

## ОБОБЩЕННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ КВАНТОВОГО ДЕФЕКТА В РЕЛЯТИВИСТСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ РИДБЕРГОВСКИХ СИСТЕМ

А.В.Игнатенко, к.ф.-м.н., доц.

Т.А.Флорко, к.ф.-м.н., доц.

Т.Б.Ткач, к.ф.-м.н., доц.

Т.А.Кулакчи, асп.

*Одесский государственный экологический университет,  
ул. Львовская, 15, 65016, Одесса, Украина, quantign@mail.ru*

Целью работы является развитие эффективного с вычислительной точки зрения метода описания энергетических и спектральных свойств ридберговских атомов в рамках приближения квантового дефекта, имплементированного в аппарат соответствующей релятивистской многочастичной теории возмущений. В современной теории имеется острая необходимость развития новых, прецизионных, разумеется, неэмпирических и релятивистских, калибровочно-инвариантных теорий радиационных переходов в спектрах ридберговских атомов, многозарядных ионов, но с обязательным использованием уникальных физических особенностей этих систем. В версии метода релятивистского модельного потенциала, которая развивается нами, под потенциалом остова понимается потенциал релятивистского приближения квантового дефекта плюс эффективный обмен-корреляционный потенциал взаимодействия «внешняя частица-остов». Модельный параметр, содержащийся в потенциале, определяется в рамках КЭД процедуры минимизации калибровочно-неинвариантного вклада в радиационную ширину уровней в спектре ридберговских атомов (*ab initio* схема определения параметра).

**Ключевые слова:** ридберговские атомы, приближение квантового дефекта, аппарат релятивистской многочастичной теории возмущений.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования энергетических и спектроскопических характеристик многоэлектронных атомов в высоковозбужденных (т.е. с главным квантовым числом  $n \gg 1$ ; называемых ридберговскими) состояниях в последние годы резко выросла и обусловлена рядом обстоятельств. Во-первых, традиционно информация о спектроскопических характеристиках атомов важна для целого ряда приложений, включающих различные задачи атомной оптики, квантовой электроники, лазерной физики, включая построение кинетических моделей новых лазерных схем коротковолнового диапазона, физики плазмы, включая диагностику как лабораторной, так и астрофизической плазмы [1-17]. Особенность ридберговских атомов заключается в чрезвычайно малых ионизационных потенциалах, больших временах жизни и больших радиусах внешнего электрона, отсюда высокой чувствительности к воздействию электрического и магнитного полей (вследствие чего внешние поля становятся очень сильными). Особый интерес к изучению ридберговских атомов возник благодаря успехам лазерной спектроскопии, позволившей изучить в лабораторных условиях атомы с  $n \sim 300$  и радиоастрономии, т.к. в межзвездных облаках обнаружены линии поглощения между ридберговскими состояниями с  $n \sim 300-700$ . Следует упомянуть, что для астрофизической, космической плазмы характерно наличие в плазменной среде электрических полей различных классов, которые интенсивно воздействуют на ридберговские атомы. Наблюдаемый в последние годы значительный прогресс в развитии экспериментальных методов исследования, в частности, использова-

ние магнитно-оптических ловушек (с получением единичных ридберговских атомов), источников синхротронного излучения, beam-foil спектроскопии и т.д., позволило сделать целый ряд (большинство удостоены нобелевскими премиями) открытий, в частности, открытие ридберговской материи, бозе-конденсата в парах ридберговских атомов щелочных элементов, получение фонтанов холодных атомов, интерферометрия и др., и все с более высокой точностью изучать характеристики ридберговских атомов с выходом в принципиально новые области таких фундаментальных задач как изучение временных вариаций постоянной тонкой структуры, выявление эффектов несохранения четности в атомно-ядерных системах, использование Штарк-эффекта для определения анапольного ядерного момента, изучения феномена квантового хаоса в ридберговских атомах в сильных внешних полях и т.д. первых лет создания квантовой механики, а в дальнейшем, и квантовой электродинамики (КЭД) теория радиационных процессов (переходов, возбуждения, ионизации, распада и т.д.) находилась в центре внимания теоретической атомной оптики и спектроскопии, лазерной физики.

В последние два десятилетия искомый интерес вырос еще в большей степени, когда стало очевидной фундаментальная важная роль многоэлектронных ридберговских атомов (РА; т.е. атомов в высоковозбужденных состояниях) и многозарядных ионов, процессы излучения и поглощения фотонов с их участием в широком классе физических приложений. Речь идет, прежде всего, о задачах астроспектроскопии, астрофизики (процессы излучения в туманностях и осколках Сверхновой; согласно идее Гинзбурга и др. радиационные переходы между компонентами тонкой

