Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 5 — 1975

УДК 539.186.22

В. Б. ГОСТЕВ, В. С. РОСТОВСКИЙ

АСИМПТОТИЧЕСКИЙ МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ РАДИАЛЬНЫХ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ АТОМНЫХ ПЕРЕХОДОВ

Для расчета сил осцилляторов атомов и ионов в приближении центрального поля определяющим фактором является радиальный матричный элемент перехода между стационарными состояниями электрона [1]. Предложен метод вычисления этого матричного элемента путем численного интегрирования вблизи ядра и аналитического вычисления радиального интеграла с помощью асимптотического разложения точных кулоновских волновых функций в области, где потенциал взаимодействия электрона с остовом является кулоновским. Результаты интегрирования в этой области представлены в виде асимптотических рядов по обратным степеням радиуса границы остова и могут быть использованы для вычисления сечений фотоионизации и фоторекомбинации.

Введение

Для нахождения сечений фотоионизации, фоторекомбинации, вероятностей радиационных переходов, расчета сил осцилляторов в приближении центрального поля необходимо вычислить радиальный матричный элемент [1] вида

$$R = \int_0^\infty \psi_i^*(r)\, r \psi_f(r)\, dr, \tag{1}$$

где ψ_i, ψ_f — собственные функции приведенного одномерного уравнения Шредингера с эквивалентным потенциалом

$$V_э = V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \tag{2}$$

(здесь и далее используются атомные единицы), где l — орбитальное квантовое число.

Относительно потенциала $V(r)$ известно, что при достаточно больших (по сравнению с размерами атома или иона) r он становится чисто кулоновским потенциалом притяжения [1]

$$V = -\frac{Z}{r}, \tag{3}$$

где $\frac{z}{F}$ — заряд атомного остатка (ядро+электроны остова). Волновые функции дискретного и непрерывного спектра в этой области тоже будут чисто кулоновскими. Поэтому и интеграл (1) можно разбить на две области: $0 \leqslant r \leqslant a$ и $r > a$, где $a \sim 5$. В первой области можно использовать волновые функции, найденные с помощью численного интегрирования, а во второй — хорошо известные точные кулоновские волновые функции [2]. Именно разбиением интеграла (1) на две части метод настоящей статьи отличается от известных чисто кулоновских приближений — метода Бейтса — Дамгаард [3] и метода квантового дефекта [4], в которых отличие $V(r)$ от выражения (3) при малых r учитывается только косвенно. Вычисление радиального интеграла в первой области специфично для различных атомов и ионов, во второй же области зависимость радиального матричного элемента (р. м. э.) от параметров одинакова для всех атомов и ионов. Вычислению асимптотической части (вторая область) и посвящена настоящая статья. Численные расчеты центральной части р. м. э. (первая область) и конкретные вычисления сечений фотоионизации для различных атомов и ионов будут приведены в следующих публикациях.

Кулоновские волновые функции

Считая известными уровни энергий состояний дискретного спектра (они берутся из экспериментальных данных или находятся путем сшивания с числовым решением в первой области)

$$E = -\frac{q^2}{2}; \qquad q > 0, \tag{4}$$

введем аналог главного квантового числа n—ν с помощью формулы

$$E = -\frac{Z^2}{2\nu^2}; \qquad \nu = \frac{Z}{q} \tag{5}$$

(ν — нецелое из-за отличия потенциала от кулоновского в первой области).

Тогда волновую функцию дискретного состояния во второй области можно записать в виде [5]

$$\psi_b = C(q,\ l)\, W_{\nu, l+\frac{1}{2}}(2qr), \tag{6}$$

где $C(q,\ l)$ — нормировочный коэффициент, определяемый из условия

$$\int\limits_0^\infty \psi_b^2\, dr = 1, \tag{7}$$

и $W_{\nu, l+\frac{1}{2}}(2qr)$ — функция Уиттекера [6], экспоненциально убывающая при $r \to \infty$.

