

УДК 539.184.01

МЕТОД ХАРТРИ—ФОКА—ДИРАКА
С УЧЕТОМ НАЛОЖЕНИЯ КОНФИГУРАЦИЙ
ДЛЯ РАСЧЕТА СИЛ
ОСЦИЛЛЯТОРОВ ПЕРЕХОДОВ В ТЯЖЕЛЫХ АТОМАХ

Коточигова С. А., Тупицын И. И.

Обобщена методика релятивистских расчетов сил осцилляторов на случай многоконфигурационного метода Хартри—Фока—Дирака. Проведены расчеты сил осцилляторов как одноэлектронных, так и двухэлектронных переходов в атоме бария в формах «длины» и «скорости».

В [1^{-5}] метод Хартри—Фока—Дирака (ХФД) применялся к исследованию энергетической структуры многоэлектронных атомов, таких как атомы редких земель и бария. Результаты этих работ показали перспективность применения метода ХФД и многоконфигурационного варианта ХФД (МХФД) для получения значений энергии уровней исследуемых объектов.

Целью настоящей работы было применение метода МХФД к расчетам других не менее важных атомных характеристик, сил осцилляторов переходов в сложных атомных системах. Методика расчета сил осцилляторов в рамках метода ХФД была разработана ранее, например, в [$6, 7$]. В данной статье эта методика обобщена на случай многоконфигурационного метода ХФД и реализована на ЭВМ. Проведен расчет большого количества сил осцилляторов дипольных как одноэлектронных, так и двухэлектронных переходов в атоме бария. Полученные результаты сравнивались с существующими экспериментальными и теоретическими данными других авторов.

К настоящему времени в литературе накопился большой материал по исследованию оптических переходов между основным и нижними возбужденными состояниями BaI. В частности, особое внимание уделялось получению сил осцилляторов резонансного перехода $6s^{21}S_0-6s6p^1P_1^0$. Поскольку этот переход хорошо изучен экспериментально, степень совпадения соответствующих теоретических и экспериментальных данных может характеризовать качество теоретического расчета. Аналогичную цель преследовали и мы, представляя результаты расчета резонансного перехода совместно с данными других авторов [$8-13$] в табл. 1. С развитием лазерных исследований появилась уникальная возможность широкого изучения атомов в возбужденных состояниях, не связанных с основным состоянием дипольными переходами. В связи с этим возник интерес к теоретическим исследованиям переходов между различными возбужденными состояниями. В частности, в более ранних теоретических работах [$9, 14$] важное место отводилось дипольным переходам между $6s6p$ -, $5d6p$ - и $6s5d$ -состояниями. Аналогичные расчеты с привлечением более широкого круга возбужденных состояний были проведены и нами. Эти данные вместе с известными из литературы числами f представлены в табл. 2.

Теория. Общие формулы

Прежде чем перейти к оператору взаимодействия электромагнитного излучения с атомом, приведем основные формулы мультипольного разложения

электромагнитных скалярного Φ и векторного A потенциалов поля, которыми мы пользовались (см., например, для сравнения [15]).

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{k\lambda}^{(\lambda)}(r, \omega) &= \frac{2\omega^{3/2}}{c^2} i^L j_L\left(\frac{\omega}{c}, r\right) Y_{k\lambda}(r) K_{k\lambda}^{(\lambda)}(\omega), \\ A_{k\lambda}^{(\lambda)}(r, \omega) &= \frac{2\omega^{3/2}}{c^2} \sum_L i^L j_L\left(\frac{\omega}{c}, r\right) [d_{\lambda L} Y_{k\lambda}^L(r) + K_{k\lambda}^{(\lambda)}(\omega) d_{-1, L} Y_{k\lambda}^L(r)], \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где k — момент фотона, λ — тип фотона ($\lambda=0$ — фотон магнитного типа, $\lambda=1$ — электрического типа); $j_L(\omega/c, r)$ — сферическая функция Бесселя. L может принимать значения $k-1, k, k+1$. Если $\lambda=0$, то $L=k$, если $\lambda=1$, то $L=k-1, k+1$; $d_{\alpha L}$ — матрица вида

$$\{d_{\alpha L}\} = \begin{Bmatrix} \sqrt{\frac{l}{2l+1}} & 0 & -\sqrt{\frac{l+1}{2l+1}} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sqrt{\frac{l+1}{2l+1}} & 0 & \sqrt{\frac{l}{2l+1}} \end{Bmatrix} \quad \alpha = -1, 0, 1,$$

