

Естественные науки

УДК 539.182

МЕТОДИКА РАСЧЕТА АМПЛИТУД И ВЕРОЯТНОСТЕЙ ПЕРЕХОДОВ В АТОМАХ С УЧЕТОМ КОРРЕЛЯЦИЙ В РАМКАХ МНОГОЧАСТИЧНОЙ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

В.А. Килин

Томский политехнический университет

E-mail: vak@tpu.ru

Изложен единый методологический подход к теоретическому расчету спектральных характеристик многоэлектронных атомов с учетом корреляционных взаимодействий, основанный на применении нестационарной многочастичной теории возмущений в представлении вторичного квантования и квантовой теории углового момента.

Введение

Совершенствование инструментальной базы и методик спектроскопических экспериментов, происшедшее в последние десятилетия, не только существенно повысило точность и достоверность получаемых результатов, но и позволило проводить качественно новые наблюдения. К последним можно отнести эксперименты, в которых продукты некоторой реакции – ионы, излучаемые электроны или фотоны – регистрируются одновременно. Синхронное излучение атомом нескольких частиц – электронов, фотонов – является, как правило, следствием многоэлектронных процессов, описание которых выходит за рамки одноэлектронных приближений. В таких переходах несколько атомных электронов меняют свои состояния одновременно. Таким образом, при расчете спектроскопических параметров (вероятностей, сечений, энергий) многоэлектронных переходов приходится иметь дело с довольно сложными электронными конфигурациями начального и конечного состояний. Возможны также и многоэлектронные процессы, где излучается лишь единичный фотон или электрон. Обычно, вероятность тех и других процессов довольно мала. Поэтому получение достоверных экспериментальных результатов требует долговременного наблюдения и использования интенсивных пучков возбуждающих частиц, а интерпретация зачастую слабых спектральных линий весьма затруднена.

До начала 1960 гг. приближение Хартри-Фока (ХФ) в той или иной модификации – наилучшее из одночастичных – давало вполне удовлетворительное согласие с имеющимися к тому времени экспериментальными данными. Интерпретация совре-

менных экспериментов высокого разрешения потребовало выхода за рамки приближения ХФ. Например, измеренные сечения фотоионизации субвалентных оболочек атомов благородных газов имеют выраженную резонансную структуру, особенно в области их порога ионизации, а не "гладкий" вид, как полагалось ранее и следовало из ХФ расчетов; обнаружены новые линии в электронных и радиационных спектрах, интерпретация которых возможна лишь при учете многоэлектронных эффектов [напр., 1–4]; и пр. В ряде случаев выявлены довольно значительные расхождения между экспериментальными данными и теоретическими результатами, например, между экспериментальными и теоретическими сечениями двойной фотоионизации внешних оболочек неона, а теоретические сечения разных авторов значительно различаются (см. [5] и ссылки в ней). Поэтому усовершенствование теоретического описания и методик расчета физических характеристик многоэлектронных процессов в атомах является актуальной задачей.

В настоящей работе представлено описание методологического подхода к теоретическому расчету спектральных характеристик многоэлектронных атомов с учетом корреляционных взаимодействий, основанное на применении нестационарной многочастичной теории возмущений (ТВ) в представлении вторичного квантования и квантовой теории углового момента. Методология отработана в процессе длительной работы автора в области исследования нетривиальных многоэлектронных переходов, приводящих к появлению новых линий и структур в атомных спектрах. К таким переходам, в частности, относятся двоянные, или трехэлектронные Оже-переходы [6], двойные Оже-переходы

[7, 8], спутниковые корреляционные Оже-переходы [9], двойная автоионизация [10], автоионизация двукратно возбужденных состояний [11], корреляционные радиационные переходы [12], трехэлектронные радиационные переходы [13], двойная фотоионизация [5, 14, 15], тройная фотоионизация [16].

1. Построение амплитуд переходов в рамках теории возмущений

Достоинствами метода нестационарной многочастичной ТВ, на основе которого разработан применяемый в настоящей работе методологический подход, являются исключение в явном виде волновой функции (ВФ) всей многоэлектронной системы из расчета амплитуд и энергий переходов, а также возможность графического представления конкретного физического процесса совокупностью фейнмановских диаграмм. Каждой диаграмме по установленным правилам [16] ставится в соответствие аналитическое выражение, содержащее только матричные элементы операторов по одноэлектронным ВФ. Сама диаграмма наглядно трактуется как последовательность протекающих во времени элементарных физических процессов взаимодействия электронов и вакансий между собой и/или с внешним полем, что способствует более глубокому пониманию физики многоэлектронного процесса. Графическое представление также облегчает выделение из всей совокупности и суммирование определенных структурных классов диаграмм всех порядков ТВ.

В первом порядке ТВ по межэлектронному взаимодействию $\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} r_{ij}^{-1}$ вероятность безызлучательного перехода между начальным Φ_i и конечным Φ_f состоянием с энергиями E_i и E_f определяется выражением

$$\Gamma_{i,fq} = 2\pi \left| \langle \Phi_f | \hat{V} | \Phi_i \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f),$$

(в работе используется атомная система единиц, $\hbar=m=e=1$, если не оговорено иначе). При использовании приближения ХФ в качестве нулевого, возмущение $\hat{V}$, называемое еще остаточным, равно разности точного $\hat{H}$ и хартри-фоковского $\hat{H}^{HF}$ гамильтонианов атома, $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}^{HF}$.