и сверхтонкой структуры H-, Li-, Ne-подобных ионов  $^{57}\text{Fe}$  обеспечивают диагностику искомого излучения), физики Солнца и полярных сияний (излучение ионов Ne, Ca, Fe и др.), диагностике лабораторной, астрофизической, термоядерной плазмы, сверх актуальных задачах лазерной физики и квантовой электроники, в т.ч. создание лазеров (разеров, газеров) коротковолнового диапазона. Следует упомянуть и такие новые классы задач как изучение бозе-конденсата в парах щелочных атомов, «радиационного» рабочего вещества в атомных машинах Карно, теория атомных часов, наконец, физика нового ридберговского состояния вещества. К числу наиболее уникальных особенностей РА, естественно, относятся малые потенциалы ионизации, малые радиационные ширины, большие радиусы внешнего оптического электрона, и, соответственно, высокая чувствительность к воздействию внешних электромагнитных полей, в т.ч. теплового (BBR) излучения. Начиная с 2000-х феномен ионизации РА в поле BBR излучения оказался в центре внимания в связи с наблюдением спонтанного излучения ультрахолодных РА с  $n > 30$  в ультра-холодной плазме, индуцированной BBR. Хотя в современной теоретической атомной спектроскопии развита достаточно большая группа методов расчета атомов, в т.ч., методы псевдо- и модельного потенциала (ММП), функционала плотности (ФП), различные версии релятивистской и КЭД теории возмущений (ТВ), стандартные методы Хартри-Фока (ХФ), Дирака-Фока (ДФ) и даже мега-ДФ, реализованные в таких суперсовременных комплексах как “Dirac”, “Grasp”, “Superstructure”, “Superatom”, Cowan-code, др., в случае РА, многозарядных ионов массовое применение большинства из них сталкивается с серьезными как фундаментальными, так и техническими (вычислительными) проблемами. Волновые функции электронов РА являются сильно осциллирующими, существенные погрешности возникают при вычислении радиационных амплитуд. К этому следует добавить и такие принципиальные недостатки большинства из указанных методов как медленная сходимость рядов ТВ, невыполнение принципа калибровочной инвариантности (появление калибровочно-неинвариантных вкладов (КНВ) в радиационные ширины), использование неоптимизированных базисов орбиталей, недостаточно полный и корректный учет обменно-корреляционных (ОК) эффектов. Использование более простых физических моделей типа кулоновского приближения, квантового дефекта (ПКД), полумпирических версий ММП, наконец, квазиклассических подходов в теории спектров РА не обеспечивает спектроскопической точности вычислений, и кроме того, как правило, требует обязательного наличия экспериментальных данных. Таким образом, на лицо острая необходимость развития новых, прецизионных, разумеется, неэмпирических и релятивистских, калибровочно-инвариантных теорий радиационных переходов в спектрах РА, многозарядных ионах, но с обязательным использованием уникальных физических особенностей этих систем. Целью работы является развитие эффективного с

вычислительной точки зрения метода описания энергетических и спектральных свойств ридберговских атомов в рамках приближения квантового дефекта, имплементированного в аппарата соответствующей релятивистской многочастичной ТВ.

## 2. НЕРЕЛЯТИВИСТСКАЯ ТЕОРИЯ КВАНТОВОГО ДЕФЕКТА

Как известно, в теории квантового дефекта непосредственно учитывается взаимосвязь между состояниями непрерывного и дискретного спектра электрона, движущегося в поле положительно заряженного атомного иона. Эта теория широко применялась в задачах расчета спектральных характеристик свободных атомов, параметров электрон-ионного рассеяния, включая вероятностей радиационных переходов и диэлектронную рекомбинацию. Идея квантового дефекта восходит еще к пионерским работам Ридберга по анализу спектров щелочных элементов, выполненных еще в 19 столетии. Изучение водородоподобных спектров щелочных атомов показало, что для спектров этих атомов (в большей степени для ридберговских состояний) может быть использована формула

$$E_{alk} = -\frac{1}{2n_{eff}^2} = -\frac{1}{2(n - \delta_l)^2}, \quad n \in N \quad (1)$$

где  $n_{eff}$  – эффективное квантовое число, в общем случае отличное от целочисленного значения;

$\delta_l$  – величина, называемая квантовым дефектом, сильно зависящая от орбитального квантового числа, но медленно меняющаяся с ростом главного квантового числа  $n$ . Многочисленные работы по атомным спектрам доказали, что высоковозбужденные (ридберговские) состояния свободных щелочных атомов достаточно корректно описываются формулой (1). Для достижения более высокой точности определения величины квантового дефекта обычно используют разложение по энергии, ограничившись двумя или тремя слагаемыми (известная формула Ритца)

$$\delta_l = \delta_l^{(0)} + \sum_{i=1}^M \delta_l^i E^i. \quad (2)$$

С физической точки зрения, квантовый дефект для связанных состояний фактически характеризует влияние некулоновой части атомного потенциала. Для состояний непрерывного спектра роль квантового дефекта  $\delta_l$  для связанных состояний играет асимптотический фазовый сдвиг  $\tau$ . Согласно теореме Ситона, связь между фазовым сдвигом и квантовым дефектом дается формулой

$$\tau = \delta_l \cdot \pi.$$

Очевидно, что с помощью экстраполированного квантового дефекта оказывается возможной оценка фаз и асимптотик волновых функций континуума. В [6] приведена сводка характерных значений квантовых дефектов для искомым атомов в основном и воз-

бужденных состояниях для различных значений орбитального квантового числа (экспериментальные значения получены фитингом соответствующих энергий уровней; теоретические значения получены на основе метода Томаса-Ферми). Отметим, что метод Томаса Ферми позволяет достаточно экономно и с приемлемой точностью оценить значения квантовых дефектов для различных состояний щелочных атомов. Для описания эффекта поляризационного взаимодействия внешнего электрона с атомным остовом для щелочных атомов удобным оказывается применение известного потенциала типа Далгарно (см., напр., [1-5])

$$V_{at}^{pol} = \frac{\alpha}{2(r^2 + r_0^2)^2}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  - поляризуемость остова,  
 $r_0$  - радиус атомного остова

Детальные данных по величинам радиуса  $r_0$  и поляризуемости атомного остова также приведены в [5].