и $Y_{k\lambda}^L$ — сферические тензоры с компонентами $[Y_{k\lambda}^L]_v = \sum_M C_{LM, 1v}^{k\lambda} Y_{LM}$, где Y_{LM} — сферические гармоники, $C_{LM, 1v}^{k\lambda}$ — коэффициент Клебша Гордона, $K_{k\lambda}^{(\lambda)}$ — калибровочная постоянная.

Различный выбор калибровочной постоянной $K_{k\lambda}^{(\lambda)}$ приводит, вообще говоря, к различным выражениям для матричных элементов перехода. В том случае, когда многоэлектронные волновые функции в точности являются решениями уравнения Дирака, использование различных форм матричных элементов перехода должно приводить к одним и тем же результатам. Это обстоятельство неразрывно связано с тем фактом, что физические величины E и H (напряженности электрического и магнитного полей соответственно) являются инвариантами относительно калибровочного преобразования электромагнитного поля, поэтому измеряемые в экспериментах величины, в частности силы осцилляторов, также не должны зависеть от выбора калибровки.

В том случае, если волновые функции начального и конечного состояний являются приближенными решениями общего уравнения, величины f могут зависеть от $K_{k\lambda}^{(\lambda)}$. Степень различия значений сил осцилляторов при различных формах калибровки может являться критерием надежности полученных результатов.

Рассмотрим переход между начальной вырожденной группой состояний $a=\{A\}$ и конечной вырожденной группой состояний $b=\{B\}$. Пусть E_a — энергия начального (не зависящего от M_A), E_b — энергия конечного (не зависящего от M_B) состояний. Тогда суммарная вероятность в единицу времени излучения фотона с моментом k и типом λ при переходе электронной системы из состояния a в состояние b есть

$$P_{ab}(k, \lambda) = \frac{1}{(2J_a + 1)} \sum_{M_A, M_B} P_{AB}(k, \lambda), \quad (2)$$

где M_A, M_B — проекции полных моментов J_a и J_b . В первом порядке теории возмущений вероятность перехода в единицу времени под действием возмущения $U_{k\lambda}^{(\lambda)}$ имеет вид

$$P_{AB}(k, \lambda) = \frac{2\pi c^3}{\omega_{ab}^2} \sum_z |\langle B | V_{k\lambda}^{(\lambda)} | A \rangle|^2, \quad (3)$$

где $\omega_{ab} = E_b - E_a$, а $V_{k\lambda}^{(\lambda)}$ — оператор взаимодействия электронов атома с электромагнитным полем.

$$V_{k\lambda}^{(\lambda)} = \sum_i (\alpha_i A_{k\lambda}^{(\lambda)}(i) + \Phi_{k\lambda}^{(\lambda)}(i)), \quad (4)$$

где α — матрицы Дирака. Выражая матричные элементы $\langle B | V_{kz}^{(\lambda)} | A \rangle$ через неприводимые матричные элементы $\langle b \| V_k^{(\lambda)} \| a \rangle$ с помощью теоремы Вигнера—Эккарта и выполняя суммирование по M_A и M_B , получим

$$P_{ab}(k, \lambda) = \frac{2\pi c^3 (2J_b + 1)}{\omega_{ab}^2 (2J_a + 1)} \left| \frac{\langle b \| V_k^{(\lambda)} \| a \rangle}{\sqrt{(2J_b + 1)}} \right|^2. \quad (5)$$