Оператором возмущения в радиационных переходах служит взаимодействие атома с внешним электромагнитным полем, задаваемым векторным потенциалом $\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{k,\omega} \vec{e}_k (c_{k\omega} e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} + c_{k\omega}^* e^{i(\omega t + \vec{k}\vec{r})})$, где ω – частота, $\vec{k}$ – волновой вектор фотона и $\vec{e}_k$ – вектор поляризации. Коэффициенты $c_{k\omega}$ определяют спектральное разложение электромагнитной волны. Для полей малой интенсивности вероятность поглощения двух фотонов пренебрежимо мала, и в первом порядке ТВ гамильтониан взаимодействия N -электронного атома с поперечным

($\vec{e}_k, \vec{k}=0$) электромагнитным полем имеет вид

$$\hat{H}_{int}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = -\frac{1}{c} \sum_n \vec{A}_k(\vec{r}_n, t) \hat{p}_n.$$

Тогда в длинноволновом приближении сечение ФИ основного состояния атома равно

$$\sigma^{\nabla,r}(\omega) = \frac{4\pi^2}{\omega c} \int \left| M_{i,f}^{\nabla,r} \right|^2 \delta(E_f - E_i - \omega) ds_f.$$

Здесь s_f характеризует состояние одного или нескольких фотоэлектронов и иона-остатка,

$M_{i,f}^{\nabla} = \langle \Phi_f | (\hat{e}\vec{r}) | \Phi_i \rangle$ – амплитуда ФИ в форме "ско

рости", а $M_{i,f}^r = \langle \Phi_f | (\hat{e}\vec{r}) | \Phi_{in} \rangle$ – в форме "длины".

Формы равнозначны, если в расчете используются точные ВФ. Для приближенных ВФ равенство обычно не имеет места, а соответствующая разность может служить критерием справедливости используемых приближений. Возмущением для расчета поправок к ВФ и энергиям состояний по-прежнему является $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}^{HF}$.

Покажем общую методику построения строгих выражений для амплитуд переходов на примере безызлучательного сдвоенного Оже-перехода (СО-перехода) $i_1 i_2 \rightarrow f_1 f_2 f_3 + q$ между начальным состоянием Φ_i с двумя вакансиями i_1 и i_2 и конечным состоянием Φ_f с тремя вакансиями f_1, f_2, f_3 и электроном q в непрерывном спектре (рис. 1). Обозначим энергии этих состояний E_i и E_{fq} , соответственно.

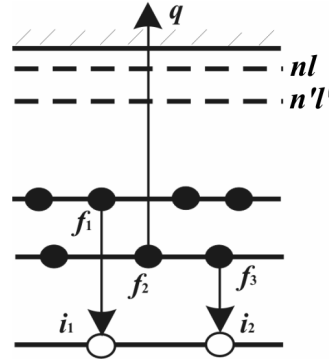


Рис. 1. Схематическое изображение сдвоенного Оже-перехода

В представлении вторичного квантования оператор возмущения и невозмущенные ВФ $\Phi_i^{(0)}$ и $\Phi_{fq}^{(0)}$ имеют вид

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}^{HF} = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle kl | u | nm \rangle a_k^+ a_l^+ a_m a_n, \quad (1)$$

$$\Phi_i^{(0)} = N_i a_{i_1} a_{i_2} \Phi_0, \quad \Phi_{fq}^{(0)} = N_{fq} a_{f_1} a_{f_2} a_{f_3} a_q^+ \Phi_0,$$

где N_i, N_{fq} – нормировочные множители, a и a^+ – операторы рождения дырок и электронов, соответственно, а Φ_0 – вакуумная ВФ, в качестве которой удобно выбрать ВФ основного состояния атома в приближении ХФ, $\hat{H}_{HF} |\Phi_0\rangle = E_0 |\Phi_0\rangle$.

Нестационарная ТВ использует представление взаимодействия, $\Psi = e^{iH_0 t} \Phi$, $\hat{V}(t) = e^{iH_0 t} \hat{V} e^{-iH_0 t}$, где вводится оператор эволюции [17, 18]

$$\begin{aligned}\hat{U}(t, t_0) &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{U}^{(n)}(t, t_0), \\ \hat{U}^{(n)}(t, t_0) &= \frac{(-i)^n}{n!} \times \\ &\times \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_1} dt_1 \hat{T} \{ \hat{V}_\alpha(t_1) \hat{V}_\alpha(t_2) \dots \hat{V}_\alpha(t_n) \}, \quad (2)\end{aligned}$$

переводящий при адиабатическом включении возмущения ($\hat{V}_\alpha(t) = \hat{V}(t)e^{-\alpha t}$, $\alpha \rightarrow +0$) невозмущенную ВФ $\Phi^{(0)} = \Psi(t_0)$ некоторого стационарного состояния в точную ВФ $\Phi(t)$ того же стационарного состояния к моменту времени t , $\Psi(t) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \hat{U}(t, t_0) \Psi(t_0)$. Здесь $\hat{T}$ – оператор хронологического упорядочения Дайсона, n – порядок возмущения. Это приводит к амплитуде СО-перехода

$$M = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \langle \hat{U}(t, t_0) \Phi_{f_q}^{(0)}(t_0) | \hat{V} | \hat{U}(t, t_0) \Phi_{i_1}^{(0)}(t_0) \rangle_{t=0}. \quad (3)$$