Следует отметить, что потенциал (3) очень хорошо апробирован в расчетах различных энергетических и спектроскопических характеристик атомов щелочных элементов, в частности, сил осцилляторов и вероятностей переходов между низко лежащими уровнями энергии в спектре атомов. Разумеется, роль эффекта поляризации остова в этом случае оказывает чрезвычайно важной. Для ридберговских состояний этот эффект играет меньшую роль, однако в последовательной теории он должен учитываться.

Далее можно записать стандартное уравнение Шредингера для электронной волновой функции (связанные состояния) в виде

$$[-1/2(d^2/dr^2 - l(l+1)/r^2) + V_{at}(r) - E_{alk}]F_{l,E_{alk}}(r) = 0, \quad (4)$$

где  $E_{alk} < 0$  и  $V_{at} = -1/r$  для  $r > r_0 > 0$  ( $r_0$  определяет размер атомного остова).

Уравнение (4) имеет два линейно независимых решения: регулярную  $f(E, l, r)$  и нерегулярную  $g(E, l, r)$  кулоновские функции, имеющие соответственно следующие асимптотики:

$$f(E, l, r) \rightarrow r^{l+1}, \quad (5)$$

$$g(E, l, r) \rightarrow r^{-l}. \quad (6)$$

Решение (4) далее может быть представлено в следующем виде

$$F_{l,E_{alk}}(r) = N(E_{alk}) \{ f(E_{alk}, l, r) \cos(\tau) - g(E_{alk}, l, r) \sin(\tau) \}, \quad (7)$$

где  $N$  - константа нормировки.

Естественно, в случае связанных состояний функция  $F(r) \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ . При больших значениях  $r$  функции  $f(E, l, r)$  и  $g(E, l, r)$  удовлетворяют асимптотикам:

$$f(E, l, r) \rightarrow u(m, l, r) \sin(\pi m) - v(m, l, r) e^{i\pi m}, \quad (8)$$

$$g(E, l, r) \rightarrow -u(m, l, r) \sin(\pi m) + v(m, l, r) e^{i\pi(m+1/2)},$$

где  $u, v$  являются соответственно экспоненциально возрастающей и убывающей функциями. Чтобы получить асимптотически экспоненциально убывающую функцию, множители  $u$  в (8) должны стремиться к 0, что выполняется при условии

$$\sin(\tau + \pi m) = \sin(\tau + \pi \sqrt{-1/2E_{alk}}) = 0.$$

Окончательно, для связанных состояний правильное нормированное решение определяется как

$$F_{l,E_{alk}}(r) = \cos(\pi \delta_l) s_l(E_{alk}, r) + \sin(\pi \delta_l) c_l(E_{alk}, r), \quad (9)$$

где функции  $s_l, c_l$  представляют нормированные по энергии регулярную  $f(E, l, r)$  и нерегулярную  $g(E, l, r)$  кулоновские функции.

Поскольку внешнее электрическое поле, очевидно, индуцирует связь всех связанных состояний спектра с состояниями континуума, необходимо также знать соответствующие волновые функции для  $E > 0$ . Искомое решение имеет вид:

$$F(E, r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi E}} (s(\xi) \cos(\delta(E)) + c(\xi) \sin(\delta(E))), \quad (10a)$$

где

$$\xi = \sqrt{2E} - \frac{l}{2} \ln(2\sqrt{2E}r) + \arg \Gamma \left( l + 1 - \frac{i}{\sqrt{2E}} \right). \quad (10b)$$

Здесь  $\Gamma$  - хорошо известная Гамма-функция.

Полезно отметить, что соответствующие регулярная и нерегулярная кулоновские функции для  $E < 0$  и  $E > 0$  стандартно выражаются через функции Уиттекера  $M$  и разлагаются в соответствующие степенные ряды.

### 3. ГАМИЛЬТониан РЕЛЯТИВИСТСКОГО РИДБЕРГОВСКОГО АТОМА

В принципе, корректная формулировка последовательного релятивистского квантового метода описания спектроскопических характеристик многоэлектронных ридберговских атомов должна, естественно, базироваться на принципах квантовой электродинамики. Более того, к настоящему времени для нейтральных релятивистских атомов в основном и низко возбужденных состояниях разработано несколько версий КЭД теории возмущений в той или иной степени учитывающей весь набор релятивистских, обменно-корреляционных, а также ядерных и радиационных поправок. Полное изложение формальных процедур построения аппарата КЭД ТВ, а также соответствующих принципов диаграмматизации рядов ТВ, обоснования выбора соответствующих процедур учета вышеперечисленных поправок можно найти в классических ссылках [1-5]. С другой стороны, релятивистский многоэлектронный атом в ридберговском состоянии характеризуется рядом специфических особенностей (см. выше), которые не позволяют применять аппарат КЭД ТВ с той же степенью последовательности и изящества, как и в случае тяжелых

атомов. Дело в том, что описание высоковозбужденных состояний, и в частности, вычисление релятивистских волновых функций ридберговских электронов в рамках стандартных методов КЭД ТВ связано с колоссальными вычислительными трудностями.

