

СУММИРОВАНИЕ АТОМНЫХ ФЕЙНМАНОВСКИХ ДИАГРАММ С ПРОСТЫМИ ЗНАМЕНАТЕЛЯМИ. II. АВТОИОНИЗАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМА He

Л. Н. Иванов

Положения и ширины автоионизационных состояний $2s^2 1S$ и $2p^2 1S$ атома не находятся из решения комплексного секулярного уравнения.

Матричные элементы секулярного оператора рассчитываются как сумма вкладов от определенных фейнмановских диаграмм из всего ряда теории возмущений. Вклады отдельных диаграмм составляются с помощью обычной техники, развитой для вырожденных стационарных состояний. Основная система интегро-дифференциальных уравнений сведена к системе линейных алгебраических уравнений.

В в е д е н и е

Наиболее последовательное изучение автоионизационных состояний (АС), или резонансов, проведено к настоящему времени в работах Бурке с сотрудниками. В этих работах для определения положения E^R и ширины Γ резонанса используется выражение, связывающее их с фазовым сдвигом $\delta(E)$ функции состояния рассеяния с энергией E , близкой к энергии резонанса,

$$\delta(E) = \arctg \frac{\Gamma}{2(E^R - E)} + \delta_0 + \delta_1 E + \dots \quad (1)$$

Фазовый сдвиг при различных энергиях рассчитывается, например, методом сильно связанных уравнений (МССУ) [1] или МССУ с дополнительным учетом корреляций электронов [2], и по графику $\delta(E)$ методом наименьших квадратов определяются E^R , Γ , δ_0 , δ_1 . . . При этом к точности графика $\delta(E)$ предъявляются высокие требования, которые не всегда выполнимы, особенно в случае узких или близко расположенных резонансов. Так, например, в [1] для расстояния между резонансами $2p^2 1S$ и $2s^2 1S$ получено значение 0.2 эв, вчетверо меньше истинного. Естественно график $\delta(E)$ в области между этими резонансами оказался сильно искаженным, что привело к неверной ширине уровня $2p^2 1S$. Уточнение метода ведет к усложнению и без того довольно громоздкой вычислительной процедуры.

В настоящей работе предлагается более прямой способ решения задачи, основанный на суммировании фейнмановских диаграмм со знаменателями определенного типа [3] и позволяющий применить к АС методику, развитую для вырожденных стационарных состояний [4]. Область применения метода не ограничена шириной резонансов или условием их неперекрывания, хотя при численном решении основной системы уравнений мы воспользовались малостью ширины уровней рассматриваемых здесь состояний $2s^2 1S$ и $2p^2 1S$.

О с н о в н ы е ф о р м у л ы

АС атома He $2s^2 1S$ и $2p^2 1S$ будем рассматривать как состояния с комплексной энергией $E = E^R - (i\Gamma/2)$. Функция такого состояния должна иметь следующий асимптотический вид:

$$\psi(r_1, r_2) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{r} \exp i \left(kr + \frac{1}{2k} \ln 2kr + \delta \right), \quad k \sqrt{2E}, \quad (2)$$

т. е. расходятся, если r_1 или $r_2 \rightarrow \infty$.

В нулевом порядке теории возмущений (ТВ) по полному кулоновскому межэлектронному взаимодействию рассматриваемые состояния вырождены и, согласно общей схеме расчета [4], для нахождения энергетических сдвигов ΔE необходимо решить секулярное уравнение второго порядка. Матричные элементы секулярного оператора $M(\Delta E)$ для двухэлектронной системы представляются в виде суммы вкладов двухчастичных диаграмм без дырочных линий [3], причем начиная с третьего порядка эти вклады зависят от ΔE . Мы не ограничимся каким-то порядком, а просуммируем из всего ряда ТВ члены определенного типа, так что для каждого из состояний будет составлено отдельное секулярное уравнение. Представляется естественным просуммировать члены с простыми знаменателями [3], учтя этим наложение конфигураций $2sns$ и $2pnp$ (n принимает все значения дискретного и непрерывного спектра). Кроме того, необходимо учесть наложение конфигураций $1sns$, приводящее к нестационарности. Отметим, что попытка учесть наложение конфигураций $1sns$ в отдельных порядках ТВ привела бы уже в третьем порядке к появлению диаграмм, вклады которых расходятся при стремлении адиабатического параметра к нулю [5]. Суммируя из всего ряда ТВ члены указанного типа, получим методом, описанным в [3], следующее выражение для матричных элементов оператора $M(\Delta E)$ (используются кулоновы единицы):

$$\left. \begin{aligned} \langle 2s^2 | M(\Delta E) | 2s^2 \rangle &= \frac{1}{z} \left\{ \langle y_{20} y_{20} | \theta_{00}(2s^2) \rangle_0 + \frac{1}{\sqrt{3}} \langle y_{20} y_{20} | \theta_{11}(2s^2) \rangle_1 \right\}, \\ \langle 2p^2 | M(\Delta E) | 2p^2 \rangle &= \frac{1}{z} \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}} \langle y_{21} y_{21} | \theta_{00}(2p^2) \rangle_1 + \langle y_{21} y_{21} | \theta_{11}(2p^2) \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{5} \langle y_{21} y_{21} | \theta_{11}(2p^2) \rangle_2 \right\}, \\ \langle 2s^2 | M(\Delta E) | 2p^2 \rangle &= -\frac{1}{z} \left\{ \langle y_{20} y_{20} | \theta_{00}(2p^2) \rangle_0 + \frac{1}{\sqrt{3}} \langle y_{20} y_{20} | \theta_{11}(2p^2) \rangle_1 \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где радиальный интеграл $\langle ab | cd \rangle$ равен

$$\int dr a(r) f_l(b, c | r) d(r), \quad f_l(b, c | r) = \int_{\substack{r' \leq r \\ r' \geq r}} dr' b(r') c(r'),$$

$\frac{1}{r} y_{nl}(r)$ — радиальная водородная одноэлектронная функция.

$$\theta_{ll}(2q^2 | rr') = y_{2l}(r) y_{2l}(r') + [(1 + P(rr')) (x_{2l}(2q^2 | r) y_{2l}(r') + \delta_{l,0} x_{10}(2q^2 | r) y_{10}(r'))]. \quad (4)$$

Комплексные функции x_{20} , x_{21} , x_{10} удовлетворяют системе интегро-дифференциальных уравнений

$$\left. \begin{aligned} z \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} + \frac{1}{2} - \Delta E \right) x_{20}(2q^2 | r) &= -\theta_{00}(2q^2 | y_{20})_0 - \\ - \frac{1}{\sqrt{3}} \theta_{11}(2q^2 | y_{20})_1 + y_{20} \left\{ \langle y_{20} y_{20} | \theta_{00}(2q^2) \rangle_0 + \frac{1}{\sqrt{3}} \langle y_{20} y_{20} | \theta_{11}(2q^2) \rangle_1 \right\}, \\ z \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} + \frac{1}{2} - \Delta E \right) x_{21}(2q^2 | r) &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \theta_{00}(2q^2 | y_{21})_1 - \\ - \theta_{11}(2q^2 | y_{21})_0 - \frac{2}{5} \theta_{11}(2q^2 | y_{21})_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} y_{21} \left\{ \langle y_{21} y_{21} | \theta_{00}(2q^2) \rangle_1 + \right. \\ &\quad \left. + \langle y_{21} y_{21} | \theta_{11}(2q^2) \rangle_0 + \frac{2}{5} \langle y_{21} y_{21} | \theta_{11}(2q^2) \rangle_2 \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$z \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} - \frac{1}{4} - \Delta E \right) x_{10} (2q^2 | r) = -\theta_{00} (2q^2 | y_{10} \rangle_0 - \\ - \frac{1}{\sqrt{3}} \theta_{11} (2q^2 | y_{10} \rangle_1 + \frac{1}{2} y_{10} \{ \langle y_{10} y_{10} | \theta_{00} \rangle_0 + \frac{1}{\sqrt{3}} \langle y_{10} y_{10} | \theta_{11} \rangle_1 \} + \\ + y_{20} \{ \langle y_{20} y_{10} | \theta_{00} \rangle_0 + \frac{1}{\sqrt{3}} \langle y_{20} y_{10} | \theta_{11} \rangle_1 \}, \\ ab | c \rangle_l = a(r) f_l(b, c | r).$$

Функции x_{20} , x_{21} , x_{10} учитывают соответственно наложение конфигураций $2sns$, $2pnp$, $1sns$. Аналогичные системы уравнений решаются и в МССУ, однако там — это уравнения с действительными функциями и энергиями.

Численный метод

Примем некоторые упрощающие систему (5) допущения, которые оправдываются численным расчетом. Предполагая $\Gamma \ll E^R$ и проводя расчет энергетического сдвига с точностью до линейных по Γ членов, можно опустить в (4) члены, содержащие множитель Γ . В этом же приближении зависимость правых частей первых двух уравнений от x_{10} можно учесть итерационно и ограничиться первыми двумя итерациями. Тогда выражения для матричных элементов оператора $M(\Delta E)$ приводятся к виду, который получается из (3) заменой в правых частях $\langle y_{20} y_{20} |$ на $\langle y_{20} y_{20} + x_{20}^{(1)} y_{20} + y_{20} x_{20}^{(1)} |$, $\langle y_{21} y_{21} |$ на $\langle y_{21} y_{21} + y_{21} x_{21}^{(1)} + x_{21}^{(1)} y_{21} |$, $|\theta_{00}\rangle$ на $|y_{20} y_{20} + x_{20}^{(1)} y_{20} + y_{20} x_{20}^{(1)} + x_{10}^{(1)} y_{10} + y_{10} x_{10}^{(1)}\rangle$ и $|\theta_{11}\rangle$ на $|y_{21} y_{21} + x_{21}^{(1)} y_{21} + y_{21} x_{21}^{(1)}\rangle$. Функции $x_{20}^{(1)}$, $x_{21}^{(1)}$ находятся из системы первых двух уравнений, если в них положить $x_{10} = 0$, а $x_{10}^{(1)}$ — из третьего уравнения с $x_{20} = x_{20}^{(1)}$, $x_{21} = x_{21}^{(1)}$. В упрощенной системе уравнений (5) первые два уравнения образуют систему для действительных функций x_{20} и x_{21} , а третье распадается на два уравнения: неоднородное уравнение для действительной x_{10}^R и однородное — для мнимой x_{10}^I части функции x_{10} .

Определим теперь граничные условия и асимптотическое поведение искомых функций. Из (1) и непосредственно из уравнений следует, что x_{20} и x_{21} экспоненциально убывают при $r \rightarrow \infty$. Для функций x_{10}^R и x_{10}^I асимптотическое поведение получим, разлагая в ряд по Γ экспоненту (1) и оставляя только первый член,

$$\left. \begin{aligned} x_{10}^R \xrightarrow{r \rightarrow \infty} a \cos \left(kr + \frac{1}{2kr} \ln 2kr \right) - b \sin \left(kr + \frac{1}{2kr} \ln 2kr \right), \\ x_{10}^I \xrightarrow{r \rightarrow \infty} a \sin \left(kr + \frac{1}{2kr} \ln 2kr \right) + b \cos \left(kr + \frac{1}{2kr} \ln 2kr \right), \quad \delta = \arctg \frac{b}{a}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Таким образом, граничные условия для этих функций при $r \rightarrow \infty$ задаются в виде соотношения фаз и модулей. При $r \rightarrow 0$ x_{10} , $x_{20} \sim r$, $x_{21} \sim r^2$. Заметим, что мнимое уравнение одно определяет x_{10}^I с точностью до множителя. Последний же, как следует из простой оценки для асимптотики функции состояния $\psi(r_1 r_2)$, определяется в основном интегральными свойствами экспоненциально убывающей части $|\psi(r_1 r_2)|$. Вследствие этого важного обстоятельства величина Γ оказывается не очень чувствительной к виду действительной части функции состояния $\psi^R(r_1 r_2)$, и разумное значение ширины уровня можно было бы получить, имея лишь грубое приближение для $\psi^R(r_1 r_2)$.

Применяемый здесь численный метод решения уравнений поясним на примере одного линейного интегро-дифференциального уравнения вида

$$A\varphi + f = 0, \quad (7)$$

где f — известная функция, φ — искомая, A — оператор. Для того чтобы φ удовлетворяла (7), необходимо и достаточно, чтобы для некоторой полной системы функций $\{y_n\}$ тождественно выполнялось равенство

$$F(n) = \langle y_n | A\varphi + f \rangle = 0. \quad (8)$$

В качестве функций y_n могут служить радиальные одноэлектронные водородные функции. Для достаточно широкого класса функций φ , f и интересующих нас операторов A функция $F(n)$ — аналитическая. В таком случае достаточно потребовать выполнения равенства (8) лишь для некоторой сходящейся последовательности точек n . Мы будем использовать для этой цели функции дискретного спектра.

Практически процедура расчета выглядит так. Параметризуем φ так, чтобы автоматически удовлетворялись граничные условия и любые другие условия, накладываемые на искомую функцию. Пусть общее число параметров m , и пусть φ зависит от них линейно. Тогда равенства (8) при $n=1, 2, \dots, m-1, \infty$ дают систему m линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных параметров, к решению которой и сводится задача. Контроль точности решения осуществляется подстановкой найденной функции в уравнения (8) с $n=m, m+1, \dots$. Аналогичный подход применим и к системе уравнений.