В нулевом по взаимодействию $\hat{V}$ порядке ТВ (т.е. при $\hat{U} = \hat{U}^{(0)} = 1$) амплитуда (3) перехода $i_1 i_2 \rightarrow f_1 f_2 + q$ очевидно равна нулю, т.к. $\hat{V}$ – есть сумма двухчастичных операторов, а начальная и конечная невозмущенные ВФ $\Phi_{i_1}^{(0)}$ и $\Phi_{f_q}^{(0)}$ отличаются более чем двумя одноэлектронными состояниями.

В первом порядке ТВ $\hat{U} = 1 + U^{(1)}$, и амплитуда (3) уже отлична от нуля

$$\begin{aligned}M^{(1)} &= \frac{-i}{4} N_i N_{f_q} \sum_{klmn} \sum_{k_l l_1 m_1 n_1} \langle kl | u | mn \rangle \langle k_l l_1 | u | m_1 n_1 \rangle \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Phi_0 | T \left\{ a_{f_1}^+ a_{f_2}^+ a_{f_3}^+ a_q a_k^+ (t) a_i^+ (t) \times \right. \\ &\left. \times a_n(t) a_m(t) a_{k_1}^+ a_{l_1}^+ a_{m_1} a_{n_1} a_{i_1} a_{i_2} \right\} | \Phi_0 \rangle_{\text{связн.}} dt.\end{aligned}$$

Используя известную технику вычисления T -произведений [17, 18], нетрудно получить, что амплитуда перехода $i_1 i_2 \rightarrow f_1 f_2 + q$ равна сумме девяти парциальных слагаемых

$$\begin{aligned}M_1^{(1)} &= \sum_k \langle kq | \hat{u} | f_2 f_3 \rangle \langle i_1 i_2 | \hat{u} | f_1 k \rangle E_{kqf_2 f_3}^{-1}, \\ M_2^{(1)} &= \sum_k \langle kq | \hat{u} | f_3 f_1 \rangle \langle i_1 i_2 | \hat{u} | f_2 k \rangle E_{kqf_3 f_1}^{-1}, \\ M_3^{(1)} &= \sum_k \langle kq | \hat{u} | f_1 f_2 \rangle \langle i_1 i_2 | \hat{u} | f_3 k \rangle E_{kqf_1 f_2}^{-1}, \\ M_4^{(1)} &= \sum_k \langle k i_1 | \hat{u} | f_2 f_3 \rangle \langle i_2 q | \hat{u} | f_1 k \rangle E_{kqf_2 f_3}^{-1}, \\ M_5^{(1)} &= \sum_k \langle k i_1 | \hat{u} | f_3 f_1 \rangle \langle i_2 q | \hat{u} | f_2 k \rangle E_{kqf_3 f_1}^{-1}, \\ M_6^{(1)} &= \sum_k \langle k i_1 | \hat{u} | f_1 f_2 \rangle \langle i_2 q | \hat{u} | f_3 k \rangle E_{kqf_1 f_2}^{-1}, \\ M_7^{(1)} &= \sum_k \langle k i_2 | \hat{u} | f_2 f_3 \rangle \langle q i_1 | \hat{u} | f_1 k \rangle E_{kqf_2 f_3}^{-1}, \\ M_8^{(1)} &= \sum_k \langle k i_2 | \hat{u} | f_3 f_1 \rangle \langle q i_1 | \hat{u} | f_2 k \rangle E_{kqf_3 f_1}^{-1}, \\ M_9^{(1)} &= \sum_k \langle k i_2 | \hat{u} | f_1 f_2 \rangle \langle q i_1 | \hat{u} | f_3 k \rangle E_{kqf_1 f_2}^{-1}.\end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $E_{klmn} = \varepsilon_k + \varepsilon_l + \varepsilon_m + \varepsilon_n$, ε – одноэлектронные ХФ энергии, а $\langle k | \hat{u} | mn \rangle = \langle k | r_{12}^{-1} | mn \rangle - \langle k | r_{12}^{-1} | nm \rangle$ – есть разность прямого и обменного кулоновских интегралов. Суммирование по k в $M_n^{(1)}$ включает все дырочные ($k \leq F$, F – уровень Ферми) и частичные состояния, а также интегрирование по состояниям $k > F$ непрерывного спектра. Если энергетические знаменатели E_{klmn} амплитуд обращаются в нуль при некоторых промежуточных состояниях $k = k_0 > F$, интегрирование выполняется по формуле

$$\int \frac{f(x) dx}{x - x_0 \pm i\delta} = P \int \frac{f(x) dx}{x - x_0} \mp i\pi f(x_0),$$

где P означает интеграл в смысле главного значения, а добавка $\pm i\delta$ определяет правило обхода полюса. Таким образом, амплитуда корреляционного перехода является, вообще говоря, комплексной величиной. Соответствующие парциальным амплитудам (4) фейнмановские диаграммы представлены на рис. 2. Заметим, что каждая диаграмма подразумевает, наряду с представленной, соответствующие обменные по каждому кулоновскому взаимодействию, а благодаря использованию ХФ базиса, исключаются диаграммы с мгновенными петлями.

