

Г. В. Жувикин

СИСТЕМАТИКА УРОВНЕЙ МНОГОЭЛЕКТРОННОГО АТОМА С МОДЕЛЬНЫМ КУЛОНОВОПОДОБНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Введение. Одно из наиболее важных приближений в теории многоэлектронного атома связано с предположением о независимости гамильтониана H от спиновых переменных. Соответствующее уравнение Шредингера

$$H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1)$$

где \mathbf{r}_j — радиус-вектор j -того электрона ($j=1, \dots, N$), определяет координатную волновую функцию ψ . Полная волновая функция атома, удовлетворяющая принципу Паули, строится путем антисимметризации произведения координатной и спиновой функций [1]. Гамильтониан H свободного атома инвариантен относительно группы

$$G = S(N) \times O(3), \quad (2)$$

где $O(3)$ — группа ортогональных преобразований 3-мерного пространства, $S(N)$ — группа перестановок индексов электронов. При этом атомные состояния характеризуются определенными значениями полного орбитального момента L , четности ω и спина S . Соответствующие спектральные термы атомов записываются в виде $^{2S+1}L^\omega$ [1, 2].

Так как в наиболее общем виде уравнение (1) при $N \geq 2$ не может быть решено точно, для построения координатной волновой функции атома используются различные модели.

Одна из таких моделей — модель невзаимодействующих электронов, когда понятие электронной конфигурации определяется с помощью главного квантового числа и орбитального момента каждого электрона [3]. Соответствующие данной электронной конфигурации атомные термы находятся в результате связывания состояний отдельных электронов. Учет межэлектронного взаимодействия перемешивает уровни, принадлежащие различным электронным конфигурациям, и в случае, когда эффект перемешивания слишком велик, модель независимых электронов теряет свой наглядный физический смысл. Как другой крайний случай представляло интерес получить такую модель атома, в которой эффект сильного межчастичного взаимодействия принимался бы во внимание изначально. С этой точки зрения в [4] в связи с рассмотрением некоторых точно решаемых задач N тел была дана новая физическая интерпретация известной задачи о n -мерном атоме водорода. Эта задача впервые с теоретико-групповой точки зрения рассматривалась в [5–7] в смысле многомерного обобщения группы Фока [8].

Если в качестве гамильтониана принять

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_1^2 + \dots + \mathbf{p}_N^2) - \xi/R, \quad (3)$$

где $R = (\mathbf{r}_1^2 + \dots + \mathbf{r}_N^2)^{1/2}$, \mathbf{p}_j — импульс j -того электрона, ξ — константа, то получим модель многоэлектронного атома — атом с кулоновоподобным потенциалом $U = -\xi/R$. Такая модель описывается динамической группой $O(3N+1, 2)$ с группой инвариантности в дискретном спектре $O(3N+1)$. В работах [9, 10] была дана схема классификации атомных термов на основе ветвления неприводимых групп при сужении

$$O(3N+1, 2) \rightarrow O(3N+1) \rightarrow O(3N) \rightarrow \\ \rightarrow O(3N-3) \times O_1(3) \rightarrow \dots \rightarrow O_N(3) \times \dots \times O_1(3), \quad (4)$$

где $O_j(3)$ — группа ортогональных преобразований в координатном пространстве j -го электрона. Однако следует отметить, что сужение (4) не согласуется с принципом неразличимости тождественных частиц и не позволяет учесть принцип Паули в рамках последовательной теоретико-групповой схемы конфигурационного расщепления [10].

Схема, учитывающая отмеченное обстоятельство, предлагается в настоящей работе.

Теоретико-групповая схема. