

2
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
СО АН СССР

В.А.Дзюба, О.П.Сушков, В.В.Фламбаум

РЕЛЯТИВИСТСКИЙ МНОГОЧАСТИЧНЫЙ
РАСЧЕТ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ И
ИНТЕРВАЛОВ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ
В АТОМЕ ЦЕЗИЯ

ПРЕПРИНТ 82—85



Новосибирск

РЕЛЯТИВИСТСКИЙ МНОГОЧАСТИЧНЫЙ РАСЧЕТ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ
И ИНТЕРВАЛОВ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ В АТОМЕ ЦЕЗИЯ

В.А.Дзюба, О.П.Сушков, В.В.Фламбаум

Институт ядерной физики, Новосибирск, 630090

АННОТАЦИЯ

Многочастичная теория возмущений использована для релятивистского расчета уровней энергии и интервалов тонкой структуры $6s$, $7s$, $8s$, $6p$, $7p$, $5d$, $6d$, $4f$ состояний Cs . Корреляционные поправки второго порядка по остаточному кулоновскому взаимодействию вычислены с учетом всех промежуточных конфигураций дискретного и непрерывного спектра с орбитальным моментом электрона $l \leq 5$. Волновые функции и энергии нулевого приближения получены релятивистским методом Хартри-Фока (РХФ). Учет корреляционных поправок существенно улучшает согласие расчетных данных с экспериментальными. Вычисленные значения интервалов тонкой структуры Cs составили (в $см^{-1}$): 556 ($6p$); 185 ($7p$); 63 ($5d$); 48 ($6d$); - 0,180 ($4f$). Экспериментальные значения: 554; 181; 97,6; 42,9; - 0,1813 соответственно. Обсуждается вопрос о соотношении различных вкладов в тонкую структуру.

Необходимость в максимально точном расчете электронной структуры атомов связана не только с потребностями атомной физики. В настоящее время чрезвычайно велик интерес к исследованию нарушающего четность слабого взаимодействия электрона с нуклонами в атомных явлениях. Было проведено большое количество расчетов величины соответствующих эффектов в тяжелых атомах, где эти эффекты усилены (см., например, обзоры [1-2]). На наш взгляд, в настоящее время наиболее надежными являются полумпирические расчеты, обеспечивающие точность 15-20% [3-6]. Другим возможным путем является расчет релятивистским методом Хартри-Фока (РХФ) (см., например, [7-8]). Однако, без учета корреляционных поправок вплоть до второго порядка теории возмущений по кулоновскому взаимодействию точность таких расчетов невысока. В то же время учет этих поправок позволяет радикально улучшить точность вычислений (см. ниже). С этой целью нами создан комплекс программ для расчета волновых функций (ВФ) методом РХФ и вычисления корреляционных поправок. В качестве первого шага в данной работе найдены уровни энергии и интервалы тонкой структуры (ТС) в атоме цезия.

Ранее корреляционная энергия в легких атомах успешно рассчитывалась с помощью многочастичной теории возмущений (см., например, [9-12]). Для того, чтобы провести аналогичные расчеты в тяжелых атомах, необходимо учесть релятивистские эффекты. Кроме того, учет релятивистских эффектов позволяет найти корреляционные поправки к тонкой структуре. Необходимо отметить, что корреляционные поправки в тяжелых атомах отнюдь не являются пренебрежимо малыми. Если для L_i корреляционная поправка к потенциалу ионизации составляет 1%, для Na - 3,5%, для K - 7,5%, то для Rb и Cs она составляет около 10%. А корреляционные поправки к ТС уровней в Cs превышают 30%.