В нашем подходе волновые функции начального и конечного состояний представляют собой линейные комбинации детерминантов Слетера, относящихся к различным конфигурациям. Поскольку каждый детерминант является собственной функцией оператора J_z , то расчет полной волновой функции атома может быть выполнен для фиксированного значения M . Однако детерминант Слетера, вообще говоря, не является собственной функцией оператора J^2 . Поскольку соответствующие симметризованные комбинации детерминантов нами не строились, то в одном расчете мы получаем состояния с различными J (по одним M). Кроме того, явная зависимость коэффициентов разложения от M нам не известна, поэтому неприводимый матричный элемент $\langle b \| V_k^{(\lambda)} \| A \rangle$ не может быть получен явным суммированием по M_A и M_B . В нашем случае необходимо выразить неприводимый матричный элемент через матричный элемент перехода между состояниями A_0 и B_0 с такими фиксированными квантовыми числами M_{A_0} и M_{B_0} , при которых проводились расчеты одного начального и одного конечного состояний соответственно. Это достигается повторным применением теоремы Вигнера—Эккарта

$$\frac{\langle b \| V_k^{(\lambda)} \| a \rangle}{\sqrt{(2J_b + 1)}} = (-1)^{2k} \frac{\langle B_0 | V_{kz_0}^{(\lambda)} | A_0 \rangle}{C_{J_{A_0} M_{A_0}, k z_0}^{J_{B_0} M_{B_0}}}, \quad z_0 = M_{B_0} - M_{A_0}, \quad (6)$$

тогда вместо (5) имеем

$$P_{ab}(k, \lambda) = \frac{2\pi c^3}{\omega_{ab}^2} \frac{(2J_b + 1)}{(2J_a + 1)} \left| \frac{\langle B_0 | V_{kz_0}^{(\lambda)} | A_0 \rangle}{C_{J_{A_0} M_{A_0}, k z_0}^{J_{B_0} M_{B_0}}} \right|^2. \quad (7)$$

Подставляя в (7) выражение (4) для потенциала $V_{kz}^{(\lambda)}$ и используя формулы (1), окончательно получим

$$\begin{aligned} P_{ab}(k, \lambda) &= \frac{8\pi\omega}{c} \left| \left(C_{J_{B_0} M_{B_0}, k z_0}^{J_{A_0} M_{A_0}} \right)^{-1} \left\{ K_{kz_0}^{(\lambda)} E_k + \sqrt{\frac{k+1}{2k+1}} \times \right. \right. \\ &\times \left[\left(\sqrt{\frac{k}{k+1}} K_{kz_0}^{(\lambda)} - 1 \right) F_{k-1, k} + \left(\sqrt{\frac{k}{k+1}} + K_{kz_0}^{(\lambda)} F_{k+1, k} \right) \right] \left. \right\} \right|^2, \quad \lambda = 1. \\ P_{ab}(k, \lambda) &= \frac{8\pi\omega}{c} \left| \left(C_{J_{B_0} M_{B_0}, k z_0}^{J_{A_0} M_{A_0}} \right)^{-1} (F_{k, k}) \right|^2, \quad \lambda = 0, \\ E_k &= \left\langle B_0 \left| \sum_i j_k \left(\frac{r_i \omega}{c} \right) Y_{k, z_0}(\mathbf{r}_i) \right| A_0 \right\rangle, \\ F_{Lk} &= i \sum_{\lambda, q} (-1)^q C_{i-L, 1\lambda}^{k, z_0} \left\langle B_0 \left| \sum_i d_{\lambda}(i) j_L \left(\frac{r_i \omega}{c} \right) Y_{Lq}^*(\mathbf{r}_i) \right| A_0 \right\rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Оператор взаимодействия электронной подсистемы с электромагнитным полем одночастичный, поэтому матричные элементы E_k и F_{Lk} могут быть выражены через соответствующие одноэлектронные матричные элементы l_k и f_{Lk}

$$\begin{aligned} l_k(\mu, \nu) &= \left\langle \mu \left| j_k \left(\frac{\omega r}{c} \right) Y_{k, z_0} \right| \nu \right\rangle, \\ f_{Lk}(\mu, \nu) &= i \sum_{\lambda, q} (-1)^q C_{i-L, 1\lambda}^{k, z_0} \left\langle \mu \left| d_{\lambda} j_L \left(\frac{\omega r}{c} \right) Y_{Lq}^*(\mathbf{r}) \right| \nu \right\rangle, \end{aligned} \quad (9)$$

