Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 4 — 1975

УДК 539.186.22

В. Б. ГОСТЕВ, В. С. РОСТОВСКИЙ

АСИМПТОТИЧЕСКИЙ МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ РАДИАЛЬНОГО МАТРИЧНОГО ЭЛЕМЕНТА ДЛЯ ПРИПОРОГОВЫХ ЭНЕРГИЙ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Для расчета сечений фотоионизации и фоторекомбинации атомов и ионов в припороговой области энергий свободного электрона предложен метод вычисления асимптотической части радиального матричного элемента в области, где потенциал является чисто кулоновским. Результаты вычислений даются в виде асимптотического ряда по обратным степеням радиуса границы атома. Метод применим к любым атомам и ионам и свободен от недостатков метода квантового дефекта, связанных с расходимостью в начале координат используемых точных кулоновских функций.

Для вычисления вероятностей перехода, расчета сечений фотоионизации и рекомбинации основную роль играет радиальный матричный элемент (р. м. э.)

$$J = \int\limits_0^\infty \psi_i r \psi_f \, dr, \tag{1}$$

где ψ_i, ψ_f — радиальные функции стационарных состояний. Интервал J можно вычислить аналитически в области $r>a$, где a — радиус есть граница атома или иона. Волновые функции ψ_i и ψ_f в этой области будут чисто кулоновскими. Для припороговых энергий свободных электронов ($ka<1, E=k^2/_2$) можно разложить волновую функцию по степеням энергии [1] и ограничиться первыми членами разложения, считая, что $k^2 \ll 1$. В отличие от статьи [1] мы не будем обрывать асимптотический ряд для волновой функции дискретного спектра и «поправлять» нерегулярную волновую функцию непрерывного спектра, так как центральную часть радиального интеграла $\int\limits_0^a \psi_i r \psi_f \, dr$ мы определяем путем численного интегрирования, а не аналитически и асимптотическая часть р.м.э. не расходится при использовании полных разложений и точных функций.

Волновые функции

Волновую функцию состояний дискретного спектра с энергией

$$E = -\frac{q^2}{2} = -\frac{Z^2}{2\nu^2}, \tag{2}$$

где Z — заряд атомного остатка, ν — нецелый аналог главного квантового числа, запишем в виде асимптотического разложения ($r>a$, $qr>1$) [2]

$$\psi_b = C(q, l)\, W_{\nu, l+1/2}(2qr) = C(ql)\, e^{-qr}(2qr)^{\nu} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{b_j}{q^j r^j}, \tag{3}$$

где $W_{\nu, l+1/2}(2qr)$ — функция Уиттекера, l — орбитальное квантовое число, $C(q, l)$ — нормировочный множитель (нормировка на единицу).
Коэффициенты b_j определяются с помощью рекуррентного соотношения

$$b_j = b_{j-1} \frac{l(l+1) - (\nu - j)(\nu - j + 1)}{2j}; \quad j = 1, 2, \ldots; \quad b_0 = 1. \tag{4}$$

Волновую функцию состояний непрерывного спектра (нормированную на $\delta(E - E')$) возьмем в виде

$$\psi_s = \sqrt{\frac{2}{\pi k}}\, Jm\, H_l e^{i\delta_l}, \tag{5}$$

где δ_l — добавка к кулоновской фазе (она возникает за счет некулонова потенциала вблизи ядра и вычисляется по методу квантового дефекта [1]), H_l — стандартная кулоновская функция [3] с асимптотикой ($kr \to \infty$),

$$H_l \to e^{i\theta_l}; \tag{6}$$

$$\theta_l = kr + \frac{z}{k} \ln 2kr - \frac{l\pi}{2} - \sigma_l; \tag{7}$$

$$\sigma_l = \arg \Gamma\left(i\frac{z}{k} + l + 1\right) \text{ — кулоновская фаза.} \tag{8}$$