Для волновой функции непрерывного спектра ψ_s считаем известной добавку к кулоновской фазе δ_l, которая определяется по методу квантового дефекта [4] (уточнение в [7]) с помощью формулы

$$\delta_l(E) = \pi\mu_l(E), \tag{8}$$

где $\mu_\nu(E)$ — аналитическое продолжение в область положительных энергий разности n—ν_l, δ_l можно определить путем сшивания с численным решением в первой области. Запишем ψ_s через стандартные решения для кулоновского поля [2] в виде

$$\psi_s = \sqrt{\frac{2}{\pi k}} (\cos\delta_l F_l(\eta, \rho) + \sin\delta_l G_l(\eta, \rho)), \tag{9}$$

где

$$E = \frac{k^2}{2}, \qquad \eta = \frac{Z}{k}, \tag{10}$$

$$\rho = kr. \tag{11}$$

При $\rho \to \infty$ регулярное (при $\rho = 0$) решение F_l ведет себя как синус кулоновской фазы

$$F_l \to \sin\left(\rho + \eta \ln 2\rho - \frac{l\pi}{2} - \sigma_l\right) = \sin\theta_l, \tag{12}$$

и иррегулярное

$$G_l \to \cos\theta_l, \tag{13}$$

$$\sigma_l = \arg\Gamma(i\eta + l + 1). \tag{14}$$

(В выражениях (12)—(14) изменены некоторые знаки по сравнению с [2] в связи с тем, что мы рассматриваем потенциал притяжения (2) [8]). Выражения (9)—(13) приводят к асимптотике

$$\psi_s \to \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \sin(\theta_l + \delta_l), \tag{15}$$

что вместе с регулярностью ψ_s при $r = 0$ (она обеспечивается численным решением в первой области) дает нормировку ψ_s [4]

$$\int_0^\infty \psi_{El}(r)\psi_{E'l}(r)\,dr = \delta(E - E'). \tag{16}$$

Для дальнейших вычислений вещественную функцию (9) удобно представить в виде [2]

$$\psi_s = \sqrt{\frac{2}{\pi k}} Im H_l e^{i\delta_l}, \tag{17}$$

где

$$H_l = G + iF_l, \tag{18}$$

$$H_l \to e^{i\theta_l} \quad \text{при} \quad \rho \to \infty. \tag{19}$$

К сожалению, даже простейшие радиальные интегралы от точных кулоновских функций на интервале (a, ∞) не берутся в замкнутом виде, и поэтому для их вычисления приходится пользоваться асимптотическими разложениями, которые для волновых функций дискретного спектра имеют вид [3 и 5]

$$W_{\nu, l+\frac{1}{2}}(2qr) = e^{-qr}(2qr)^\nu \sum_{j=0}^{\infty} \frac{b_j}{q^j r^j}; \quad \begin{matrix} qr > 1; & l = 0; \\ qr > l(l+1); & l \neq 0, \end{matrix} \tag{20}$$

где коэффициенты b_j определяются по рекуррентным формулам

$$b_j = b_{j-1} \frac{l(l+1) - (\nu - ij)(\nu - ij + 1)}{2ij} \tag{21}$$

и для волновых функций непрерывного спектра находятся из разложения H_l [9] с учетом замечания после формулы (14):

$$H_l = e^{i\theta_l} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{a_j}{\rho^j} \quad \text{при} \quad \begin{array}{ll} \rho > 1, & l = 0, \\ \rho > l(l+1). & l \neq 0, \end{array} \tag{22}$$

где

$$a_j = i a_{j-1} \frac{l(l+1) - (i\eta - j)(i\eta - j + 1)}{2j}. \tag{23}$$

Дискретно-дискретные переходы и нормировка состояний дискретного спектра

Перейдем к вычислению асимптотической части интеграла (1) (а. р. м. э.)

$$J = \int_a^{\infty} \psi_i r \psi_f dr. \tag{24}$$

Оно производится путем замены кулоновских волновых функций (6) и (9) их асимптотическими разложениями (20) и (22). При этом на величине асимптотической части р. м. э. (24) за счет интегрирования от конечного значения a не сказывается расходимость функций (6) и (13) при $r=0$. Поэтому в отличие от методов Бейтса и Дамгаард и квантового дефекта [3, 4] в нашем случае нет необходимости «исправлять» нерегулярную функцию (13) [4] или обрезать асимптотический ряд (20) [3, 4], поскольку вклады высших членов ряда (20) в интеграл (24) быстро убывают, а не приводят к расходимостям.