Нас интересуют уровни энергии внешнего электрона, отсчитанные от границы непрерывного спектра, т.е. от энергии иона Cs^+ . Поэтому, в качестве нулевого приближения для ВФ кора атома Cs удобно взять ВФ иона Cs^+ , найденную методом РХФ. Волновые функции состояний внешнего электрона вычисляются затем в поле замороженного кора. Это стандартное приближение V^{N-1} , принятое для щелочных атомов (см., например, [9,13]). Найденные таким образом ВФ внешнего электрона являются собственными функциями того же одночастичного гамильтониана A_0 , что и функции заполненных состояний. На первый взгляд это утверждение кажется неправильным, так как внешний электрон взаимодействует со всеми электронами кора, а внутренний - со

всеми за исключением самого себя. Однако следует вспомнить, что уравнение ХФ для кора устроены так, что формально мы можем учитывать самодействие внутренних электронов, поскольку прямое и обменное самодействие точно сокращаются между собой. Таким образом, оператор \hat{H}_0 определяет полный ортонормированный базисный набор одночастичных состояний.

Оператором возмущения, ответственным за корреляционные поправки, является разность между точным гамильтонианом и РХФ-гамильтонианом.

$$\hat{H}_1 = \hat{H} - \sum_1^N \hat{H}_0(r_i) = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_1^N V^{N-1}(r_i) \quad (1)$$

Здесь N - число электронов в атоме (для Cs $N = 55$), V^{N-1} - сумма прямого и обменного "потенциалов", входящих в гамильтониан \hat{H}_0 ,

$$\hat{H}_0 = \vec{\alpha} \vec{p} + \beta(m-1) - \frac{Ze^2}{r} + V^{N-1}(r) \quad (2)$$

\vec{p} - импульс электрона, $\vec{\alpha}, \beta$ - дираковские матрицы. Таким образом, мы точно учитываем все релятивистские эффекты, пропорциональные степеням сравнительно большого в тяжелых атомах параметра $Z\alpha$, но пренебрегаем магнитным взаимодействием, запаздыванием и радиационными поправками. Причина их малости состоит в том, что они пропорциональны меньшим степеням Z . Численные оценки показывают, что относительный вклад этих взаимодействий $\lesssim 10^{-3}$ в энергию, и $\sim 10^{-2} + 10^{-3}$ в ТС, что согласуется с работой [14].

Мы вычисляем энергию, требующуюся для удаления внешнего электрона, т.е. фактически, разность энергий состояний Cs и Cs^+ . В нулевом приближении эта величина дается значением энергии внешнего электрона, найденным в поле замороженного остова Cs^+ . Вычисление корреляционной поправки к энергии мы будем проводить с помощью обычной теории возмущений Рэлея-Шредингера, используя представление вторичного квантования и диаграммную технику. Будем обозначать латинскими буквами n, m линии, соответствующие заполненным орбиталам кора, греческими α, β, γ - линии, соответствующие состояниям, лежащим вне кора. Нетрудно убедиться, что поправка первого порядка к энергии внешнего электрона, которая дается графиком рис.1, равна

нулю. Действительно, при выбранном нами способе построения орбиталей вклад кулоновского взаимодействия (рис.1в) точно компенсируется вкладом одночастичного "потенциала" (рис.1с). Очевидно, что по этой же причине равен нулю матричный элемент (рис.2), в котором меняет состояние только внешний электрон. Матричный же элемент, в котором внутренний электрон меняет свое состояние под действием внешнего (рис.3), отличен от нуля, поскольку внутренние электроны не согласованы с внешним. Очевидно, что также отличен от нуля матричный элемент, в котором меняют свои состояния оба электрона. Таким образом, поправка к энергии возникает только во втором порядке теории возмущений и определяется четырьмя графиками, изображенными на рис.4. Буквой α обозначено состояние внешнего электрона, к энергии которого ищется поправка. По заполненным орбиталам кора m, n и по промежуточным состояниям β, γ производится суммирование. Заметим, что графики 4а, 4в при $\beta = \alpha$ соответствуют учету перестройки кора, вызванной взаимодействием с внешним электроном. Появление графиков 4с, 4д связано с изменением корреляционной энергии кора, обусловленным принципом Паули (внутренний электрон не может попасть в промежуточное состояние $|\alpha\rangle$). Соответствующие формулы для корреляционной поправки имеют вид:

$$\Delta E = \Delta E_a - \Delta E_b + \Delta E_c - \Delta E_d$$

$$\Delta E_a = \sum_{\beta \gamma n p} \frac{[Q_p(\alpha \beta n \gamma)]^2}{(2j_\alpha + 1)(2p + 1)(E_\alpha + E_n - E_\beta - E_\gamma)} \quad (3)$$

$$\Delta E_b = \sum_{\beta \gamma n p q} (-1)^{p+q+1} \frac{\begin{Bmatrix} j_\beta p j_\alpha \\ j_\gamma q j_n \end{Bmatrix} Q_p(\alpha \beta n \gamma) Q_q(\alpha \gamma n \beta)}{(2j_\alpha + 1)(E_\alpha + E_n - E_\beta - E_\gamma)}$$