Знаки в формулах (7), (8) изменены в соответствии с правилом перехода к потенциалу притяжения [4]. Для малых энергий в области

$$x = Z \cdot r < \frac{1}{k^2} \tag{9}$$

можно ограничиться первым членом в разложении функции H_l' по

$\varepsilon = \frac{k^2}{Z^2}$ [6, 7]:

$$\psi_s = Z^{-\frac{1}{2}} (2x)^{\frac{1}{2}} \operatorname{Re} e^{-i\delta_{l'}} \cdot \Big\{ H^{(1)}_{2l'+1}(\sqrt{8x}) + \frac{\varepsilon}{12}\big[l'(l'+1)(2l'+1) H^{(1)}_{2l'+1}(\sqrt{8x}) - 2x \cdot 3(l'+1) H^{(1)}_{2l'+3}(\sqrt{8x}) + (2x)^{\frac{3}{2}} H^{(1)}_{2l'+4}(\sqrt{8x})\big]\Big\}, \tag{10}$$

где $H^{(1)}_m(y) = Jm(y) + iY_m(y)$ — функция Ханкеля первого рода.

Для упрощения интегрирования функции (10) заменим цилиндрические функции $H_m^{(1)}(y)$ в выражении (10) их асимптотиками [5], что возможно в области (9) для достаточно малых k^2. Так как асимптотика функции Ханкеля имеет вид [5]

$$H_\mu^{(1)}(y) = \sqrt{\frac{2}{\pi y}}\, e^{i\left(y - \frac{\mu\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)}, \tag{11}$$

то мы получим для волновой функции (5) при $a<r<\infty$ следующую формулу:

$$\psi_s = Z^{\frac{1}{2}} \cdot 2^{\frac{1}{4}} \pi^{-\frac{1}{2}} x^{\frac{1}{4}} \operatorname{Re}\left\{ e^{i(\sqrt{8x} - \varphi_1)} + \right.$$

$$+ \frac{\varepsilon}{12}\left[l'(l'+1)(2l'+1) e^{i(\sqrt{8x} - \varphi_1)} - 2x \cdot 3(l'+1) e^{i(\sqrt{8x} - \varphi_2)} + \right.$$

$$\left. + (2x)^{\frac{3}{2}} e^{i(\sqrt{8x} - \varphi_3)} \right\}, \tag{12}$$

$$\varphi_1 = \frac{\pi(2l'+1)}{2} + \frac{\pi}{4} + \delta_{l'},$$

$$\varphi_2 = \frac{\pi(2l'+3)}{2} + \frac{\pi}{4} + \delta_{l'},$$

$$\varphi_3 = l'\pi + \frac{\pi}{4} + \delta_{l'}.$$

При этом степенной рост $\psi_s(x)$ при $x \to \infty$, искажающий истинное поведение ψ_s (колебания с постоянной амплитудой), компенсируется при интегрировании экспоненциальным убыванием $\psi_b(r)$ (3).

Дискретно-непрерывный дипольный переход

Подставив в формулу (1) приближенное выражение для волновой функции непрерывного спектра (12) и асимптотическое разложение (3) для волновой функции дискретного спектра, получим а. р. м. э. в виде суммы бесконечных рядов из однотипных интегралов:

$$J = C(q, l) Z^{\frac{1}{2}} 2^{\frac{1}{4}} \pi^{-\frac{1}{2}} \operatorname{Re}\left\{ \sum_{t=1}^{4} A_t \right\},$$

$$A_1 = (2q)^\nu Z^{\frac{1}{4}} \exp(-i\varphi_1) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{b_j}{q^j} I_{1j},$$

$$A_2 = \frac{\varepsilon}{12}(2q)^\nu l'(l'+1)(2l'+1) \exp(-i\varphi_1) Z^{\frac{1}{4}} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{b_j}{q^j} I_{1i},$$

$$A_3 = -\frac{\varepsilon}{12} 6(l'+1) Z^{\frac{5}{4}} \exp(-i\varphi_2) \cdot (2q)^\nu \sum_{j=0}^{\infty} \frac{b_j}{q^j} I_{2j}, \tag{13}$$

$$A_4 = \frac{\varepsilon}{12} 2^{\frac{3}{2}} (2q)^\nu Z^{\frac{7}{4}} \exp(-i\varphi_3) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{b_j}{q^j} I_{3j},$$