В этом смысле, в последние два десятилетия возрос интерес к разработке новых методов описания спектроскопии ридберговских атомов и ионов на основе квазиклассических подходов. С нашей точки зрения, последние, хотя и позволяют достаточно просто вычислять матричные элементы, скажем, оператора радиационного перехода между ридберговскими состояниями, однако не могут с полной степенью последовательности и корректности превзойти квантово-механические подходы. Более того, в оптике и спектроскопии ридберговских атомов многочисленные интересные физические эффекты возникают при наложении относительно слабых (для нейтральных атомов) внешних электромагнитных полей, которые в случае ридберговских состояний должны рассматриваться как достаточно сильные. В этом случае, как известно, в спектре атома индуцируются многочисленные близко-лежащие резонансы, описание которых квазиклассическими методами в принципе невозможно (см., напр., [1-5]).

Мы будем описывать релятивистскую многоэлектронную атомную систему в ридберговском состоянии уравнением Дирака с соответствующим релятивистским гамильтонианом вида (используются атомные ед.)

$$H = \sum_i h(r_i) + \sum_{i>j} V(r_i r_j), \quad (11)$$

где, как обычно,  $h(r)$  – гамильтониан Дирака для электрона в поле точечного ядра, а релятивистский потенциал межэлектронного взаимодействия записывается в виде, учитывающем запаздывание и магнитное (брейтовское) взаимодействие [3,5]

$$V(r_i r_j) = \exp(i\omega_{ij} r_{ij}) \cdot \frac{(1 - \alpha_i \alpha_j)}{r_{ij}} \quad (12)$$

Здесь,  $\alpha_i, \alpha_j$  – матрицы Дирака;  $\omega_{ij}$  – частота атомного перехода.

В силу очевидной малости вклада ядерных и радиационных эффектов в характеристики интересующих нас в дальнейшем ридберговских атомов ионов поправки нами далее не учитываются, хотя в принципе известные процедуры их учета (см., напр., [1,-6]) относительно легко могут быть имплементированы в наш метод. Далее в рамках формализма ТВ можно ввести гамильтониан нулевого приближения  $H_0$  и оператор возмущения, представляемые в рамках формализма вторичного квантования в известном виде (см., напр., [3]):

$$H_0 = \sum_i a_i^+ a_i E_i, \\ H_{\text{int}} = \sum_{ij} a_i^+ a_j V_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} a_i^+ a_j^+ a_k a_l, \quad (13)$$

$$V_{ij} = \int d\vec{r} \cdot \phi_i(\vec{r}) [-V_C(r)] \cdot \phi_j(\vec{r}),$$

$$V_{ijkl} = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) V(r_1 r_2) \phi_k(\vec{r}_2) \phi_l(\vec{r}_1),$$

где  $\phi(\vec{r})$  – одноэлектронные функции (релятивистские дираковские биспиноры),  $E_i$  – одноэлектронные энергии,  $V_C$  – потенциал самосогласованного поля атомной системы, под которым в дальнейшем при рассмотрении одноквазичастичных систем, в частности, атомов и ионов щелочных элементов (т.е. систем с одним валентным электроном над остовом заполненных электронных оболочек) будет пониматься именно потенциал остова.

В развиваемой нами версии метода релятивистского МП под потенциалом остова будет пониматься потенциал релятивистского ПКД плюс эффективный обменно-корреляционный потенциал  $V_{xc}$  взаимодействия «внешняя частица-остов», а также средний ДФ потенциал плюс  $V_{xc}$ . Содержащийся в обоих потенциалах параметр  $b$  определяется в рамках КЭД процедуры минимизации калибровочно-неинвариантного вклада в радиационную ширину уровня при генерации оптимизированных базисов релятивистских волновых функций (ab initio схема определения  $b$ ). Оператор возмущения в нашей задаче имеет стандартный вид

$$V_{\text{int}} = -\sum_i^{N_{\text{tot}}} V_C(r_i) + \sum_{i>j}^{N_{\text{tot}}} V(r_i r_j) \quad (14)$$

с соответствующим компенсирующим членом  $-(-V_C)$ .

Принципиальная новизна нашей работы по сравнению с упомянутыми работами, а также альтернативными классическими методами заключается в использовании впервые сконструированных таким образом оптимизированных базисов релятивистских биспиноров в задаче вычисления вероятностей и скоростей радиационных переходов (а также возбуждения и ионизации) в спектрах релятивистских ридберговских атомов. В ПКД такой подход реализуется впервые. Начнем детальное рассмотрение наших теорий с одноканального ПКД.

#### 4. РЕЛЯТИВИСТСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ КВАНТОВОГО ДЕФЕКТА С УЧЕТОМ ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

В приближении КД предполагается, что самосогласованное поле иона (остова заполненных электронных оболочек), в котором движется внешний оптический электрон, описывается потенциалом следующего типа [6]

$$V_C^{QD}(r) = V_0(r) \left| -\frac{z}{r} \right|, \quad (15)$$

где  $V_0(r) \equiv 0$  при  $r > r_0$  (радиус атомного остова),  $z$  – заряд иона. В форме (15) потенциал ставится в соответствие стандартному потенциалу для оптического электрона в любой версии метода самосогласованного

поля, скажем, методе ХФ или ДФ. Потенциал приближения КД может быть далее дополнен релятивистским обменно-корреляционным потенциалом ТФП плотности Кона-Шэма. В рамках этой теории стандартный обменный потенциал Кона-Шэма определяется как функционала электронной плотности в виде

$$V_X^{KS}(r) = -(e^2 / \pi)[3\pi^2 \rho(r)]^{1/3}. \quad (16)$$

В приближении локальной плотности ТФП потенциал (16) определяется функциональной производной стандартного вида

$$V_X[\rho(r), r] = \frac{\delta E_X[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (17)$$

Здесь, как обычно,  $E_X[\rho(r)]$  - обменная энергия многоэлектронной системы (в нашем случае, ридберговского одноквазичастичного атома), соответствующая однородной плотности  $\rho(r)$ , которая в дальнейшем конструируется в соответствии с определением на основе релятивистских волновых функций ПКД.

Более эффективным является приближение для обменного потенциала, применяемое в известном методе  $X_\alpha$ , разработанном Слэтером и сотр. (см. [1])

$$V_X^{SI}(r) = -\alpha_{SI}(e^2 / \pi)[3\pi^2 \rho(r)]^{1/3}, \quad (18)$$

где  $\alpha_{SI}$  - поправочный множитель Слэтера.

В качестве корреляционного потенциала мы используем модифицированный потенциал вида Гуннарсона-Лундквиста (см. [5]) и хорошо зарекомендовавший себя в многочисленных атомных расчетах

$$V_C[r|b] = -0.0333 \cdot b \cdot \ln[1 + 18.3768 \cdot \rho(r)^{1/3}], \quad (19)$$

где  $b$  - параметр оптимизации. В дальнейшем, этот параметр будет численно определен в рамках новой версии последовательной КЭД процедуры [4] минимизации калибровочно-неинвариантного вклада в величины радиационных ширин ридберговских атомов и ионов (см. ниже). Соответственно, вся схема окажется оптимизированной, включая базисы релятивистских волновых функций.

Таким образом, в нашей теории ридберговских атомных систем полный самосогласованный потенциал взаимодействия «квазичастица-остов» определяется выражением следующего вида

$$V(r) = V_C^{QD}(r) + V_X^{SI}(r) + V_C(r). \quad (20)$$

Дираковские биспиноры далее, как обычно, представляются в виде

$$\Psi_{jlm}(r) = \begin{pmatrix} \phi_{jlm}(r) \\ \chi_{jlm}(r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F(r)\Omega_{jlm}(r) \\ G(r)\Omega_{jlm}(r) \end{pmatrix}, \quad (21)$$

где  $\Omega_{jlm}(r)$  - шаровой спинор,  $l=j\pm 1/2$ ,  $l'=2j-1$ .

Далее, при заданном потенциале большая  $G(r)$  и малая  $F(r)$  радиальные компоненты релятивистской волновой функции электрона тогда удовлетворяют

уравнениям Дирака:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dG(r)}{dr} + \frac{\chi}{r}G(r) - \left[ \frac{2}{\alpha} + \alpha E - \alpha V(r) \right] F(r) &= 0, \\ \frac{dF(r)}{dr} - \frac{\chi}{r}F(r) + \alpha[E - V(r)]G(r) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (22a)$$

где  $E$  — энергия электрона (без энергии покоя),  $\alpha$  — постоянная тонкой структуры,  $\chi = -(l+1)$  при  $j = l+1/2$  и  $\chi=1$  при  $j = l-1/2$ . Как обычно, для состояний дискретного спектра (т.е.  $E < 0$ ) функции  $G_{n\chi}(r)$  и  $F_{n\chi}(r)$  удовлетворяют граничным условиям вида

$$G_{n\chi}(0) = F_{n\chi}(0) = 0, \quad G_{n\chi}(\infty) = F_{n\chi}(\infty) = 0 \quad (22б)$$

плюс условие нормировки

$$\int_0^\infty [G_{n\chi}^2(r) + F_{n\chi}^2(r)] dr = 1. \quad (22в)$$

Для дискретных уровней энергии релятивистский КД определяется выражением

$$\mu_\chi(E_n) = n - \nu_n + \gamma - |\chi|, \quad (23)$$

где  $n$  и  $\chi$  — квантовые числа, а:

$$\begin{aligned} \gamma &= \sqrt{\chi^2 - (\alpha z)^2}, \\ \nu_n &= \frac{z\varepsilon}{\lambda}, \\ \lambda &= \sqrt{-E_n(1 + \varepsilon)}, \\ \varepsilon &= 1 + \alpha^2 E_n. \end{aligned} \quad (24)$$

Выражение для одноэлектронной энергии запишется в виде [6,7]

$$E_n = \frac{1}{\alpha^2} [(1 - 2\alpha^2 x)^{-1/2} - 1] = x + \frac{3}{2}(\alpha x)^2 + \frac{5}{2}\alpha(\alpha x)^3 + \dots, \quad (25a)$$

где

$$x = -\frac{Z^2}{2[n - \mu_\chi(E_n) + \gamma - |\chi|^2]^2}. \quad (25б)$$

Естественно, в нерелятивистском пределе (т.е.  $\alpha \rightarrow 0$ ) определенный согласно (23) КД переходит в (1). В настоящее время имеются подробные таблицы значений квантовых дефектов для состояний с различным  $l$  для ряда одноквазичастичных атомных систем, в частности, нейтральных атомов щелочных элементов (см., напр., [1-17]). При этом следует заметить, что для большинства ионов изоэлектронных серий щелочных и других атомов и ионов, детальные данные, как правило, отсутствуют, поскольку стандартный метод определения КД – фитинг по экспериментальным значениям энергии уровней, которые для огромного числа многозарядных ионов в настоящее время, вообще, отсутствуют.