где $Q_p(1234) = [(2e_1+1)(2e_2+1)(2e_3+1)(2e_4+1)(2j_1+1)(2j_2+1)(2j_3+1) \times (2j_4+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} e_2 p e_1 \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_4 p e_3 \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} p j_2 j_2 \\ 1/2 e_2 e_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} p j_3 j_3 \\ 1/2 e_4 e_3 \end{Bmatrix} F_p(1234)$

F_p - обычный кулоновский интеграл

$$F_p(1234) = \int_0^\infty f_1(x) f_2(x) \left[\frac{1}{x^{p+1}} \int_0^x y^p f_3(y) f_4(y) dy + x^p \int_x^\infty \frac{f_3(y) f_4(y)}{y^{p+1}} dy \right] dx$$

Здесь p, q - мультиполности кулоновских интегралов, j_i, e_i - полный и орбитальный моменты электрона, f_i - верхняя ради-

$$\sum_n \begin{array}{c} d \quad d \\ \diagdown \quad / \\ H_1 \\ / \quad \diagdown \\ n \quad n \end{array} = \sum_n \left\{ \begin{array}{c} d \quad d \\ \diagdown \quad / \\ | \\ / \quad \diagdown \\ n \quad n \end{array} - \begin{array}{c} d \quad n \\ \diagdown \quad / \\ | \\ / \quad \diagdown \\ n \quad d \end{array} \right\} - \begin{array}{c} d \quad d \\ \diagdown \quad / \\ | \\ / \quad \diagdown \\ \otimes \\ \sqrt{N-1} \end{array} = 0$$

рис. 1

$$\sum_n \begin{array}{c} d \quad \beta \\ \diagdown \quad / \\ H_1 \\ / \quad \diagdown \\ n \quad n \end{array} = \sum_n \left\{ \begin{array}{c} d \quad \beta \\ \diagdown \quad / \\ | \\ / \quad \diagdown \\ n \quad n \end{array} - \begin{array}{c} d \quad n \\ \diagdown \quad / \\ | \\ / \quad \diagdown \\ n \quad \beta \end{array} \right\} - \begin{array}{c} d \quad \beta \\ \diagdown \quad / \\ | \\ / \quad \diagdown \\ \otimes \\ \sqrt{N-1} \end{array} = 0$$

рис. 2

$$\begin{array}{c} d \quad d \\ \diagdown \quad / \\ H_1 \\ / \quad \diagdown \\ n \quad \beta \end{array} = \begin{array}{c} d \quad d \\ \diagdown \quad / \\ | \\ / \quad \diagdown \\ n \quad \beta \end{array} - \begin{array}{c} d \quad \beta \\ \diagdown \quad / \\ | \\ / \quad \diagdown \\ n \quad d \end{array}$$

рис. 3

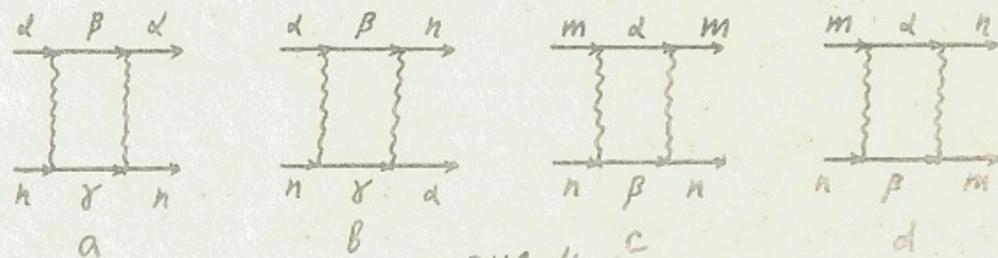


рис. 4

альная компонента дираковского спинора. Вклад нижних компонент пренебрежимо мал (он имеет тот же порядок величины, что и магнитное взаимодействие). Формулы для ΔE_c и ΔE_d получаются соответственно из ΔE_a и ΔE_b заменой $\beta \rightarrow m, \gamma \rightarrow n, n \rightarrow \beta$