где

$$I_{sj} = \int_a^{\infty} r^{\nu+\gamma_s-j} e^{-qr+i\sqrt{8rZ}}\, dr,$$

$$\gamma_1 = \frac{5}{4};\quad \gamma_2 = \frac{9}{4};\quad \gamma_3 = \frac{11}{4}; \tag{14}$$

орбитальный момент свободного электрона

$$l' = l \pm 1 \quad (l \neq 0)$$

(последнее ограничение следует из дипольного перехода, но не существенно для вычисления а. р. м. э. (13)).

Интегралы (14) можно записать через один интеграл

$$I = \int_a^{\infty} r^{\alpha} e^{-qr+i\sqrt{8Zr}}\, dr, \tag{15}$$

который заменой $\sqrt{qr} = t$ сводится к «простейшему» виду

$$I = \frac{2}{q^{\alpha+1}} F\left(\sqrt{q\alpha};\ i\sqrt{8\nu};\ 2\alpha+1\right), \tag{16}$$

где функция F, определенная равенством

$$F(b, \beta, \mu) = \int_b^{\infty} e^{-x^2+\beta x} x^{\mu}\, dx, \tag{17}$$

может быть выражена через гипергеометрическую функцию.

Ввиду комплексности аргументов для вычислений удобнее использовать асимптотическое $\left(\text{по } \frac{1}{2b}\right)$ разложение функции $F(b, \beta, \mu)$, которое будет выведено в приложении:

$$F(b, \beta, \mu) = \frac{1}{2} e^{-b^2+\beta b} b^{\mu-1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_n(\beta, \mu)}{(2b)^n}, \tag{18}$$

коэффициенты C_n определяются с помощью рекуррентного соотношения

$$C_n(\beta, \mu) = \beta C_{n-1}(\beta, \mu-1) + 2(\mu-1) C_{n-2}(\beta, \mu-2), \tag{19}$$

$$C_0 = 1;\ C_1 = \beta.$$

Асимптотика (18) дает для интеграла (15) ряд

$$I = e^{-qa+i\sqrt{8Za}} a^{\alpha} \frac{1}{q} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_n(i\sqrt{8\nu},\ 2\alpha+1)}{(2\sqrt{qa})^n}, \tag{20}$$

что позволяет записать интегралы (14) в виде асимптотических рядов; например, для I_{1j} получим

$$I_{1j} = e^{-qa+i\sqrt{8Za}} a^{\nu+\frac{5}{4}} \frac{1}{qa^j} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_n^{(1)}}{(2\sqrt{qa})^n}, \tag{21}$$

$$C_n^{(1)} = C_n\left(i\sqrt{8\nu};\ 2\nu + \frac{7}{2} - 2j\right). \qquad (22)$$

Подставив это значение в сумму (13), найдем после перегруппировки членов двойного ряда для A_1 асимптотический ряд

$$A_1 = (2qa)^\nu (Za)^{-\frac{1}{4}} \frac{a}{q} e^{-qa + i(\sqrt{8Za} - \varphi_1)} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{d_s^{(1)}}{(2\sqrt{qa})^s}, \qquad (23)$$

где коэффициенты $d_s^{(1)}$ находятся по формуле

$$d_s^{(1)} = \sum_{k=0}^{E\left[\frac{s}{2}\right]} 2^{2k} b_k C_{s-2k}^{(1)}. \qquad (24)$$

Здесь $E(y)$ — целая часть y.