Рассмотрим сначала дискретно-дискретные переходы из состояний с энергией E («импульс» q) в состояния с энергией $q'E' < q$ (q'). При этом, конечно, должно выполняться правило отбора [1] для орбитального числа

$$\begin{array}{lll} l' = l \pm 1 & \text{при} & l \neq 0, \\ l' = 1 & \text{при} & l = 0, \end{array} \tag{25}$$

но наши вычисления справедливы при любых l, l'. Воспользовавшись асимптотическим разложением (20), приведем интеграл (24) к виду

$$J = C(q, l)\, C(q', l')\, (2q)^{\nu} (2q')^{\nu'} \sum_{k=0}^{\infty} f_k M_k, \tag{26}$$

где коэффициенты f_k находятся из произведения рядов (20):

$$f_k = \sum_{\substack{i,j=0 \\ i+j=k}}^{k} b_i b'_j \frac{1}{q^i q'^j}, \tag{27}$$

а интеграл

$$M_k = \int_a^{\infty} dr e^{-(q+q')r} r^{(1+\nu+\nu'-k)} = \frac{1}{(q+q')^{2+\nu+\nu'-k}} \Gamma(2 - k + \nu + \nu', (q+q')a) \tag{28}$$

выражается через неполную Г-функцию [10]. Если выбрать радиус обрезания a таким, чтобы $(q+q')\gg 1$, что всегда возможно (перемещение границы областей I и II вправо не меняет кулоновского характера потенциала [1]), то для не слишком малых ряд (26) быстро сходится и в нем можно ограничиться несколькими членами. Удобно представить интегралы (28) и (24) в виде асимптотических разложений по степеням $1/a$, воспользовавшись асимптотическим представлением неполной Г-функции [11]:

$$\Gamma(2+\nu+\nu'-k,\ (q+q')a)=[(q+q')a]^{1+\nu+\nu'-k}e^{-(q+q')a}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{g_{k,m}(-1)^m}{[(q+q')a]^m},$$

где

$$g_{k0}=1,$$
$$g_{km}=[k-(\nu+\nu'+1)][k+1-(\nu+\nu'+1)]\ldots$$
$$\ldots[k+m-1-(\nu+\nu'+1)];\qquad m=1,\ 2. \tag{29}$$

Переставив местами члены ряда $\sum\limits_{k=0}^{\infty} f_k M_k$, получим

$$J=C(q,\ l)\,C(q',\ l')\,(2qa)^{\nu}(2q'a)^{\nu'}\frac{ae^{-(q+q')a}}{q+q'}\sum_{s=0}^{\infty}\frac{p_s}{a^s}, \tag{30}$$

где

$$p_s=\sum_{\substack{i,j,m=0\\ i+j+m=s}}^{s}\frac{b_i b_j' g_{i+j,m}(-1)^m}{q^i q'^j (q+q')^m}. \tag{31}$$

При достаточно больших $q'a>1$ в разложении (30) можно ограничиться несколькими членами и даже одним первым членом, что дает с учетом равенства $p_0=1$, следующего из формул (21) и (29), простое выражение а. р. м. э.

$$J\simeq C(q,\ l)\,C(q'l')\,(2qa)^{\nu}(2q'a)^{\nu'}a\,(q+q')^{-1}e^{-(q+q')a}. \tag{32}$$

Аналогичными приемами легко находится асимптотическая часть нормировочного коэффициента $C(q,\ l)$ волновой функции дискретного спектра (6) N, определяемая из условия нормировки (7):

$$C(q,\ l)=\frac{1}{\left(\int_0^{\infty}{}'\psi_b^2\,dr\right)^{\frac{1}{2}}}=\frac{1}{(N_r+N)^{\frac{1}{2}}}, \tag{33}$$

где $'\psi_b$ — ненормированная волновая функция, переходящая при $r>a$ в функцию Уиттекера (20), и

$$N(q,\ l)=\int_a^{\infty}W_{\nu,\ l+\frac{1}{2}}(2qr)\,dr. \tag{34}$$

Этот интеграл вычисляется с помощью асимптотического разложения (20):

$$N=(2q)^{2\nu}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{f_k}{q^k}N_k, \tag{35}$$

где

$$N_k = \frac{1}{(2q)^{1-k+2\nu}} \Gamma(1-k+2\nu,\ 2qa), \tag{36}$$

$$f_k = \sum_{\substack{i,j=0 \\ i+j=k}}^{k} b_i b_j. \tag{37}$$

При достаточно больших $qa>1$ ряд (35) быстро сходится. Выражение (35) для N можно записать в виде асимптотического по $\frac{1}{qa}$ ряда и ограничиться в нем несколькими членами:

$$N = e^{-2qa}(2qa)^{2\nu-1} a \sum_{s=0}^{\infty} \frac{t_s}{(qa)^s}, \tag{38}$$