Соответствующие орбитали релятивистского ПКД без использования обменно-корреляционных потенциалов определяются аналитическим решением релятивистского уравнения типа Дирака с модельным

гамильтонианом, содержащим КД. В определенной степени в такой формулировке метод оказывается аналогичным известным версии ПКД.

Модельный гамильтониан ПКД допускает возможность эффективного варьирования параметра экранирования, при этом радиальные решения релятивистских уравнений ПКД демонстрируют корректное поведение и в окрестности остова и на больших расстояниях, что крайне существенно для корректного вычисления соответствующих интегралов радиационных переходов в ПКД. Принципиальным элементом новизны нашей теории КД является оптимизация значений последнего в рамках процедуры минимизации калибровочно-неинвариантных вкладов в радиационную ширину атомных уровней (см. ниже), в то время как в обычных версиях обязательным является наличие надежной экспериментальной информации фактически для соответствующего фитинга КД. Выражение для нормированных релятивистских волновых функций дискретного спектра ( $E_n < 0$ ) при  $r > r_0$  имеют стандартный вид [6]

$$\left. \begin{aligned} G_{n\chi}(r) \\ F_{n\chi}(r) \end{aligned} \right\} = \pm \left[ \frac{(1 \pm \varepsilon)(z - \lambda\chi)}{4zr\zeta(E_n)\Gamma(v_n + \gamma + 1)\Gamma(v_n - \gamma + 1)} \right]^{1/2} \times (26a)$$

$$\times \{W_{v_n+1/2,\gamma}(2\lambda r) \pm (\eta_n + \chi)W_{v_n-1/2,\gamma}(2\lambda r)\},$$

где

$$\zeta(E) = 1 + \frac{\lambda^3}{z} \frac{d\mu_\chi(E)}{dE}, \quad \eta_n = \frac{z}{\lambda}. \quad (26b)$$

Здесь  $W_{k,m}(x)$  — функция Уиттекера, а  $\gamma$ ,  $\lambda$ ,  $v_n$  и  $\varepsilon$  определены выше.

Рассмотрим далее релятивистские волновые функции для состояний континуума, определение которых требуется при вычислении, напр., обобщенных сил осцилляторов и скоростей ионизации.

Для непрерывного спектра ( $E \geq 0$ ) волновые функции можно представить как линейную комбинацию двух линейно-независимых релятивистских кулоновских функций. Коэффициенты в этой линейной комбинации определяются так, чтобы при  $r \rightarrow \infty$

$$\left. \begin{aligned} G_\chi(E, r) \\ F_\chi(E, r) \end{aligned} \right\} \approx \sqrt{\frac{\varepsilon \pm 1}{\pi p}} \times (27)$$

$$\times \frac{\sin \left[ pr + y \ln 2pr + \xi - \arg \Gamma(\gamma + 1 + iy) - \frac{\pi\gamma}{2} + \delta_\chi(E) \right]}{\cos \left[ pr + y \ln 2pr + \xi - \arg \Gamma(\gamma + 1 + iy) - \frac{\pi\gamma}{2} + \delta_\chi(E) \right]},$$

где:

$$\begin{aligned} p &= \sqrt{E(1 + \varepsilon)}, \\ \varepsilon &= 1 + \alpha^2 E, \end{aligned} \quad (28)$$

$$y = \frac{z\varepsilon}{p},$$

$$\xi = \frac{1}{2} \arg \frac{\chi - i \frac{z}{p}}{\gamma - iy}. \quad (29)$$

Соответственно, для  $E > 0$  можно записать:

$$G_\chi(0, r) \approx \left( \frac{2r}{\pi^2 z} \right)^{1/4} \sin \phi, \quad F_\chi(0, r) \approx \alpha \left( \frac{z}{2\pi^2 r} \right)^{1/4} \cos \phi, \quad (30)$$

$$\phi = \sqrt{8zr} - \pi\gamma - \frac{\pi}{4} + \delta_\chi(0)$$

для ( $E=0$ ). Эффективный численный метод вычисления волновых функций ( $E \geq 0$ ) как линейной комбинации двух линейно-независимых релятивистских кулоновских функций в рамках метода функций Грина для уравнения Дирака с несингулярным потенциалом и комплексной энергией разработан в [5]. Метод позволяет численно определить соответствующие релятивистские функции для любого самосогласованного потенциала, которые в кулоновском приближении, естественно совпадают, с соответствующими решениями уравнения Дирака с кулоновским потенциалом, которые сводятся к 2 вырожденным гипергеометрическим уравнениям [6]. Соответствующее нормированное, согласно (6), решение при  $E > 0$  выражается через функцию Уиттекера  $W_{k,m}(x)$

$$\left. \begin{aligned} \bar{G}(r) \\ \bar{F}(r) \end{aligned} \right\} = \left( \frac{\sqrt{1 + \varepsilon}}{i\alpha\sqrt{E}} \right) \frac{\exp \left( -\frac{\pi y}{2} + i\sigma \right)}{\sqrt{\pi p \rho}} \times (31)$$

$$\times \left[ W_{iy+\frac{1}{2},\gamma}(\rho) \pm \left( \chi + i \frac{z}{p} \right) W_{iy-\frac{1}{2},\gamma}(\rho) \right],$$

где

$$\rho = -2ipr, \quad \sigma = \xi - \arg \Gamma(\gamma + 1 + iy) - \frac{\pi\gamma}{2}, \quad (32)$$

$p$ ,  $\varepsilon$ ,  $y$  и  $\xi$  определено выше.