Подчеркнем еще раз, что мы вычисляем разность энергий $Cs|\alpha\rangle$ и Cs^+ . Поэтому не нужно вычислять графики, не содержащие линии $|\alpha\rangle$. Обратим внимание, что именно выбор в качестве нулевого приближения волновых функций в "потенциале" V^{N-1} обеспечивает простоту теории возмущений. В принципе, можно использовать другое нулевое приближение, но при этом формулы теории возмущений становятся более громоздкими.

При численных расчетах по формулам (3) учитывались промежуточные орбитали с $l \leq 5$. Суммирование по состояниям дискретного спектра проводилось до $n = 8$ для s и p -функций, до $n = 7$ для d и до $n = 5$ для f -состояний (n - главное квантовое число). Вклады более высоких состояний оценивались по квазиклассической асимптотической формуле, т.е. в предположении, что они зависят от энергии как $|E_n|^{3/2}$. Вклады g и h -функций дискретного спектра не учитывались. Интегрирование по состояниям непрерывного спектра производилось методом Симпсона в области $0,1 Ry \leq E \leq 25 Ry$. Вклад более высоких энергий пренебрежимо мал. Вклад же более низких энергий вычислялся по квазиклассической асимптотической формуле. Результаты расчетов уровней энергии внешнего электрона с учетом корреляционной поправки приведены в табл.1. Интервалы тонкой структуры, найденные как разности соответствующих энергий, даны в табл.2. Заметим, что в корреляционной поправке нет явно доминирующих слагаемых. Существенно очень большое количество промежуточных конфигураций, главным образом, с возбуждением хотя бы одного электрона в непрерывный спектр. Что касается сходимости ряда по орбитальным моментам, то вклад от конфигураций, содержащих орбиталь с $l = 5$, составляет 4+5% от величины корреляционной поправки для d и f -электронов и меньше 1% - для s и p -электронов.

Для контроля точности численного расчета корреляционной поправки второго порядка мы использовали также другой метод вычисления (аналогичный методу Штейнгеймера [15]), основанный на замене одного из суммирований по возбужденным состояниям в формуле (3) решением неоднородного интегро-дифференциального уравнения. Для этого поправка к энергии, например ΔE_a , за-

писывается следующим образом:

$$\Delta E_a \sim \sum_{\beta \gamma \mu \rho} \frac{F_p(\alpha \beta \mu \gamma) F_p(\alpha \beta \mu \gamma)}{E_\alpha + E_\mu - E_\beta - E_\gamma} = \sum_{\beta \mu \rho} F_p(\alpha \beta \mu \rho \psi) \quad (4)$$

где
$$\delta \psi = \sum_{\gamma} \frac{F_p(\alpha \beta \mu \gamma)}{E_\alpha + E_\mu - E_\beta - E_\gamma} |\gamma\rangle$$

Если сумму в $\delta \psi$ дополнить слагаемыми, соответствующими переходам в заполненные состояния кора

$$\delta \psi \rightarrow \delta \psi_0 = \delta \psi + \sum_m \frac{F_p(\alpha \beta \mu m)}{E_\alpha + E_\mu - E_\beta - E_m} |m\rangle, \quad (5)$$

то нетрудно убедиться, что $\delta \psi_0$ удовлетворяет неоднородному интегро-дифференциальному уравнению

$$(\hat{H}_0 - \varepsilon) \delta \psi_0 = -\varphi(r) \quad (6)$$

где $\varepsilon = E_\alpha + E_\mu - E_\beta$

$$\varphi(r) = f_n(r) \left[\frac{1}{r^{p+1}} \int_0^\infty \chi^p f_\alpha(x) f_\beta(x) dx + r^p \int_r^\infty \frac{f_\alpha(x) f_\beta(x)}{\chi^{p+1}} dx \right]$$