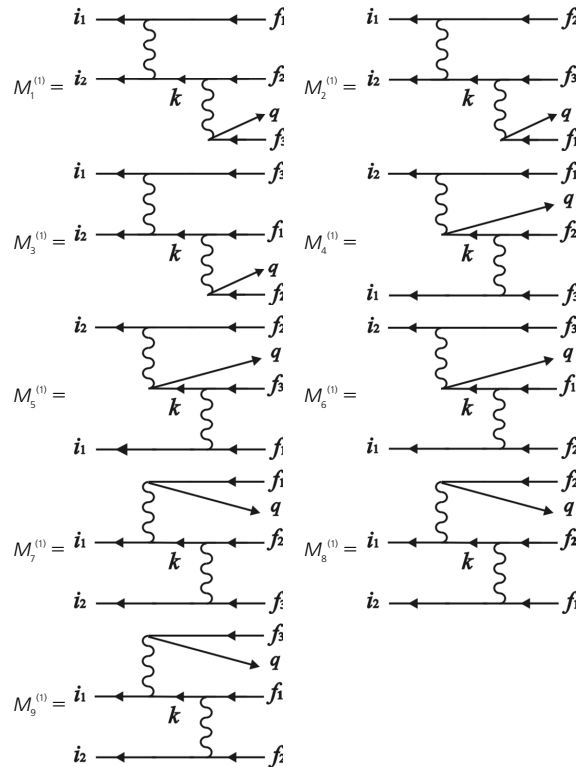


Рис. 2. Фейнмановские диаграммы для перехода $i_1 i_2 \rightarrow f_1 f_2 + q$. Прямые линии со стрелкой влево (вправо) соответствуют распространению дырок (частиц), волнистые линии – кулоновскому взаимодействию, время возрастает слева направо

Во втором и выше порядках ТВ возникают диаграммы более сложной структуры. Их точный учет весьма затруднителен, поскольку, во-первых, количество диаграмм возрастает как $p!$ (p – число взаимодействий в диаграмме данного порядка). Во-вто-

рых, пропорционально p растет кратность суммирования (интегрирования) по промежуточным состояниям. Поэтому практически сложно рассчитать вклады высших порядков уже при $p \geq 3$, если их учет – не есть решение некоторого уравнения.

В ряде случаев удается учесть определенную последовательность диаграмм высших порядков выбором поля, в котором рассчитываются одноэлектронные ВФ, а также введением поправок в энергетические знаменатели амплитуд [16].

2. Расчет амплитуд переходов между состояниями определенного терма

В приближении центрального поля ВФ состояний многоэлектронных атомов и ионов, наряду с указанием электронной конфигурации, определяемой перечислением индивидуальных квантовых чисел всех дырок и электронов, классифицируются по характеру преобразований при поворотах системы координат. Таким образом, полное описание состояния включает значение полного момента количества движения J и его проекцию J_z на выбранное направление. В приближении LS -связи, где спин-орбитальное взаимодействие считается малым по сравнению с электростатическим, сохраняются отдельно полный орбитальный L и спиновый S моменты и их проекции M_L и M_S . Свойства операторов рождения $a^+ \equiv a_{nlm\mu}^+$ и уничтожения $a \equiv (-1)^{l-m+1/2-\mu} a_{nl-m-\mu}$, как неприводимых двойных тензоров [15] ранга $s=1/2$ по отношению к спину и ранга l – к орбитальному моменту электрона, определяется их коммутационными соотношениями

$$\begin{aligned} [\hat{L}_{\pm}, a_{nlm\mu}^+] &= \{l(l+1) - m(m \pm 1)\}^{\frac{1}{2}} a_{nlm \pm 1, \mu}^+, \\ [\hat{L}_0, a_{nlm\mu}^+] &= m a_{nlm\mu}^+, \\ [\hat{S}_{\pm}, a_{nlm\mu}^+] &= \{s(s+1) - \mu(\mu \pm 1)\}^{\frac{1}{2}} a_{nlm \mu \pm 1}^+, \\ [\hat{S}_0, a_{nlm\mu}^+] &= \mu a_{nlm\mu}^+, \end{aligned}$$

с циклическими компонентами операторов полного углового $\hat{L} = \sum_{\vec{m}} \langle m | \hat{L} | n \rangle a_m^+ a_n$ и спинного $\hat{S} = \sum_{\vec{m}} \langle m | \hat{S} | n \rangle a_m^+ a_n$ моментов. Это позволяет при построении полных ВФ (1) состояний определенного терма и вычислении амплитуд переходов в приближении LS -связи заменить операторы a и a^+ на соответствующие неприводимые двойные тензоры, а их произведения – на тензорные произведения [19]

$$[a_{n_1}^{l_1 s_1} \otimes a_{n_2}^{l_2 s_2}]^{LS} = \sum_{m_1 m_2 \mu_1 \mu_2} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{LM_L} C_{s_1 \mu_1 s_2 \mu_2}^{SM_S} a_{n_1 l_1 m_1 \mu_1} a_{n_2 l_2 s_2 m_2 \mu_2},$$

где $C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{LM_L}$ – коэффициенты Клебша-Гордона, а суммирование проводится по проекциям орбитальных и спиновых моментов пары частиц, связанных в терм $LSM_L M_S$.