Поскольку обычно требуются действительные решения, в качестве двух линейно-независимых кулоновских решений выбираются мнимая и действительная части:

$$G_1(r) = \text{Im} \{ \bar{G}(r) \}, \quad F_1(r) = \text{Im} \{ \bar{F}(r) \}, \quad (33)$$

$$G_2(r) = \text{Re} \{ \bar{G}(r) \}, \quad F_2(r) = \text{Re} \{ \bar{F}(r) \}. \quad (34)$$

Естественно, при этом  $G_1(r)$  и  $F_1(r)$  регулярны в нуле и:

$$\left. \begin{aligned} G_1(r) &= G(\gamma, r), \\ F_1(r) &= F(\gamma, r), \\ G_2(r) &= c_1 G(\gamma, r) + c_2 G(-\gamma, r), \\ F_2(r) &= c_1 F(\gamma, r) + c_2 F(-\gamma, r), \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

где:

$$c_1 = -\frac{\cos \omega}{\sin \omega} = \frac{e^{-2\pi y} - \cos 2\pi\gamma}{\sin 2\pi\gamma}, \quad (36)$$

$$c_2 = \frac{1}{\sin \omega} = \frac{(1 - e^{-2\pi y})}{\sin 2\pi\gamma} \left[ 1 + \left( \frac{\sin \pi\lambda}{sh\pi y} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (37)$$

При значении  $E = 0$  (порог ионизации) соответствующие решения выражаются через функции Бесселя:

$$\left. \begin{aligned} G_1^0(r) &= \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{r}{2}} \{(\chi + \gamma)J_{2\gamma+1}(x) + (\chi - \gamma)J_{2\gamma-1}(x)\}, \\ F_1^0(r) &= \frac{\alpha z}{\gamma} \sqrt{\frac{r}{2}} \{J_{2\gamma+1}(x) + J_{2\gamma-1}(x)\} = \alpha \sqrt{z} J_{2\gamma}(x), \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

где  $x = \sqrt{8zr}$ .

Вторая пара решений  $G_2^0(r)$ ,  $F_2^0(r)$  определяется из (29) путем замены функции Бесселя  $J_\nu(x)$  на функции Неймана  $-N_\nu(x)$  (со знаком минус). В случае состояний континуума нормировка волновых функций соответствует нормировке на  $\delta$ -функцию по энергии  $E$ . При этом, сдвиг фазы  $\delta_\chi(E)$  обусловлен некулоновской частью потенциала  $V(r)$ . Методика определения  $\delta_\chi(E)$  для численного решения уравнения Дирака хорошо известна (см., напр., [3-6]). В рамках стандартного ПКД, в окрестности порога по энергии справедливо релятивистское соотношение Ситона [6]

$$\delta_\chi(E) = \pi \mu_\chi(E), \text{ если } 2\pi\mu \gg 1, \quad (39)$$

где  $\mu_\chi(E)$  – величина, определяемая при экстраполяции для  $E \geq 0$  квантовых дефектов.

#### REFERENCES

1. Grant I.P. *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules*. Oxford, 2008. 650 p.
2. Ivanova E.P., Grant I.P. Oscillator strength anomalies in Ne isoelectronic sequence with applications to X-ray laser modeling. *J.Phys.B.*, 1998, vol.31, pp. 2871-2883.
3. Glushkov A.V. *Relativistic Quantum Theory. Quantum, mechanics of Atomic Systems*. Odessa: Astroprint, 2008. 700 p.
4. Glushkov A.V., Ivanov L.N. Radiation Decay of Atomic States: atomic residue and gauge non-invariant contributions. *Phys. Lett.A.*, 1992, vol.170. pp. 33-38.
5. Glushkov A.V. Advanced relativistic energy approach to radiative decay processes in multielectron atoms and multicharged ions. *Advances in Theory of Quantum Systems in Chem. and Phys. Ser: Frontiers in Theoretical Phys. and Chem.* Berlin: Springer, 2012, vol.26, pp. 31-54.
6. Seaton M.J. Quantum defect theory. *Rep. Prog. Phys.*, 1983, vol.46, pp. 167-258.
7. Martin I., Karwowski J. Quantum defect orbitals and the Dirac second-order equation. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, 1991, vol.24, pp. 1539-1544.
8. Charro E., Martin I., Lavin E. Multiconfiguration Dirac-Fock and Relativistic quantum defect orbital study of triplet-triplet transitions in beryllium-like ions. *J.Quant.Spectr.Rad.Transf*, 1996, vol.56, no. 2, pp. 241-253.
9. Kohn W., Sham S. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.A.*, 1965, vol.137, pp. 1697-1710.
10. Stein M. Pseudo-potential approach to the relativistic treatment of alkali atoms. *J.Phys.B.: At.Mol.Opt.Phys.*, 1993, vol.26, pp. 2087-2097.
11. Martin G., Wiese W. Atomic oscillator-strength distributions in spectral series of Li isoelectronic sequence. *Phys. Rev. A.*, 1976, vol.13, pp. 699-714.
12. Martin G., Wiese W. Tables of critically evaluated oscillator strengths for lithium isoelectronic sequence. *Journ. of Phys. Chem. Ref. Data*, 1976, vol.5, pp. 537-570.
13. Weiss A.W. Hartree-Fock line strengths for lithium, sodium and copper isoelectronic sequences. *J.Quant. Spectr. Rad. Tr.*, 1977, vol.18, pp. 481-491.
14. Gounand F. Calculation of radial matrix elements and Radiative lifetimes for highly excited states of alkali atoms using the Coulomb approximation. *Journ. de Phys.*, 1979, vol.40, pp. 457-460.
15. Lindgard A., Nielsen S.E. Transition probabilities for the alkali isoelectronic sequences: LiI, NaI, KI, RbI, CsI, FrI. *Atom.Data.Nucl.Data.Tabl.*, 1977, vol.19, pp. 533-633.
16. Nahar S.N. Relativistic fine structure oscillator strengths for Li-like ions: C IV - Si XII, SXIV, ArXVI, CaXVIII, Ti XX, Cr XXII, Ni XXVI. *Astronomy and Astrophys.*, 2002, vol.389, pp. 716-728.
17. Ivanov L.N., Ivanova E.P. Extrapolation of atomic ion energies by model potential method: Na-like spectra. *Atom.Data Nucl .Data Tab.*, 1979, vol.24, pp. 95-121.

