

*А.В. Попов***Применение несамосопряженных операторов
для описания возбуждений на примере атома водорода***A. V. Popov***Application of Non-selfadjoint Operators for the Description
of Excitations on the Example of Hydrogen Atom**

В работе предложен метод количественного описания электронных возбуждений с использованием несамосопряженных операторов. На примере атома водорода продемонстрирована работоспособность предложенного метода. Показано наличие штарковского сдвига атомных уровней энергии и коллапса атомного спектра.

Ключевые слова: электронная структура, орбитальные возбуждения электронов, атом водорода.

Введение. Современная теория несамосопряженных операторов еще далека от той степени завершенности, которая позволяет включать ее в физические учебники. Уже поэтому создание такой теории является весьма актуальной задачей. Не менее важно и применение этой теории к описанию таких систем, как системы с поглощением и излучением. Применение несамосопряженных операторов позволяет на качественно новом уровне выполнять моделирование процессов, протекающих в открытых системах, в рамках единой *ab initio* схемы рассчитывать большую совокупность различных свойств материала, получать достаточно полное представление о свойствах вещества, даже еще не синтезированного. При этом большое внимание уделяется именно количественному расчету, так как явления и процессы, происходящие в открытых системах, определяются большим количеством конкурирующих факторов, не позволяющих ограничиться качественными соображениями.

Многие физико-химические свойства вещества определяются электронным строением. Знание электронного строения позволяет не только объяснять обнаруженное поведение вещества, но и предсказывать, создавать материалы с заранее заданными свойствами. В исследовании электронной структуры атомов, молекул, твердых тел достигнут значительный успех. Наиболее популярны методы расчета электронной структуры вещества в основном состоянии. Однако больший интерес представляют возбуждения: тепловые, вакансионные, примесные, электромагнитные и др., в которых пребывают электроны реального вещества. Более того, измерить какие-либо характеристики электронов, находящихся в основном состоянии, означает: оказать

The work proposes the method for the quantitative description of electron excitations using the non-selfadjoint operators. The efficiency of the proposed method is demonstrated on the example of hydrogen atom. It is shown that the Stark shift of atomic energy levels and the collapse of the atomic spectrum are available.

Key words: electronic structure, orbital electron excitations, hydrogen atom.

на них воздействие, перевести их в возбужденное состояние.

Самоорганизованная агрегация атомов, молекул, кластеров является естественной в живой природе. В неживой природе целенаправленное создание наноструктурных материалов в режиме «самосборки» требует очень глубокого и достаточно полного представления о взаимодействии атомов, молекул и кластеров. По своим физико-химическим свойствам кластеры занимают промежуточное положение между атомами и молекулами, с одной стороны, и конденсированным веществом – с другой. Эволюция кластеров ведет к образованию либо газовой фазы, либо конденсированной фазы, проходя ряд метастабильных состояний. Кластеры обладают высокой химической активностью, а цепь процессов перехода от одного состояния к другому считается сложной и неравновесной. Еще более сложные взаимодействия кластеров происходят в условиях внешних воздействий, с помощью которых можно и управлять этими процессами [1, 2].

Возбуждения описываются с опорой на многочастичную теорию возмущений, если возмущения малы. Трудоемкое применение этой теории для описания свойств конкретных материалов – основной сдерживающий фактор ее широкого использования. Еще большие трудности возникают, если возмущения велики.

Цель настоящей работы – развитие и применение теории несамосопряженных операторов для описания орбитальных возбуждений атомных систем с использованием методов компьютерного моделирования. Практическая реализация этой теории может быть направлена на создание наночипов, деталей наномеханизмов, медицинских дозаторов,

электронных элементов, накопителей и преобразователей энергии. Для оптимизации термоэмиссионных, фотоэлектрических и плазменных преобразователей энергии с более высокими значениями КПД, по сравнению с КПД современных устройств прямого преобразования тепловой и световой энергии в электрическую, часто требуются данные об элементарных процессах, происходящих в веществе [3].

1. Идея метода. Рассмотрим сначала стандартное решение спектральной задачи основного состояния многоэлектронного атома

$$\mathbf{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Аппроксимация центрального поля позволяет разделить радиальные переменные и угловые, а собственные функции оператора Гамильтона \mathbf{H} искать в виде произведения радиальной функции $R(r)$ на угловую $Y(\theta, \varphi)$:

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi), \quad (2)$$

причем угловая функция удовлетворяет уравнению

$$\left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) Y(\theta, \varphi) = -l(l+1)Y(\theta, \varphi), \quad (3)$$

где l принимает любые значения в комплексной области.