Решив уравнение (6), мы далее, с помощью формул (5), (4) найдем ΔE_a . Сравнение двух способов расчета корреляционной поправки показывает, что чисто вычислительная погрешность, как в энергии, так и в тонкой структуре, существенно меньше имеющегося расхождения с экспериментом. Поэтому, на наш взгляд, расхождение объясняется вкладом корреляционных поправок более высокого порядка. Как видно из таблиц 1 и 2, для энергии эти поправки составляют, как правило, 0,1-0,4%, для тонкой структуры p и f - электронов $\sim 1\%$. Исключение составляет $5d$ -состояние, где корреляционные поправки очень велики. Например, нулевое приближение дает неправильный знак тонкой структуры. Учет корреляционной поправки второго порядка существенно улучшает ситуацию, однако неучтенный вклад более высоких порядков оказывается довольно большим: 3% - для энергии и 35% - для тонкой структуры.

В таблице 2 приведены также данные по расчету интервалов ТС в цезии другими авторами. Одно из расчетных значений ТС $5d$,

полученных в работе [16], лежит значительно ближе к экспериментальной величине, чем найденное нами. В этой работе одночастичные волновые функции были рассчитаны в потенциале типа Хартри-Фока-Слэтера с тремя подгоночными параметрами. Было также учтено смешивание конфигурации $5p^6 5d$ с $5p^5 6p 5d$, $5p^5 7p 5d$ и $5p^5 8p 5d$. Однако необходимо отметить, что во-первых, в методе Хартри-Фока-Слэтера неправильно учитывается вклад обменного взаимодействия в ТС. Действительно, в методе ХФС этот вклад положителен $(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (-V_{exch})) > 0$, в то время, как при аккуратном учете обменного взаимодействия он отрицателен и даже изменяет знак ТС f -состояний. Во-вторых, в корреляционной поправке очень существенным является вклад большого числа неучтенных в работе [16] примесных конфигураций. Поэтому согласие величины ТС $5d$ с экспериментом, полученное в этой работе, является скорее всего результатом подгонки параметров потенциала, так как при других значениях параметров точность значительно хуже (см. табл. 2).

Насколько нам известно, впервые правильное объяснение причины аномалий тонкой структуры d и f -состояний было дано в работе Штейнгеймера и Фоли [17] (см. также [18-20, 14]). Инверсия ТС обусловлена совместным действием обменного взаимодействия внешнего электрона с внутренними и спин-орбитальным взаимодействием внутренних электронов. Однако в этих работах не были учтены корреляционные поправки.

Обсудим более подробно природу тонкой структуры уровней цезия. В первую очередь представляет интерес соотношение вкладов прямого и обменного взаимодействия в ТС нулевого приближения. Оказывается, что в p -состояниях сравнительно мал вклад обменного взаимодействия в ТС ($\sim 25\%$), а в f -состояниях - прямого ($\sim -5\%$). Эти выводы находятся в качественном согласии с результатами цитированных выше работ. В d -состояниях вклады прямого и обменного взаимодействия близки по величине и почти компенсируют друг друга.

Ряд расчетов тонкой структуры, выполненных ранее, проводился с помощью нерелятивистского метода Хартри-Фока с последующим учетом спин-орбитального взаимодействия в первом порядке теории возмущений (см., напр., [17-19]). Поскольку мы учитываем релятивистские эффекты точно, интересно проверить, является ли тонкое расщепление линейной функцией от $\chi = 1/c^2$ (c - ско-

рость света). Графики зависимости ТС $6p$, $5d$, $6d$ от χ приведены на рис.5. Точка $\chi = 1$ на горизонтальной оси соответствует физической скорости света. Пунктиром изображены касательные в точке $\chi = 0$, которые соответствуют ТС в линейном приближении. Видно, что нелинейность для p -состояний составляет 10-12%, для $6d$ и $5d$ - 50-100%. Тонкая структура f -состояний практически линейна.