### GENERALIZED QUANTUM DEFECT APPROXIMATION IN RELATIVISTIC PERTURBATION THEORY FOR THE RYDBERG SYSTEMS

A.V. Ignatenko, Cand. Phys.-Math.Sci., Assoc. Prof.  
 T.A. Florko, Cand. Phys.-Math.Sci., Assoc. Prof.  
 T.B. Tkach, Cand. Phys.-Math.Sci., Assoc. Prof.  
 T.A. Khulakhli, PhD stud.

Odessa State Environmental University, 15  
 Lvivska St., 65016 Odessa, Ukraine, [quantign@mail.ru](mailto:quantign@mail.ru)

The aim is to develop effective from the computational point of view of methods to describe the energy and spectral properties of Rydberg atoms in the framework of a quantum defect, the device implemented in the corresponding relativistic multiparticle perturbation theory. In the modern theory there is an urgent need to develop new, high-precision, of course, and ab initio relativistic gauge-invariant theories of radiative transitions in the spectra of Rydberg atoms, multiply charged ions, but with mandatory use of the unique physical characteristics of these systems. In developing our version of the method of the relativistic model potential at the potential of the core is to realize the potential

of the relativistic quantum defect approach Dplyus effective exchange-correlation interaction potential "foreign particle-frame." Contained in the potential of the model parameter is defined in the framework of QED minimization procedure is gauge-violating contribution to the width of the radiation level in the generation of optimized bases relativistic wave functions (ab initio detection circuit parameter).

**Keywords:** Rydberg atoms, approximation of quantum defect, formalism of relativistic many-body perturbation theory

## УЗАГАЛЬНЕНЕ НАБЛИЖЕННЯ КВАНТОВОГО ДЕФЕКТУ В РЕЛЯТИВІСТСЬКІЙ ТЕОРІЇ ЗБУРЕНЬ ДЛЯ РІДБЕРГІВСЬКИХ СИСТЕМ

**А.В. Ігнатенко**, к.ф.-м.н., доц.

**Т.О. Флорко** к.ф.-м.н., доц.

**Т.Б. Ткач**, к.ф.-м.н., доц.

**Т.А. Кулаклі**, асп.

*Одеський державний екологічний університет,  
вул. Львівська, 15, 65016 Одеса, Україна, [quantign@mail.ru](mailto:quantign@mail.ru)*

Метою роботи є розвиток ефективного з обчислювальної точки зору методу опису енергетичних і спектральних властивостей рідбергівських атомів в рамках наближення квантового дефекту, імплементовані в апарат відповідної релятивістської багаточастинкової теорії збурень. У сучасній теорії має гостра необхідність розвитку нових, прецизійних, зрозуміло, неемпіричних і релятивістських, калібрувально-інваріантних теорій радіаційних переходів в спектрах рідбергівських атомів, багатозарядних іонах, але з обов'язковим використанням унікальних фізичних особливостей цих систем. У версії методу релятивістського модельного потенціалу, що розвивається нами, під потенціалом остова буде розумітися потенціал релятивістського наближення квантового дефекту плюс ефективний обміно-кореляційний потенціал взаємодії «зовнішня частинка-остов». Модельний параметр, що міститься в потенціалі, визначається в рамках КЕД процедури мінімізації калібрувально-неінваріантного внеску в радіаційну ширину рівнів в спектрі рідбергівських атомів (ab initio схема визначення параметра).

**Ключові слова:** рідбергівські атоми, наближення квантового дефекту, апарат релятивістської багаточастинкової теорії збурень

*Дата першого представлення: 10.06.2015  
Дата поступлення окончательной версии: 27.07.2015  
Дата опубликования статьи: 24.09.2015*