где μ, ν — одноэлектронные состояния. Для l_k и f_{Lk} после интегрирования по угловым переменным нетрудно получить при $l_\mu + l_\nu + k$ — четном (иначе $l_k(\mu, \nu) = 0$)

$$l_k(\mu, \nu) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{(2k+1)(2j_\nu+1)}{(2j_\mu+1)}} C_{j_\nu m_\nu, k z_0}^{j_\mu m_\mu} C_{k0, j_\nu^{1/2}}^{j_\mu^{1/2}} \times \\ \times \sum_{\beta=\pm 1} \left\langle \Phi_\mu(\beta) \left| j_k \left(\frac{\omega r}{c} \right) \right| \Phi_\nu(\beta) \right\rangle; \quad (10a)$$

при $l_\mu + l_\nu + L$ — нечетном (иначе $f_{Lk}(\mu, \nu) = 0$)

$$f_{Lk}(\mu, \nu) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{(2k+1)(2L+1)(2j_\nu+1)}{(2j_\mu+1)}} C_{j_\nu m_\nu, k z_0}^{j_\mu m_\mu} C_{k0, j_\nu^{1/2}}^{j_\mu^{1/2}} \times \\ \times \sum_{\beta=\pm 1} \left\langle \Phi_\mu(\beta) \left| j_L \left(\frac{\omega r}{c} \right) \right| \Phi_\nu(-\beta) \right\rangle \cdot \begin{cases} \frac{(k_\mu + k_\nu)}{\sqrt{k(k+1)}}, & L = k, \\ \frac{2(k_\mu - k_\nu) + \beta(L(L+1) - k(k+1))}{\sqrt{2} \sqrt{\frac{(L+k)(L+k+1)(L+k+2)}{2L+1}}}, & L \neq k, \end{cases} \quad (10b)$$

где

$$\Phi_\mu(\beta) = \begin{cases} P_{n_\mu k_\mu}(r) & \beta = 1, \\ Q_{n_\mu k_\mu}(r) & \beta = -1, \end{cases}$$

$P_{nk}(r)$, $Q_{nk}(r)$ — радиальные части одномерной волновой функции (большая и малая компоненты соответственно). Отметим, что выбор калибровочной постоянной в нашем варианте $K_{kz_0}^{(\lambda)} = 0$ соответствует выражению матричного элемента перехода в так называемой форме скорости, а $K_{kz_0}^{(\lambda)} = \sqrt{k(k+1)}$ — в форме длины.

Для силы осцилляторов f_{ab} перехода из a и b можно получить выражение, аналогичное (7), учитывая, что

$$f_{ab} = \frac{c^3}{2\omega_{ab}^2} P_{ab}. \quad (11)$$

Результаты расчета

Для резонансного перехода $6s6p^1P^o - 6s^2^1S_0$, а также некоторых переходов между нижними возбужденными состояниями атома бария мы использовали следующий базис волновых функций валентных электронов: $6s^2$, $6s5d_{3/2}$, $6s5d_{5/2}$, $5d_{3/2}6d_{3/2}$, $5d_{3/2}6d_{5/2}$, $5d_{5/2}6d_{3/2}$, $5d_{5/2}6d_{5/2}$, $6p_{1/2}^2$, $6p_{3/2}^2$, $6p_{1/2}6p_{1/2}$, $5d_{3/2}^2$, $5d_{5/2}^2$, $5d_{3/2}5d_{5/2}$ — четные состояния; $6s6p_{1/2}$, $6s6p_{3/2}$, $5d_{3/2}6p_{1/2}$, $5d_{3/2}6p_{3/2}$, $5d_{5/2}6p_{1/2}$, $5d_{5/2}6p_{3/2}$, $6s7p_{1/2}$, $6s7p_{3/2}$, $6p_{1/2}6d_{3/2}$, $6p_{1/2}6d_{5/2}$, $6p_{3/2}6d_{3/2}$, $6p_{3/2}6d_{5/2}$, $6p_{1/2}7d_{3/2}$, $6p_{1/2}7d_{5/2}$, $6p_{3/2}7d_{3/2}$, $6p_{3/2}7d_{5/2}$ — нечетные состояния. Расчеты проводились в приближении «замороженного» остова Ba^{++} . В случае резонансного перехода основные волновые функции рассчитывались в присутствии $6s6p_{3/2}$ валентных электронов. Результаты расчета помещены в табл. 1. Здесь же представлены данные других авторов. Сравнение сил осцилляторов f_{ab} в табл. 1 свидетельствует, что в данном случае метод МХФД позволяет получить результаты, наиболее близкие к экспериментальным. Довольно хорошего согласия с экспериментом удастся достичь также в расчетах методом МХФ [9, 10]. По-видимому, погрешность этих расчетов, главным образом, связана с недостаточно полным учетом корреляционных взаимодействий валентных электронов. Например, в [9] учитывались лишь по две конфигурации при расчете начального и конечного состояний: $6s6p$, $5d6p$ и $6s^2$, $6p^2$ соответственно.