Таким образом, возмущенные ВФ (2) определенного терма LS приобретают вид:

$$\Psi_i = N_i \hat{U}(t, -\infty) [a_{n_1}^{l_1 1/2} \otimes a_{n_2}^{l_2 1/2}]^{LS} |\Phi_0\rangle,$$

$$\Psi_{jq} = N_{jq} \hat{U}(t, +\infty) \times \left[\left[a_{n_{f1}}^{l_{f1} 1/2} \otimes a_{n_{f2}}^{l_{f2} 1/2} \right]^{L_1 S_1} \otimes a_{n_{f3}}^{l_{f3} 1/2} \right]^{L_2 S_2} \otimes (a_{n_{f3}}^{l_{f3} 1/2})^{L' S'} |\Phi_0\rangle.$$

При этом ВФ Φ_{jq} конечного состояния характеризуется дополнительными квантовыми числами промежуточных термов $L_1 S_1$ и $L_2 S_2$. Если электронная конфигурация содержит эквивалентные электроны или дырки, необходимо ввести соответствующие генеалогические коэффициенты и другие необходимые квантовые числа [20].

Получение окончательного выражения для амплитуды перехода сводится к вычислению тензорных произведений и суммированию (усреднению) по проекциям орбитальных и спиновых моментов конечного (начального) состояния. Процедура аналитического и численного расчета угловых множителей автоматизирована и описана в [21].

Таким образом, парциальные амплитуды перехода факторизуются на радиальные интегралы и угловые множители, зависящие от орбитальных и спиновых квантовых чисел, и приобретают вид