Если потребовать, чтобы решения уравнений (3) были регулярны на сфере при $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, непрерывны при $\theta = 0$, $\theta = \pi$ и удовлетворяли условию $Y(\theta, \varphi + 2\pi) = Y(\theta, \varphi)$, то мы приходим к проблеме собственных значений, допускающей решения только при целых значениях $l = 0, 1, 2, \dots$ и $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

Перейдем к рассмотрению возбужденных состояний атома. Такие возбуждения, способные спонтанно распасться за конечное время τ , и, согласно соотношению неопределенностей, обладают конечной шириной $\Gamma \sim \hbar/\tau$ энергетического уровня. Волновая функция, описывающая эту систему, должна содержать такой экспоненциальный множитель, чтобы все вероятности, определяющиеся квадратом модуля волновой функции, затухали по закону $\exp(-\Gamma t/\hbar)$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp\left\{-i \left(E - \frac{i\Gamma}{2} \right) \frac{t}{\hbar}\right\}. \quad (4)$$

Будем считать, что для описания возбуждений аппроксимация центрального поля оправдана в той же степени, в какой она оправдана для описания незаполненных оболочек основного состояния. Тогда функцию $\psi(\mathbf{r})$, стоящую в правой части равенства (4), удобно искать в виде (2). Более того, пусть угловая функция $Y(\theta, \varphi)$ удовлетворяет тем же уравнениям (3), но регулярна только по φ . Произ-

вольное поведение этой функции на сфере по переменной θ снимает ограничение на целочисленные значения параметра l . Будем считать его, в общем случае, комплексным: $L = l + x + iy$, где l , как и прежде, пусть пробегает целочисленные значения, тогда область изменения комплексной добавки $x + iy$ может быть ограничена $|x| \leq 0.5$ и $|y| \leq 0.5$.

Таким образом, задача отыскания спектра орбитальных возбуждений атома может быть сведена к проблеме собственных значений стационарного уравнения Шредингера:

$$\left(\mathbf{H} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{u + iv}{r^2} \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Здесь \mathbf{H} – оператор энергии для атома в основном состоянии, $u = x(x + 2l + 1) - y^2$, $v = y(2x + 2l + 1)$.

Заметим, что при $y \neq 0$ задача (5) является существенно неэрмитовой с комплексными значениями энергии $\varepsilon = E - i\Gamma/2$. Перебирая все возможные значения $|x| \leq 0.5$ и $|y| \leq 0.5$ в процессе поиска самосогласованных решений уравнения (5), можно проследить за спектральными характеристиками атома, обусловленными орбитальными переходами электронов.

Идея учитывать ширину атомных уровней впервые использовалась в [4] при вычислении возбужденных волновых функций в атоме водорода. Описание возбужденных состояний многоэлектронных атомов изложено в [5]. Обобщение этой идеи для описания возбужденных состояний в кластерах приведено в [6].

2. Атом водорода. Для одной частицы, движущейся в потенциальном поле другой частицы, уравнение (5) можно решить точно. К таким точно решаемым задачам относится задача о движении электрона в атоме водорода с гамильтонианом

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (6)$$

Решение уравнения (5) с гамильтонианом (6) методом разделения переменных позволяет представить волновую функцию в виде (2). Причем угловая функция удовлетворяет уравнению (3). Радиальное уравнение Шредингера представим в виде:

$$-\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{Z}{r^2} + \frac{2}{r} \right] R(r) = \mathcal{E} R(r). \quad (7)$$

Здесь \mathcal{E}_n – собственное значение энергии электрона атома водорода в Ридбергах, r – расстояние до ядра в боровских радиусах. Комплексная величина $Z = u + iv$ имеет вещественную часть $u = x(x + 2l + 1) - y^2$ и мнимую часть $v = y(2x + 2l + 1)$.

Решение радиального уравнения (7) может быть найдено стандартным методом. Введем функцию $P(r) = rR(r)$. Для нее получится уравнение

$$\frac{d^2P(r)}{dr^2} + \left[\frac{2}{r} + \mathcal{E} - \frac{L(L+1)}{r^2} \right] P(r) = 0. \quad (8)$$

Стационарные состояния дискретного спектра ищем в виде

$$P(r) = \exp(-r\sqrt{-\mathcal{E}}) r^{L+1} Q(r). \quad (9)$$

Подстановка этого представления в (8) приводит к уравнению для $Q(r)$:

$$r \frac{d^2Q(r)}{dr^2} + (2(L+1) - r\sqrt{-\mathcal{E}}) \frac{dQ(r)}{dr} - 2(\sqrt{-\mathcal{E}}(L+1) - 1)Q(r) = 0, \quad (10)$$

решение которого представимо в виде ряда

$$Q(r) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k r^k. \quad (11)$$

Подставим (11) в (10). Приравнявая к нулю коэффициенты при r^k , получим рекуррентные соотношения

$$a_{k+1} = 2a_k \frac{\sqrt{-\mathcal{E}}(k+L+1) - 1}{(k+1)(k+2L+2)}; \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (12)$$

Заметим, что при больших значениях k отношения

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \approx \frac{2\sqrt{-\mathcal{E}}}{k} \quad (13)$$

и ряд (11) будет похож на результат разложения $\exp(2r\sqrt{-\mathcal{E}})$ тем больше, чем больше значения r . Следовательно, решение (9) будет асимптотически расходящимся. Для того чтобы избежать этой расходимости, ряд (11) необходимо оборвать, положив

$$\sqrt{-\mathcal{E}} = \frac{1}{k+L+1}. \quad (14)$$

Таким образом, уровни энергии электрона определяются выражением

$$\mathcal{E}_{KL} = -\frac{1}{(k+L+1)^2}; \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (15)$$