Результаты расчета сил осцилляторов при переходах между возбужденными конфигурациями помещены в табл. 2. Основные волновые функции начального и конечного состояний были сосчитаны в присутствии $5d6p$ электронов для переходов, обозначенных в табл. 2 номерами 1—11, $6p7d$ электронов — номерами 12—15 и 22—28, $6p^2$ электронов — номерами 16—21. Как видно

Таблица 1

Силы осцилляторов резонансного перехода $6s6p^1P_1^0-6s^2\ ^1S_0$ в BaI

Эксперимент			Наши данные (МХФД)		Поляризация основа	МХФ	ХФ	МХФ
[¹¹]	[¹²]	[¹³]	f_v	f_d	[⁸]	[²]	[¹⁰]	
1.6	1.64	1.59	1.64	1.62	2.47	1.80	2.64	1.70

Таблица 2

Силы осцилляторов дипольных переходов в BaI

№ п. п.	Переход (основные компоненты)	$J_a - J_b$	$E_{\text{экс.}}^{[16]}, \text{ см}^{-1}$	Данная работа (МХФД)		Экспериментальные результаты	
				f_v	f_d	[¹¹]	[¹²]
1	$6s^2-6s6p_{1/2}$	0-1	12636.616	0.012	0.009	0.0097	
2	$6s^2-5d_{3/2}6p_{1/2}$	0-1	24192.057	0.004	0.005	0.0099	0.0102
3	$6s^2-5d_{3/2}6p_{3/2}$	0-1	25704.140	0.005	0.007	0.0105	0.010
4	$6s^2-5d_{5/2}6p_{3/2}$	0-1	28554.257	0.23	0.53		0.17
5	$6s5d_{3/2}-5d_{3/2}6p_{3/2}$	1-2	15497.551	0.12	0.12	0.115	
6	$6s5d_{3/2}-5d_{5/2}6p_{3/2}$	1-2	16922.564	0.01	0.02	0.03	
7	$6s5d_{3/2}-5d_{3/2}6p_{1/2}$	1-2	13030.680	0.43	0.27	0.46	
8	$6s5d_{3/2}-5d_{5/2}6p_{1/2}$	1-2	14040.015	0.23	0.15	0.26	
9	$6s5d_{3/2}-5d_{3/2}6p_{1/2}$	2-3	13731.920	0.58	0.39	0.59	
10	$6s5d_{3/2}-5d_{5/2}6p_{3/2}$	2-3	15764.341	0.08	0.08		
11	$6s5d_{3/2}-5d_{5/2}6p_{1/2}$	2-3	15420.911	0.49	0.41	0.39 *	0.17
12	$5d_{3/2}^2-6p_{3/2}6d_{3/2}$	0-1	29157 **	0.01	0.02		
13	$5d_{3/2}^2-6p_{3/2}6d_{5/2}$	0-1	29783 **	0.01	0.03		
14	$5d_{3/2}^2-6s6p_{1/2}$	0-1	10572.43	0.30	0.41		
15	$5d_{3/2}^2-6p_{3/2}7d_{3/2}$	2-3	21354 **	0.010	0.009		
16	$5d_{3/2}^2-6p_{1/2}7d_{3/2}$	0-1	20384 **	0.022	0.018		
17	$5d_{3/2}^2-6p_{3/2}7d_{5/2}$	2-3	20815 **	0.32	0.32		
18	$6p_{1/2}6p_{3/2}-6s6p_{3/2}$	1-2	21308.68	0.23	0.32		
19	$6p_{1/2}6p_{3/2}-5d_{3/2}6p_{3/2}$	1-2	8866.93	0.11	0.13		
20	$6p_{1/2}6p_{3/2}-6p_{1/2}6d_{3/2}$	1-2	14927 **	0.07	0.08		
21	$5d_{3/2}6d_{3/2}-6p_{1/2}6d_{3/2}$	2-1	11913 **	0.02	0.03		
22	$5d_{3/2}6d_{3/2}-6p_{1/2}7d_{3/2}$	2-3	16573 **	0.009	0.007		
23	$5d_{3/2}6d_{3/2}-6p_{3/2}7d_{3/2}$	2-3	18703 **	0.028	0.020		
24	$5d_{3/2}6d_{3/2}-6p_{1/2}7d_{5/2}$	2-3	18164 **	0.0020	0.0030		
25	$5d_{3/2}6d_{3/2}-6p_{3/2}7d_{5/2}$	2-3	18765 **	0.027	0.024		
26	$5d_{3/2}6d_{3/2}-6p_{3/2}7d_{3/2}$	2-3	22447 **	0.0029	0.0028		
27	$5d_{3/2}6d_{3/2}-6p_{3/2}7d_{5/2}$	2-3	22296 **	0.004	0.006		