где

$$t_s = \sum_{\substack{i,j,m=0 \\ i+j+m=s}}^{s} b_i b_j h_{i+j,m}; \tag{39}$$

коэффициенты b_j определены формулой (21), а коэффициенты $h_{k,m}$ выражением

$$h_{k,0} = 1; \quad h_{k,m} = \frac{1}{2^m}(-1)^m (k-2\nu)(k+1-2\nu)\ldots(k+m-1-2\nu)$$

$$m = 1, 2\ldots, \tag{40}$$

Для $qa \gg l(l+1)$ можно ограничиться [9] первым членом в разложении (38), что дает (с учетом $t_0=1$) простую формулу

$$N = e^{-2qa}(2qa)^{2\nu-1} a. \tag{41}$$

«Центральная» часть нормировочного интеграла вычисляется из регулярной волновой функции, найденной численным интегрированием:

$$N_r = \int_0^a {}' \psi_b^2 \, dr. \tag{42}$$

Дискретно-непрерывные переходы

Рассмотрим дипольный переход $(l'=l\pm1)$ из связанного состояния («импульс» q) в непрерывный спектр («импульс» k), тогда а. р. м. э. (24) между состояниями (6) и (9) примет вид (с учетом (17))

$$J = \sqrt{\frac{2}{\pi k}}\, C(q, l)\, I,$$

$$I = \int_a^\infty r W_{\nu, l+\frac{1}{2}}(2qr)\, \mathrm{Im}\, H_{l'}(\eta, \rho)\, e^{i\delta_{l'}} dr. \tag{43}$$

Интеграл I вычисляется путем замены волновых функций асимптотиками (20), (22):

$$I = \sum_{u,v=0}^{\infty} Im\, I_{u,v}, \tag{44}$$

$$I_{u,v} = (2q)^{\nu} (2q)^{i\eta}\, e^{i\left(-\frac{l'\pi}{2} - \sigma_{l'} + \delta_{l'}\right)}\, \frac{b_u a_v}{q^u k^v} F_{\mu}; \quad \mu = u + v, \tag{45}$$

$$\text{где } F_{\mu} = \int_a^{\infty} e^{-(q-ik)r}\, r^{\nu+1-\mu+i\eta}\, dr = \frac{1}{(q-ik)^{2-\mu+\nu+i\eta}}\, \Gamma(2-\mu+\nu+i\eta),\ a(q-ik) \tag{46}$$

сводится к неполной гамма-функции [10]. Для вычисления слагаемых (45) удобно воспользоваться асимптотикой неполной гамма-функции [11]

$$\Gamma(\alpha, x) = x^{\alpha-1} e^{-x} \left\{1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{m(1-\alpha)(2-\alpha)\ldots(m-\alpha)}{x^m}\right\}. \tag{47}$$

После некоторых преобразований получаем

$$Im\, I_{uv} = (2qa)^{\nu} a \frac{e^{-qa}}{\sqrt{k^2 \mp q^2}} \frac{|a_v|\, b_u}{(qa)^u (ka)^v} Im\, Q_{uv}, \tag{48}$$

$$Q_{uv} = e^{i\theta_v} S_{uv}, \tag{49}$$

где фаза

$$\theta_v = ka + \eta \ln 2ka - \frac{l'\pi}{2} - \sigma_{l'} + \delta_l' + \delta_v + \xi \tag{50}$$

определяется фазой $q + ik$ и комплексных коэффициентов a_v (23):

$$\xi = \operatorname{arctg} \frac{k}{q}, \tag{51}$$

$$\delta_v = \operatorname{arctg} \frac{t_v}{S_v}, \tag{52}$$

а реальная и мнимая части $a_v = S_v \pm it_v$ находятся с помощью рекуррентных соотношений (см. [9]) с учетом замечания после формулы (14).

$$S_{v+1} = A_v S_v - B_v t_v;\ S_0 = 1,\ A_v = -\frac{(2v+1)\eta}{2(v+1)},$$

$$t_{v+1} = A_v t_v + B_v S_v;\ t_0 = 0,\ B_v = \frac{l'(l'-1) - v(v+1) + \eta^2}{2(v+1)}. \tag{53}$$

Множитель S_{uv} определяется асимптотикой (47):

$$S_{uv} = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{a^m \left(\sqrt{k^2+q^2}\right)^m} |d_m^{(\mu)}|\, e^{i(m\xi + \chi_m^{(\mu)})};\ \mu = u + v, \tag{54}$$

где коэффициенты $d_m^{(\mu)} = f_m^{(\mu)} + ig_m^{(\mu)}$ находятся с помощью рекуррентного соотношения

$$d_{m+1}^{(\mu)} = (m + \mu - \nu - 1 - i\eta)\, d_m^{(\mu)};\quad d_1^{(\mu)} = \mu - \nu - 1 - i\eta, \tag{55}$$