Функции x_{20}, x_{21} мы искали в виде

$$x = e^{-0.5r} (a_0 + a_1 r + a_2 r^2) + e^{-0.33r} (b_0 + b_1 r + b_2 r^2). \quad (9)$$

Такая параметризация позволяет рассчитать все интегралы в (8) аналитически, и применение ЭВМ существенно лишь для решения алгебраической системы. Найденные функции x_{20} и x_{21} удовлетворяют контрольным уравнениям практически точно (с точностью до ошибок в вычислении интегралов). Соответствующие энергии состояний \tilde{E} (без учета x_{10}) приведены в таблице. Энергия отсчитана от основного состояния.

Энергии и ширины автоионизационных уровней He (эв)

Состояния	\tilde{E}	ΔE	$E^{[1]}$	$E^{[2]}$	$E^{[3]}$	$E^{[6]}$	$E^{[7]}$	Γ	$\Gamma^{[1]}$	$\Gamma^{[2]}$	$\Gamma^{[5]}$
$2s^2 1S$	57.86	0.0109	57.86	57.84	57.83	59.41	57.82	0.1459	0.1406	0.1240	0.2264
$2p^2 1S$	62.81	0.0015	62.81	62.13	61.95	62.05	62.15	0.0076	0.0188	0.0073	0.0114

Для x_{10}^R и x_{10}^I была принята следующая параметрическая форма:

$$\left. \begin{aligned} x_{10}^R &= (e^{-r} (a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3) + e^{-0.4r} (b_1 r + b_2 r^2 + b_3 r^3)) \frac{1}{1+r} + av_2(r) - bv_1(r), \\ x_{10}^I &= (e^{-r} (c_1 r + c_2 r^2 + c_3 r^3) + e^{-0.4r} (d_1 r + d_2 r^2 + d_3 r^3)) \frac{1}{1+r} + av_1(r) + bv_2(r), \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где v_1 — конечное при $r \rightarrow 0$ решение уравнения

$$\left. \begin{aligned} \left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} + k^2 \right) v_1 &= 0, \\ v_2 &= \frac{2kv_1' r}{2k^2 r + 1}, \quad k = \sqrt{2\tilde{E} + 1}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

С целью точнее выделить асимптотическую часть функции x_{10} , связывающую x_{10}^I с действительной частью $\psi(r_1 r_2)$, были наложены условия ортогональности экспоненциальных частей функций x_{10}^R, x_{10}^I функциям v_1 и v_2 , что привело к дополнительным линейным алгебраическим уравнениям. При этом наблюдалось заметное повышение стабильности коэффициентов a и b относительно изменения показателей экспонент. В таблице приведена поправка ΔE к положению уровней, связанная с x_{10} и ширина Γ .

Обсуждение результатов. Выводы

В таблице вместе с результатами настоящей работы представлены также результаты расчета в приближении МССУ [4], в приближении МССУ плюс шестнадцатичленная корреляционная функция [2], второй

порядок ТВ [5], а также хартри-фоковские [6] и экспериментальные [7] положения уровней. Полученные значения положений уровней уступают по точности только МССУ с учетом корреляций и второму порядку ТВ, а ширины уровней близки к результатам МССУ с учетом корреляций.

Настоящая работа, как нам кажется, свидетельствует о том, что подход к АИ, как к состояниям с комплексной энергией, и расчет этой энергии с помощью фейнмановских диаграмм позволяет получить удовлетворительные значения ширины уровней, не прибегая к громоздким вычислениям. Для сравнения отметим, что, например, в МССУ для каждого из состояний систему уравнений типа (5) приходится решать многократно. Уточнить настоящее приближение можно последовательным включением диаграмм со сложными знаменателями, как это описано в [3]. Выше было отмечено, что точность определения ширины уровня Γ не сильно зависит от точности действительной части функции. Вследствие этого расчет Γ значительно упрощается в том случае, когда известен приближенный аналитический вид действительной части функции состояния. Мы надеемся, что примененный нами метод численного решения систем интегро-дифференциальных уравнений окажется полезным в задачах теории рассеяния.

Литература

- [1] P. G. Burke, D. D. Mc-Vicar. Proc. Phys. Soc., 86, 989, 1956.
- [2] P. G. Burke, A. J. Taylor. Proc. Phys. Soc., 88, 549, 1966.
- [3] Л. Н. Иванов. Опт. и спектр., 32, 210, 1972.
- [4] V. V. Tolmachev. Adv. in Chem. Phys., 14, 1969.
- [5] А. Ю. Матулис, У. И. Сафронова. Опт. и спектр., 33, 1076, 1970.
- [6] E. Holoien, J. Mitdal. J. Chem. Phys., 45, 3897, 1966.
- [7] M. E. Rudd. Phys. Rev. Lett., 15, 580, 1965.

Поступило в Редакцию 26 апреля 1972 г.