$$\begin{aligned} M_1^{(1)} &= [L_1][L_2] \sum_{n_k} \sum_{l_1 l_2 l_k} (-1)^{L+L_1+l_1+l_{f3}+l_2} \times \\ &\times \left\{ \begin{matrix} L & l_{f1} & l_k \\ l_1 & l_{i2} & l_{i1} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & L_1 & l_2 \\ l_{f3} & l_q & L_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & L_1 & l_2 \\ l_{f2} & l_k & l_{f1} \end{matrix} \right\} \times \\ &\times \delta_{LL'} \delta_{M_L M_{L'}} (V_{kqf_2 f_3}^{(l_2)} [A \cdot V_{l_1 l_2 f_1 k}^{(l_1)} + (-1)^{-S} B \cdot W_{l_1 l_2 f_1 k}^{(l_1)}] + \\ &+ W_{kqf_2 f_3}^{(l_2)} [(-1)^{-S} A \cdot V_{l_1 l_2 f_1 k}^{(l_1)} + B \cdot W_{l_1 l_2 f_1 k}^{(l_1)}]) E_{kqf_2 f_3}^{-1}; \\ M_2^{(1)} &= [L_1][L_2] \sum_{n_k} \sum_{l_1 l_2 l_k} (-1)^{L+l_2+l_q+l_2} \times \\ &\times \left\{ \begin{matrix} L & l_{f2} & l_k \\ l_1 & l_{i2} & l_{i1} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & l_{f2} & l_k \\ L_2 & L_1 & l_{f3} \end{matrix} \right\} \delta_{LL'} \delta_{M_L M_{L'}} \times \\ &\times ((-1)^{-S} V_{kqf_2 f_1}^{(l_2)} [(-1)^{-S_1} B \cdot V_{l_1 l_2 f_2 k}^{(l_1)} + A \cdot W_{l_1 l_2 f_2 k}^{(l_1)}] + \\ &+ W_{kqf_2 f_1}^{(l_2)} [(-1)^{-S_1} B \cdot V_{l_1 l_2 f_2 k}^{(l_1)} + A \cdot W_{l_1 l_2 f_2 k}^{(l_1)}]) E_{kqf_2 f_1}^{-1}; \\ M_3^{(1)} &= [L_1][L_2] \sum_{n_k} \sum_{l_1 l_2 l_k} (-1)^{L_2+l_2+l_{f2}+l_q} \times \\ &\times \left\{ \begin{matrix} L & l_{f3} & l_k \\ l_1 & l_{i2} & l_{i1} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_q & l_k & L_1 \\ l_{f3} & L_2 & L \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_q & l_k & L_1 \\ l_{f1} & l_{f2} & l_2 \end{matrix} \right\} \times \\ &\times \delta_{LL'} \delta_{M_L M_{L'}} B (V_{kqf_1 f_2}^{(l_2)} [V_{l_1 l_2 f_3 k}^{(l_1)} + (-1)^{-S_1} W_{l_1 l_2 f_3 k}^{(l_1)}] + \\ &+ (-1)^{-S} W_{kqf_1 f_2}^{(l_2)} [V_{l_1 l_2 f_3 k}^{(l_1)} + (-1)^{-S_1} W_{l_1 l_2 f_3 k}^{(l_1)}]) E_{kqf_1 f_2}^{-1}; \\ M_4^{(1)} &= [L_1][L_2] \sum_{n_k} \sum_{l_1 l_2 l_k x} (-1)^{l_{f1}+l_{f3}+l_1} [x]^2 \times \\ &\times \left\{ \begin{matrix} l_{i1} & l_k & x \\ l_{f2} & l_{f3} & l_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_{f1} & x \\ l_{f2} & l_{f3} & L_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & l_{i2} & l_{i1} \\ l_q & l_1 & l_k \end{matrix} \right\} \times \\ &\times \delta_{LL'} \delta_{M_L M_{L'}} (V_{kqf_3 f_1}^{(l_2)} [B \cdot V_{k i_1 f_2 f_3}^{(l_1)} + (-1)^{-S} A \cdot W_{i_2 q f_1 k}^{(l_1)}] + \\ &+ (-1)^{-S_1} B \cdot W_{k i_1 f_2 f_3}^{(l_2)} [V_{i_2 q f_1 k}^{(l_1)} + (-1)^{-S} W_{i_2 q f_1 k}^{(l_1)}]) E_{kqf_3 f_1}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 M_5^{(1)} &= [L_1][L_2] \sum_{n_k} \sum_{l_1 l_2 l_k x} (-1)^{L_1+l_1+l_k+l_1+x} \times \\
 &\times \left\{ \begin{matrix} l_{f3} & l_{f1} & x \\ l_{f2} & L_2 & L_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_{i1} & l_k & x \\ l_{f3} & l_{f1} & l_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & l_{i2} & l_{i1} \\ l_q & l_1 & l_k \\ L_2 & l_{f2} & x \end{matrix} \right\} \times \\
 &\times \delta_{LL'} \delta_{M_L M_{L'}} (V_{ki_1 f_3 f_1}^{(l_2)} [A \cdot V_{i_2 q f_2 k}^{(l_1)} + (-1)^{-S_1} B \cdot W_{i_2 q f_2 k}^{(l_1)}] + \\
 &+ B \cdot W_{ki_1 f_3 f_1}^{(l_2)} [(-1)^{-S} V_{i_2 q f_2 k}^{(l_1)} + W_{i_2 q f_2 k}^{(l_1)}] E_{ki_1 f_3 f_1}^{-1}) ; \\
 M_6^{(1)} &= [L_1][L_2] \sum_{n_k} \sum_{l_1 l_2 l_k} (-1)^{L_1+l_1+l_2+l_1} \times \\
 &\times \left\{ \begin{matrix} l_{i1} & l_k & L_1 \\ l_{f1} & l_{f2} & l_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & l_{i2} & l_{i1} \\ l_q & l_1 & l_k \\ L_2 & l_{f3} & L_1 \end{matrix} \right\} \delta_{LL'} \delta_{M_L M_{L'}} \times \\
 &\times ((-1)^{-S} B \cdot V_{ki_1 f_1 f_2}^{(l_2)} [(-1)^{-S_1} V_{i_2 q f_2 k}^{(l_1)} + W_{i_2 q f_2 k}^{(l_1)}] + \\
 &+ W_{ki_1 f_1 f_2}^{(l_2)} [(-1)^{-S} B \cdot V_{i_2 q f_2 k}^{(l_1)} + A \cdot W_{i_2 q f_2 k}^{(l_1)}] E_{ki_1 f_1 f_2}^{-1}) ; \\
 M_7^{(1)} &= [L_1][L_2] \sum_{n_k} \sum_{l_1 l_2 l_k x} (-1)^{L+l_1+l_2+l_1+x} [x]^2 \times \\
 &\times \left\{ \begin{matrix} l_{f1} & l_{i2} & x \\ l_{f2} & l_2 & l_k \\ L_1 & l_{f3} & L_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_{f1} & l_{i2} & x \\ l_1 & l_{i1} & l_k \\ l_q & L & L_2 \end{matrix} \right\} \delta_{LL'} \delta_{M_L M_{L'}} \times \\
 &\times ((-1)^{-S_1} B \cdot V_{ki_2 f_2 f_3}^{(l_2)} [(-1)^{-S} V_{q i_1 f_1 k}^{(l_1)} + W_{q i_1 f_1 k}^{(l_1)}] + \\
 &+ W_{ki_2 f_2 f_3}^{(l_2)} [(-1)^{-S} B \cdot V_{q i_1 f_1 k}^{(l_1)} + A \cdot W_{q i_1 f_1 k}^{(l_1)}] E_{ki_2 f_2 f_3}^{-1}) ; \\
 M_8^{(1)} &= [L_1][L_2] \sum_{n_k} \sum_{l_1 l_2 l_k x} (-1)^{L+l_1+l_2+l_1+x} [x]^2 \times \\
 &\times \left\{ \begin{matrix} L_2 & l_{f2} & x \\ l_{f1} & l_{f3} & L_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_{f1} & l_{f3} & x \\ l_k & l_{i2} & l_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_k & l_{i2} & x \\ L & l_1 & l_{i1} \end{matrix} \right\} \times \\
 &\times \left\{ \begin{matrix} L & l_1 & x \\ l_{f2} & L_2 & l_q \end{matrix} \right\} \delta_{LL'} \delta_{M_L M_{L'}} (B \cdot V_{ki_2 f_3 f_1}^{(l_2)} [V_{q i_1 f_2 k}^{(l_1)} + \\
 &+ (-1)^{-S} W_{q i_1 f_2 k}^{(l_1)}] E_{ki_2 f_3 f_1}^{-1} + \\
 &+ (-1)^{-S} W_{ki_2 f_3 f_1}^{(l_2)} [A \cdot V_{q i_1 f_2 k}^{(l_1)} + (-1)^{-S_1} B \cdot W_{q i_1 f_2 k}^{(l_1)}] E_{ki_2 f_3 f_1}^{-1}) ; \\
 M_9^{(1)} &= [L_1][L_2] \sum_{n_k} \sum_{l_1 l_2 l_k} (-1)^{L+l_1+l_2+l_1+x} \left\{ \begin{matrix} l_{i2} & l_k & L_1 \\ l_{f1} & l_{f2} & l_2 \end{matrix} \right\} \times \\
 &\times \left\{ \begin{matrix} L_1 & l_1 & L \\ l_q & L_2 & l_{f3} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_{i1} & l_{i2} & L \\ L_1 & l_1 & l_k \end{matrix} \right\} \delta_{LL'} \delta_{M_L M_{L'}} \times \\
 &\times (A \cdot V_{ki_2 f_1 f_2}^{(l_2)} [V_{q i_1 f_3 k}^{(l_1)} + (-1)^{-S_1} W_{q i_1 f_3 k}^{(l_1)}] + \\
 &+ B \cdot W_{ki_2 f_1 f_2}^{(l_2)} [(-1)^{-S_1} V_{q i_1 f_3 k}^{(l_1)} + W_{q i_1 f_3 k}^{(l_1)}] E_{ki_2 f_1 f_2}^{-1}) .
 \end{aligned}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Becker U. et al. Near-threshold resonances enhancement of neon valence satellites studied with synchrotron radiation // Phys. Rev. Lett. — 1986. — V. 56. — № 11. — P. 1120–1123.
2. Scharfner K.-H. et al. Observation of resonances in the Ar-3s photoionization cross section // Phys. Rev. Lett. — 1988. — V. 61. — № 24. — P. 2744–2747.
3. Schmoranzner H. et al. Manifestation of strongly delocalized atomic states in the 5s photoionization of xenon // Phys. Rev. Lett. — 1997. — V. 79. — № 23. — P. 4546–4549.

