E , нужно выйти на комплексную плоскость энергии. Описанный в работе метод соответствует стремлению к E по прямой, параллельной мнимой оси.

вестны, поэтому матричные элементы $|\langle \Psi_0 | z | \Psi(E) \rangle|^2$ могут быть вычислены аналитически [1], [3]. В частности,

$$|\langle \Psi_0 | z | \Psi(0) \rangle|^2 = \frac{28}{3e^4}. \quad (13)$$

Здесь, Ψ_0 — функция основного состояния водорода, $\Psi(0)$ — функция сплошного спектра с энергией $E=0$, z — оператор дипольного момента,

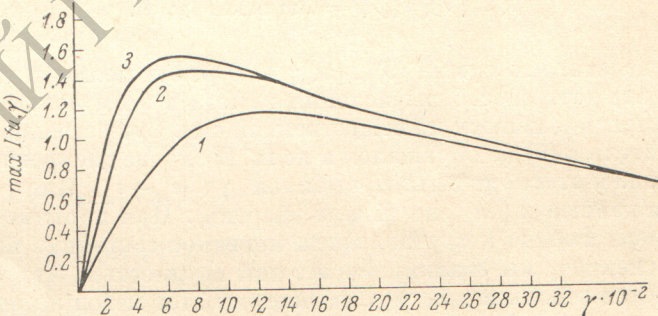


Рис. 2. Зависимость $I(u; \gamma)$ от γ .

Кривая 1 соответствует двум параметрам в пробной функции (14), кривые 2 и 3 — соответственно 5 и 8 параметрам.

e — основание натуральных логарифмов. Мы рассчитали матричный элемент (13) с помощью предложенного здесь вариационного метода. Пробная функция функционала (5) выбиралась в виде

$$u = e^{-r} \sum_{n=1}^m a_n r^n \cos \theta. \quad (14)$$

Угловая часть пробной функции определяется симметрией задачи, радиальная — произведение экспоненты на полином, коэффициенты которого суть варьируемые параметры.

Результаты расчета приведены в таблице. Из таблицы видно, что наилучшее значение $|\langle \Psi_0 | z | \Psi(0) \rangle|^2$, полученное с помощью вариацион-

Расчет квадрата матричного элемента (13) с помощью
вариационного метода

m	γ												
	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20	0.30	0.40
2	0	0.372	0.691	0.928	1.08	1.11	1.18	1.17	1.14	1.10	1.06	0.839	0.676
3	0	0.378	0.700	0.935	1.08	1.16	1.18	1.17	1.15	1.11	1.07	0.853	0.692
4	0	0.485	0.882	1.14	1.29	1.35	1.34	1.31	1.25	1.20	1.14	0.878	0.700
5	0	0.764	1.23	1.44	1.49	1.47	1.42	1.35	1.28	1.21	1.15	0.878	0.701
6	0	0.886	1.34	1.49	1.51	1.48	1.42	1.35	1.28	1.22	1.15	0.880	0.702
7	0	0.887	1.34	1.50	1.52	1.49	1.43	1.36	1.29	1.22	1.15	0.880	0.702
8	0	0.977	1.43	1.555	1.55	1.50	1.44	1.36	1.29	1.22	1.15	0.880	0.702

Примечание. m — число параметров в пробной функции (14). В таблице приведено стационарное значение $I(u; \gamma)$ как функция m и γ . Выделенные числа соответствуют максимальным значениям $I(u; \gamma)$ при фиксированном числе параметров.

ного метода, равно 1.555 ат. ед. (число параметров в разложении (14) равно 8, $\gamma=0.06$). Точное значение, вычисленное по формуле (13), равно 1.563 ат. ед., расхождение $\sim 0.5\%$ можно считать вполне удовлетворительным.

Приложение

Докажем формулу (2). Для самосопряженного оператора $(H - E)$ существует разложение единицы ([4], стр. 454)

$$H - E = \int (E' - E) |\Psi(E')\rangle \langle \Psi(E')| dE' \quad (I)$$

Здесь $\Psi(E')$ — собственные функции оператора H , интеграл (в смысле Стильтьеса) включает в себя и сумму по дискретному спектру. Дельта-функцию от оператора $(H - E)$ введем по обычному определению функции от оператора

$$\delta(H - E) = \int \delta(E' - E) |\Psi(E')\rangle \langle \Psi(E')| dE' \quad (II)$$

Тогда для матричного элемента, стоящего в правой части формулы (2), получим

$$\langle \Psi_0 | V \delta(H - E) V | \Psi_0 \rangle = \int \delta(E' - E) \langle \Psi_0 | V | \Psi(E') \rangle \langle \Psi(E') | V | \Psi_0 \rangle dE' \quad (III)$$

Отсюда по известному свойству δ -функции

$$\int \delta(x - a) f(x) dx = f(a) \quad (IV)$$

доказывается требуемое нам тождество

$$\langle \Psi_0 | V \delta(H - E) V | \Psi_0 \rangle = |\langle \Psi_0 | V | \Psi(E) \rangle|^2 \quad (V)$$

Литература

- [1] В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. Релятивистская квантовая теория. Изд. «Наука», М., 1968.
- [2] П. А. Браун, Т. К. Ребане. ТЭХ, 4, 22, 1968; Опт. и спектр., 27, 291, 1969.
- [3] Г. А. Бете, Е. Е. Солпитер. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. Физматгиз, М., 1960.
- [4] В. И. Смирнов. Курс высшей математики, т. V. Физматгиз, М., 1959.

Поступило в Редакцию 12 мая 1971 г.