Введем стандартное обозначение главного квантового числа $n = k + l + 1$. Видно, что одноэлектронные состояния энергии

$$\mathcal{E}_n = -\frac{1}{(n+x+iy)^2} \quad (16)$$

являются комплексными при $y \neq 0$. В соответствии с соотношением неопределенностей мнимая часть этой величины

$$\Gamma_n = \frac{2(n+x)y}{\left((n+x)^2 - y^2 \right)^2 + 4(n+x)^2 y^2} \quad (17)$$

позволяет оценить время жизни τ этого возбуждения

$$\tau \sim \frac{\hbar}{\Gamma_n}. \quad (18)$$

Действительная часть

$$E_n = \frac{(n+x)^2 - y^2}{\left((n+x)^2 - y^2 \right)^2 + 4(n+x)^2 y^2} \quad (19)$$

выражения (16) определяет величину энергии одноэлектронного состояния. Наглядное представление зависимости действительной части E_n и мнимой части Γ_n энергии электрона в состояниях с главными квантовыми числами $n = 1, 2, 3, 4$ от параметров орбитального возбуждения $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ и y представлено на рисунках 1 и 2.

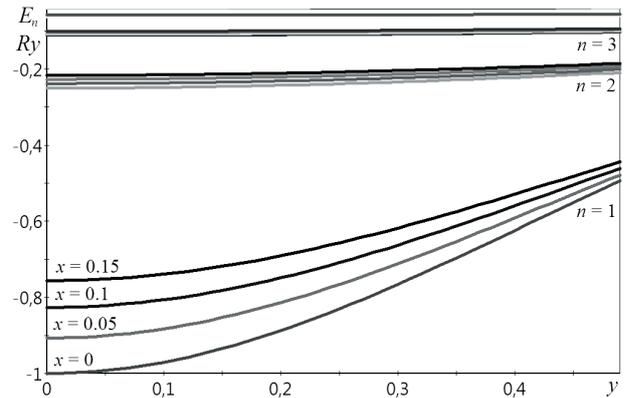


Рис. 1. Зависимость действительной части E_n энергии электрона с главными квантовыми числами $n = 1, 2, 3, 4$ от параметров орбитального возбуждения $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ и y

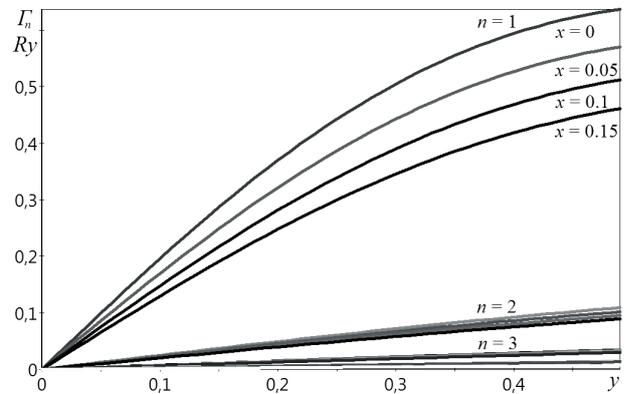


Рис. 2. Зависимость мнимой части Γ_n энергии электрона с главными квантовыми числами $n = 1, 2, 3, 4$ от параметров орбитального возбуждения $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ и y

Поднятие энергетических спектральных линий в сильном электромагнитном поле называют коллапсом атомного спектра [7]. На рисунке 1 наблюдается такое поднятие спектральных линий с ростом u – мнимой добавки к орбитальному квантовому

числу. Причем это поднятие тем больше, чем ниже находится энергетический уровень. Действительная часть добавки к орбитальному квантовому числу отвечает за штарковский сдвиг атомных уровней энергии [8].

Библиографический список

1. Слабко В.В., Хачатрян Г.Г., Александровский А.С. Управляемая внешним световым полем самоорганизованная агрегация малых металлических частиц // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 84, №6.
2. Балыкин В.И. Атомно-проекционная параллельная фабрикация наноструктур // УФН. – 2007. – Т. 177.
3. Горбунов Н.А., Flamant G. Качественная модель плазменного фотоэлектрического преобразователя // ЖТФ. – 2009. – Т. 79.
4. Янавичус А., Шучуров В. Водородные волновые функции, учитывающие ширину уровня // Литовский физический сборник. – 1968. – Т. 8, №1–2.
5. Попов А.В. Решение спектральной задачи для электронов в атоме, учитывающей ширину энергетических уровней // Оптика и спектроскопия. – 2002. – Т. 93, №1.
6. Попов А.В. Конденсат возбужденных состояний в магнии // ЖЭТФ. – 2005. – Т. 128.
7. Каразия Р.И. Коллапс орбиты возбужденного электрона и особенности атомных спектров // УФН. – 1981. – Т. 135.
8. Делоне Н.Б., Крайнов В.П. Динамический штарковский сдвиг атомных уровней // УФН. – 1999. – Т. 169.