Здесь $[a] = \sqrt{2a+1}$, $\begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{Bmatrix}$ и $\begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & k & l \end{Bmatrix} - 6j$ -

и $9j$ -коэффициенты [20, 22], $V_{pqrs}^{(l)}$ и $W_{pqrs}^{(l)}$ — прямой и обменный приведенные матричные элементы, соответственно:

$$\begin{aligned}
 V_{pqrs}^{(l)} &= [l_p][l_q][l_r][l_s] \times \\
 &\times \begin{pmatrix} l_p & l & l_r \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_q & l & l_s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle p q | \frac{\rho_{<}^l}{\rho_{>}^{l+1}} | r s \rangle, \\
 W_{pqrs}^{(l)} &= [l] \sum_{\lambda} (-1)^{l+\lambda} \begin{Bmatrix} l_p & l_r & l \\ l_q & l_s & \lambda \end{Bmatrix} V_{pqrs}^{(\lambda)}.
 \end{aligned}$$

Коэффициенты A и B являются результатом интегрирования по спиновым переменным и суммирования по проекциям спиновых моментов. Они равны:

$$\begin{aligned}
 A &= (-1)^{S+S_2-1/2} [S]^{-1} [S_2] \times \\
 &\times \{1/2 \quad 1/2 \quad S\} \{S \quad S_2 \quad 1/2\} \delta_{SS_1} \delta_{SS'} \delta_{M_S M_{S'}}, \\
 B &= (-1)^{S+S_1+S_2-1/2} [S_1][S_2] \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & S \\ S_2 & 1/2 & S_1 \end{matrix} \right\} \delta_{SS'} \delta_{M_S M_{S'}}.
 \end{aligned}$$

Угловые множители парциальных амплитуд содержат $3nj$ -коэффициенты и δ -символы Кронекера, а условия, при которых они отличны от нуля, и четность состояний определяют правила отбора для рассматриваемых переходов.

Заключение

Изложенная методика позволяет получать формульные выражения, пригодные для проведения расчетов вероятностей безызлучательных и радиационных переходов. На основе полученных формул устанавливаются правила отбора для исследуемых переходов. Конкретные вычисления проводятся с использованием достаточно широкого базиса одноэлектронных ВФ, включающего не только ВФ состояний, непосредственно участвующих в переходе, но и ВФ промежуточных состояний дискретного и непрерывного спектра.

4. Lagutin B.M. et al. Photoionization of Ar and Ar-like ions near 3s-threshold // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. — 1999. — V. 32. — № 8. — P. 1795–1807.
5. Kilin V.A., Lazarev D.A., Lazarev Dm.A., Zelichenko V.M., Amusia M.Ya., Scharfner K.-H., Ehresmann A., Schmoranzner H. Test of a q-fractional $V^{(N-q)}$ Hartree-Fock potential for the calculation of double photoionization cross sections of neon // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. — 2001. — V. 34. — № 20. — P. 3993–4001.
6. Амусья М.Я., Килин В.А., Ли И.С. Трехэлектронный Оже-распад в атомах // Оптика и спектроскопия. — 1985. — Т. 59. — № 20. — С. 261–264.