откуда

$$f_{m+1}^{(\mu)} = (m+\mu-1-\nu) f_m^{(\mu)} + \eta g_m^{(\mu)}; \quad f_1^{(\mu)} = \mu - \nu - 1,$$
$$g_{m+1}^{(\mu)} = (m+\mu-\nu-1) g_m^{(\mu)} - \eta f_m^{(\mu)}; \; g_1 = -\eta; \tag{56}$$

$$|d_m^{(\mu)}| = \sqrt{(f_m^{(\mu)2}) + (g_m^{(\mu)2})}, \tag{57}$$

$$\chi_m^{(\mu)} = \operatorname{arctg} \frac{g_m^{(\mu)}}{f_m^{(\mu)}}. \tag{58}$$

Из мнимой части суммы (49) и перегруппировки слагаемых в ряду (44) по степеням $1/a$ получаем для а. р. м. э. (43) асимптотический ряд

$$J = C(q, l) \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \, a (2qa)^{\nu} e^{-qa} (k^2+q^2)^{-\frac{1}{2}} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{c_j}{a^j}, \tag{59}$$

где

$$c_j = \sum_{\substack{u,v,m=0 \\ u+v,+m=j}}^{j} \frac{(-1)^m \, |a_v| \, b_u \, |d_m^{(\mu)}|}{k^v q^u \left(\sqrt{k^2+q^2}\right)^m} \sin(\theta_v + m\xi + \chi_m^{(\mu)}). \tag{60}$$

В этой формуле $|a_v|$ определяется соотношением (53), $|d_m^{(\mu)}|$ —(57), b_u — (21), θ_v — (50), ξ — (51), $\chi_m^{(\mu)}$ — (58), а $d_0 = 1$.

Для быстрого убывания членов ряда (59) необходимо, чтобы ka, $qa \gg 1$, т. е. чтобы состояния непрерывного и дискретного спектра были удалены от порога фотоионизации. Для больших значений qa, $ka \gg 1$, когда можно ограничиться одним слагаемым в асимптотическом ряду (59), выражение (43) значительно упрощается (с учетом $C_0 = 1$):

$$J = C(q, l) \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \, a (2qa)^{\nu} (k^2+q^2)^{-\frac{1}{2}} e^{-qa}. \tag{61}$$

Таким образом, в статье построена схема для вычисления а. р. м. э. дипольных переходов в случае, когда энергии стационарных состояний не слишком близки к пороговым. По формулам (30), (38) и (59) можно вычислить а. р. м. э. и нормировочный коэффициент путем суммирования небольшого числа первых членов асимптотических (по $1/a$) рядов, коэффициенты которых легко рассчитать по элементарным формулам без численного интегрирования. Метод применим и для нахождения р. м. э. высшей мультипольности, например, для вычисления интегралов вида $\int_a^{\infty} \psi_i r^2 \psi_f \, dr$, характерных для расчета штарковского сдвига [1].

После некоторой модификации, аналогичной переходу от метода Бейтса — Дамгаард [3] к методу квантового дефекта [4], расчеты а. р. м. э. можно проводить и для припороговых состояний непрерывного спектра ($ka \ll 1$). Эта модификация проведена в предыдущей публикации [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М., 1963.
2. Hull A. N., Breit G. Coulomb wave functions. «Handbuch der Physik», Bd. XLI/I, Berlin, 1959, S. 408.
3. Bates D. R., Damgaard A. «Phil. Trans.», **242**, 101, 1949.
4. Burgess A., Seaton M. I. «Monthly Not. Roy. Astr. Soc.», **120**, 121, 1960.
5. Hartree D. R. «Proc. Cambridge Phil. Soc.», **24**, 426, 1928.
6. Уиттекер Э. Т., Ватсон Дж. Н. Курс современного анализа, ч. II. М., 1963.
7. Норман Г. Э. «Оптика и спектроскопия», **12**, 333, 1962.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., 1963.
9. Fröberg C. E. «Rev. Mod. Phys.», **27**, 399, 1955.
10. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., 1971.
11. Бейтмен Г., Эрдейни А. Высшие трансцендентные функции, т. II. М., 1968.
12. Гостев В. Б., Ростовский В. С. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., **16**, № 4, 1975.

Поступила в редакцию
18.10 1973 г.

Кафедра
квантовой теории