В заключении обратим внимание на то, что относительный вклад корреляционной поправки в тонкую структуру значительно больше, чем в энергию. Причину этого усиления легко понять. Дело в том, что корреляции размыкают заполненные оболочки и приводят к эффективному включению большого спин-орбитального взаимодействия внутренних состояний. Понятно, что такое же усиление корреляционной поправки должно быть для любого сингулярного на ядре взаимодействия, например, для сверхтонкого или для слабого. По этой причине, по-видимому, расчеты эффектов нарушения четности в тяжелых атомах методом Хартри-Фока и зависящим от времени методом Хартри-Фока без учета корреляционных поправок второго порядка существенно занижают величину этих эффектов.

Мы благодарны М.Я.Амусье, М.Ю.Кучиеву и И.Б.Хриповичу за интерес к работе и полезные обсуждения.

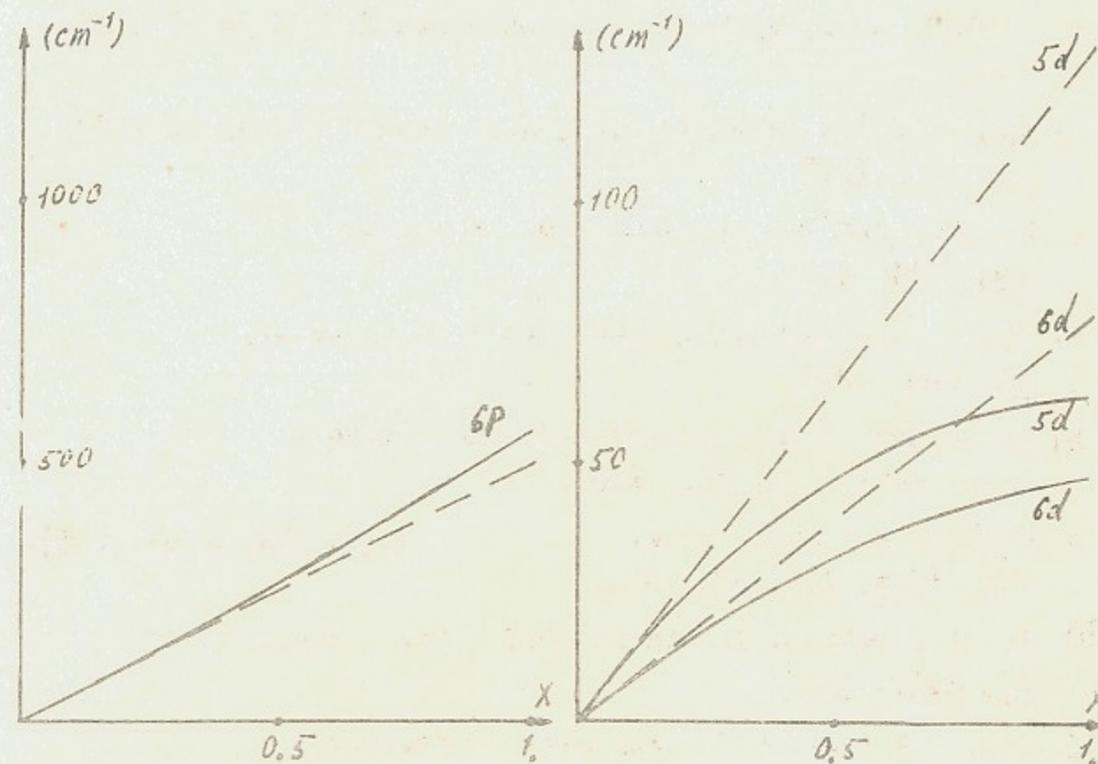


Рис.5

Зависимость расчетных интервалов тонкой структуры уровней $6p$, $5d$, $6d$ от $\chi = 1/c^2$. Точка $\chi = 1$ соответствует физической скорости света. Пунктиром изображены касательные в точке $\chi = 0$, которые соответствуют тонкой структуре в линейном приближении.