7. Килин В.А., Ли И.С. Двойной Оже-распад в рамках МТВ // Известия вузов. Физика. — 1989. — № 7. — С. 78–82.
8. Amusia M.Ya., Lee I.S., Kilin V.A. Double Auger decay in atoms: Probability and angular distribution // Phys. Rev. A. — 1992. — V. 45. — № 19. — P. 4576–4587.
9. Kilin V.A., Lee I.S. Participator-spectator-vacancy satellites in Auger spectra. Probabilities and angular distribution // Proc. of XXII European Group for Atomic Spectroscopy, Uppsala, Sweden, 1990. — P. 629–631.
10. Amusia M.Ya., Kilin V.A., Ehresmann A., Schmoranzner H., Schartner K.-H. Double-autoionization decay of resonantly excited single-electron state // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. — 1993. — V. 26. — № 7. — P. 1281–1300.
11. Kilin V.A., Ehresmann A., Schmoranzner H., Schartner K.-H. Indirect observation of new three electron Auger transitions by PIFS // Abstr. IV European Conference on Atomic and Molecular Physics, Riga, Latvia, 1992. — P. 167.
12. Kilin V.A., Kharlova A.N., Ehresmann A., Schmoranzner H., Schartner K.-H. Competition between non-correlative visible and correlative fluorescence transitions in KrIII // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. — 1995. — V. 28. — № 22. — P. 4723–4732.
13. Ehresmann A., Kilin V.A., Chernysheva L.V., Schmoranzner H., Amusia M.Ya., Schartner K.-H. Three-electron radiative transitions // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. — 1993. — V. 26. — № 5. — P. L97–L102.
14. Kilin V.A., Lazarev D.A., Zelichenko V.M., Amusia M.Ya., Schmoranzner H. The single-photon double-ionization of Ne valence shells // Vestnik TGPU. — 1998. — № 6. — P. 26–34.
15. Kilin V.A., Lazarev D.A., Lazarev Dm.A., Amusia M.Ya., Schartner K.-H., Ehresmann A., Schmoranzner H. State-selective single-photon double ionization of Ne indicating singlet-triplet mixing of doubly excited LS states // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. — 2000. — V. 33. — № 22. — P. 4989–5005.
16. Амусья М.Я. Атомный фотоэффект. — М.: Наука, 1987. — 270 с.
17. Займан Дж. Современная квантовая теория. — М.: Мир, 1971. — 288 с.
18. Маттук Р. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел. — М.: Мир, 1969. — 366 с.
19. Джадд Б. Вторичное квантование и атомная спектроскопия. — М.: Мир, 1970. — 136 с.
20. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. — М.: Госиздательство физ.-мат. литературы, 1963. — 640 с.
21. Лазарев Д.А., Лазарев Дм.А., Килин В.А., Зелichenko В.М. Автоматизация работы с объектами квантовой теории углового момента // Вестник ТГПУ. — 1998. — № 6. — С. 34–40.
22. Варшавович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. — Л.: Наука, 1975. — 438 с.

УДК 531:534.536.425

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИПА ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК. ЧАСТЬ II. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ НАТРИЯ

В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева

Юргинский технологический институт (филиал) Томского политехнического университета. г. Юрга

E-mail: adm.@ud.tpu.edu.ru

Методами ультразвуки и теплофизики изучаются полиморфные свойства ионно-молекулярных кристаллов натрия: азиды (NaN_3), нитрита (NaNO_2), нитрата (NaNO_3). Сопоставляются ряд физических характеристик данной группы веществ с аналогичными для цианида и хлорида натрия.

Азотсодержащие неорганические азиды, нитриты и нитраты находят многообразное практическое применение, в связи с чем их физические и физико-химические свойства широко исследуются как отечественными, так и зарубежными учеными. Практическая целесообразность свойств указанной группы соединений связана со спецификой построения их анионных подрешеток, приводящая к структурной неустойчивости при внешних энергетических воздействиях в виде тепла, света, удара, радиации и др. Если взять конкретно температуру, то с ее ростом упорядоченная ориентация азид- (N_3^-), нитрит- (NO_2^-) и нитрат-ионов (NO_3^-) друг относительно друга и по отношению к сферическим катионам натрия (Na^+) в некоторой точке температурной шкалы (T_c) сменяется частичной или полной дезориентацией — происходит полиморфное превращение типа "порядок-беспорядок".

Ионно-молекулярные азотсодержащие кристаллы натрия — NaN_3 , NaNO_2 , NaNO_3 — помимо

своей термодинамической лабильности являются модельными объектами, в которых сравнительно нетрудно создать условия для структурных перестроек и изучать отклики эффекта переориентации комплексных ионов на те или иные физические свойства кристалла в целом. Как правило, во время структурной перестройки вещества находятся в "стрессовом" состоянии и проявляют аномальные свойства. Кристаллы трех указанных соединений натрия, как сообщается например в [1], испытывают при одинаковом давлении полиморфные превращения в совершенно разных точках T_c , имеют разное их количество и не сопоставимые кинетику и энергетику. Поскольку катионные их подрешетки одинаковы, то ответственность за всю разницу полиморфных свойств азиды, нитрита и нитрата натрия логично связать с особенностями строения и электронной конфигурации анионов.

Настоящая работа является продолжением задуманной нами серии публикаций по результатам