Записав

$$d_s^{(1)} = |d_s^{(1)}| e^{i\chi_\rho^{(1)}}, \qquad (25)$$

можем найти $\operatorname{Re} A_1$ в виде асимптотического ряда по $\frac{1}{2\sqrt{qa}}$:

$$\operatorname{Re} A_1 = (2qa)^\nu (Za)^{-\frac{1}{4}} \frac{a}{q} e^{-qa} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{|d_s^{(1)}|}{(2\sqrt{qa})^s} \cos\left(\sqrt{8Za} - \varphi_1 + \chi_s^{(1)}\right). \qquad (26)$$

Проведя аналогичную процедуру для A_2, A_3, A_4, получим окончательное выражение для а. р. м. э. в виде несколько громоздкого асимптотического ряда:

$$J = C(q, l) Z^{\frac{1}{2}} 2^{\frac{1}{4}} \pi^{-\frac{1}{2}} (2qa)^\nu (Za)^{-\frac{1}{4}} aq^{-1} e^{-qa} \times$$

$$\times \left\{ \sum_{s=0}^{\infty} \frac{|d_s^{(1)}|}{(2\sqrt{qa})^s} \cos\left(\sqrt{8Za} - \varphi_1 + \chi_s^{(1)}\right) + \frac{\varepsilon}{12} \left[l'(l'+1)(2l'+1) \times \right.\right.$$

$$\times \sum_{s=0}^{\infty} \frac{|d_s^{(1)}|}{(2\sqrt{qa})^s} \cos\left(\sqrt{8Za} - \varphi_1 + \chi_s^{(1)}\right) - 6(l'+1) Za \times$$

$$\times \sum_{s=0}^{\infty} \frac{|d_s^{(2)}|}{(2\sqrt{qa})^s} \cos\left(\sqrt{8Za} - \varphi_2 + \chi_s^{(2)}\right) +$$

$$\left.\left. + 2^{\frac{3}{2}} (Za)^{\frac{3}{2}} \cdot \sum_{s=0}^{\infty} \frac{|d_s^{(3)}|}{(2\sqrt{qa})^s} \cos\left(\sqrt{8Za} - \varphi_3 + \chi_s^{(3)}\right) \right] \right\}, \qquad (27)$$

где

$$d_s^{(j)} = |d_s^{(j)}| e^{i\chi_s^{(j)}}; \quad j = 1, 2, 3 \ldots \qquad (28)$$

определяются формулами (24), (22) и

$$d_s^{(j)} = \sum_{k=0}^{E\left(\frac{s}{2}\right)} 2^{2k} b_k C_{s-2k}^{(j)}, \qquad (29)$$

$$C_n^{(2)} = C_n\left(i\sqrt{8\nu},\ 2\nu + \frac{11}{2} - 2k\right),$$

$$C_n^{(3)} = C_n\left(i\sqrt{8\nu},\ 2\nu + \frac{13}{2} - 2k\right). \qquad (30)$$

Причем следует помнить, что при вычислении коэффициентов $d_s^{(j)}$ по формулам (24), (29) коэффициенты $C_{s-2k}^{(j)}$ зависят от индекса k не только через индекс $s-2k$, но и через второй аргумент.

Полученные асимптотические ряды для а. р. м. э. по убывающим степеням $\frac{1}{2\sqrt{qa}}$, конечно, «сходятся» медленнее, чем ряды по степеням $\frac{1}{qa}$ для а.р.м.э., но зато они не зависят (кроме тривальных множителей) от энергии свободного электрона. Для достаточно больших значений $\sqrt{qa}$ в разложении (27) можно ограничиться первыми членами с учетом $d_0^{(j)} = 1$; $(\chi_0^{(j)} = 0)$ дает упрощенное выражение а. р. м. э.:

$$J = C(q, l)\, 2^{\frac{1}{4}}\, \pi^{-\frac{1}{2}}\, Z^{\frac{1}{2}}\, (2qa)^{\nu}\, (Za)^{\frac{1}{4}}\, aq^{-1} \Big\{\cos\left(\sqrt{8Za} - \varphi_1\right) +$$

$$+ \frac{\varepsilon}{12}\Big[l'(l'+1)(2l'+1)\cos\left(\sqrt{8Za} - \varphi_1\right) - 6(l'+1)\, Za\cos\left(\sqrt{8Za} - \varphi_2\right) +$$

$$+ (2Za)^{\frac{3}{2}} \cos\left(\sqrt{8Za} - \varphi_3\right)\Big]\Big\} e^{-qa}. \qquad (31)$$