Л и т е р а т у р а

1. Барков Л.М., Золоторев М.С., Хриплович И.Б. Comments Atom. Mol. Phys., 8, 79, 1979; УФН, 132, 409, 1980.
2. Sandars P.G.H. Phys. Scr., 21, 284-292, 1980.
3. Bouchiat M.A. and Bouchiat C. Journ. de Phys., 35, 899, 1974, 36, 493, 1975.
4. Новиков В.Н., Сушков О.П., Хриплович И.Б. ЖЭТФ, 71, 1665, 1976.
5. Сушков О.П., Фламбаум В.В., Хриплович И.Б. Письма ЖЭТФ, 24, 502, 1976.
6. Neuffer D.V. and Commins E.D. Phys. Rev., 16A, 844, 1977.
7. Carter S.L. and Kelly H.P. Phys. Rev. Lett., 42, 966, 1979.
8. Martensson A.-M., Henley E.M. and Wilets L. Phys. Rev., 24A, 308, 1981.
9. Kelly H.P. Phys. Rev., 131, 684, 1963, 136B, 896, 1964; 144, 39, 1966.
10. Lee T., Dutta N.C. and Das T.P. Phys. Rev., A4, 1410, 1971.
11. Cooper E.R.Jr. and Kelly H.P. Phys. Rev., A7, 38, 1973.
12. Sharma C.S. Phys. Rep., 26C, 3, 1976.
13. Mina Vajed - Samii, Ray S.N., Das T.P. and Andriessen J. Phys. Rev., 20A, 1787, 1979.
14. Pyper N.C. and Marketos P. J. Phys. B, 14, 4469-87, 1981.
15. Sternheimer R.M. Phys. Rev., 84, 244, 1951.
16. Beck O.R. and Odabasi H. Ann. Phys. (NY), 67, 274, 1971.
17. Foley H.M. and Sternheimer R.M. Phys. Lett., 55A, 276, 1975.
18. Holmgren L., Lindgren I., Morrison J. and Martensson A.-M. Z. Phys., 276A, 179-185, 1976.

19. Sternheimer R.M., Rodgers J.E., Lee T. and Das T.P. Phys. Rev., 14A, 1595, 1976; 17A, 505-12, 1978.
20. Luc-Koenig E. Phys. Rev., 13A, 2114, 1976.
21. MOORE C.E. Atomic Energy Levels, NSRDS-NBS35, V.III, 1971.
22. Eriksson K.B.S. and Wenäker I. Phys. Scr., 1, 21, 1970.

Таблица I

Уровни энергии цезия (см^{-1})

Состояние	РХФ	РХФ + корреляции	Эксперимент
6s	27926	31440	31407
7s	12104	12924	12872
8s	6790	7116	7089,5
6p	18388	19667	19675
7p	9079	9478	9460
5d	14168	16318	16810
6d	7924	8780	8775
4f	6865	6916	6934,5

Таблица II

Интервалы тонкой структуры уровней цезия (см^{-1})

	Расчеты других авторов		РХФ	РХФ + коррел.	Эксперимент
6p	360,23 [19]	755,96 [19]	404	556	554 [21]
7p	120,54 [19]	233,13 [19]	151	185	181 [21]
5d	102,4 [16]	141,7 [16]	-22	63	97,6 [22]
6d			0,028	48	42,9 [21]
4f	-0,358 [19]	-0,203 [20]	-0,217	-0,180	-0,1813 [22]
	-0,1748 [14]				

В.А.Дзюба, О.П.Сушков, В.В.Фламбаум

РЕЛЯТИВИСТСКИЙ МНОГОЧАСТИЧНЫЙ РАСЧЕТ УРОВНЕЙ
ЭНЕРГИИ И ИНТЕРВАЛОВ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ В АТОМЕ ЦЕЗИЯПрепринт
№ 82 - 85

Работа поступила 26 февраля 1982 г.

 Ответственный за выпуск С.Г.Попов
 Подписано к печати 30.06.82г. МН 03392
 Формат бумаги 60 x 90 1/16. Усл.0,9 печ.л.,0,7 уч.-изд.л.
 Тираж 290 экз. Заказ № 85 Бесплатно

Ротапринт ИЯФ СО АН СССР, г.Новосибирск-90