Примечание. * — Из [¹⁷], ** энергии верхних уровней рассчитаны в данной работе.

из табл. 2, наибольшее расхождение $|f_{\text{экс.}} - f_{\text{теор.}}|$ наблюдается для $5d6p^1P_1^0-6s^2\ ^1S_0$ -перехода. Аналогичное расхождение для этого перехода получено в [⁸]. По этому поводу высказывается предположение, что результаты можно значительно улучшить, учтя влияние $6s7p$ -конфигурации. Однако наши исследования, в которых эта конфигурация учтена, показывают недостаточность этих мер.

В заключение следует отметить, что расхождение между числами f_v и f_d , полученными при различных формах представления соответствующих матричных элементов, в нашем случае указывает на степень отличия $f_{\text{теор.}}$ от экспериментальных результатов.

Литература

- [1] Коточигова С. А. — Опт. и спектр., 1983, т. 55, в. 3, с. 422—429.
- [2] Коточигова С. А., Тупицын И. И. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1983, т. 47, № 8, с. 1578—1582.
- [3] Коточигова С. А., Кузнецов В. Г., Тупицын И. И. — Опт. и спектр., 1984, т. 57, в. 2, с. 184—188.
- [4] Коточигова С. А. — В кн.: Многочастичные эффекты в атомах. М., 1985, с. 4—38.
- [5] Коточигова С. А., Тупицын И. И. — Опт. и спектр., 1986, т. 60, в. 1, с. 8—13.
- [6] Grant I. P. — Adv. Phys., 1970, v. 19, p. 747—811.
- [7] Grant I. P. — J. Phys. B, 1974, v. 7, p. 1458.
- [8] Hameed S. — J. Phys. B, 1972, v. 5, N 4, p. 746—760.
- [9] Friedrich H., Trefftz E. — JOSRT, 1969, v. 9, p. 333—359.
- [10] Kim Y.-K., Bagus P. S. — J. Phys. B, 1972, v. 5, N 10, L 193.
- [11] Островский Ю. И., Пенкин Н. П. — Опт. и спектр., 1960, т. 9, в. 6, с. 703—706.
- [12] Jahreiss L., Huber M. C. E. — Phys. Rev. A, 1985, v. 31, N 2, p. 629—699.
- [13] Miles B. M., Wiese W. L. — Atomic Data, 1969, v. 1, p. 1—17.
- [14] Cavert P. M., Trefftz E. — J. Phys. B, 1974, v. 7, N 11, p. 1270—1278.
- [15] Ахмезер А. И., Берестецкий В. Б. Квантовая электродинамика. М., 1981.
- [16] Moore C. E. Atomic Energy Levels. Washington, 1958.
- [17] Penkin N. P., Shabanova L. N. — Опт. и спектр., 1962, т. 12, в. 1, с. 1.

Поступило в Редакцию 24 марта 1986 г.