Таким образом, получено выражение (27), пригодное для вычисления а. р. м. э. в виде асимптотического ряда по степеням $\left(2\sqrt{qa}\right)^{-1}$, в этом ряду при необходимости можно увеличить радиус обрезания a за счет увеличения размеров области, в которой проводится численное интегрирование. В отличие от метода квантового дефекта расходимость функций Неймана (10) при $r = 0$ не является недостатком метода, так как интегрирование в формуле (1) ведется от ненулевого предела a. Вне атома (иона) метод в приближении центрального поля применим к любым атомам и ионам и не требует (в асимптотической области) численного интегрирования, хотя вычисления по элементарным формулам (31), (22), (24), (25), (29), (30) довольно трудоемки. В случае, когда энергии и свободного и связанного электрона близки к пороговой, методы настоящей статьи неприменимы. Важный случай «быстрых» свободных электронов ($ka > 1$) будет разобран в следующей статье.

Приложение

Асимптотика функции $F(b, \beta, \mu) = \int\limits_b^\infty e^{-x^2+\beta\chi}\chi^\mu\, d\chi$. Интеграл (18) для нахождения его асимптотики проинтегрируем по частям (аналогично вычислению асимптотики интеграла вероятности [6]), что приводит к рекуррентному соотношению

$$F(b, \beta, \mu) = \frac{1}{2}\, e^{-b^2+\beta b}\, b^{\mu-1} + \frac{\beta}{2} F(b, \beta, \mu-1) + \frac{\mu-1}{2} F(b, \beta, \mu-2).$$

Положив

$$F(b, \beta, \mu) = \frac{1}{2} e^{-b^2+\beta b} b^{\mu-1} f(b, \beta, \mu),$$

получим после замены аргумента

$$t = \frac{1}{2b}$$

рекуррентное соотношение для функции $f(t, \beta, \mu)$:

$$f(t, \beta, \mu) = 1 + \beta t f(t, \beta, \mu - 1) + 2(\mu - 1) t^2 f(t, \beta, \mu - 2). \tag{32}$$

Представим $f(t, \beta, \mu)$ в виде ряда по степеням $t \left(\frac{1}{2b}\right)$:

$$f(t, \beta, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n(\beta, \mu) t^n. \tag{33}$$

Это и будет искомый асимптотический ряд. Его коэффициенты находятся из соотношения (32) после подстановки в него разложения (33):

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_n(\beta, \mu) t^n = 1 + \beta \sum_{n=1}^{\infty} C_{n-1}(\beta, \mu - 1) t^n + 2 \sum_{n=2}^{\infty} C_{n-2}(\beta, \mu - 2) t^n. \tag{34}$$

Приравнивая в (34) коэффициенты при одинаковых степенях t, находим рекуррентное соотношение между коэффициентами $C_n(\beta, \mu)$:

$$C_n(\beta, \mu) = \beta C_{n-1}(\beta, \mu - 1) + 2(\mu - 1) C_{n-2}(\beta, \mu - 2),$$

$$C_0 = 1; \quad C_1 = \beta,$$

совпадающее с формулой (19).

ЛИТЕРАТУРА

1. Burgess A., Seaton M. I. «Mon. Not. Roy. Astr. Soc.», **120**, 121, 1960.
2. Hartree D. R. Proc. «Camb. Phil. Soc.», 24, 426, 1928.
3. Hull A. H., Breit G. Handbuch der Physik, Bd. 41/1, Berlin, 1959, S. 408.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., 1963.
5. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции, т. 2. М., 1968.
6. Лебедев Н. Н. Специальные функции и их приложения. М., 1953.

Поступила в редакцию
18.10 1973 г.

Кафедра
квантовой теории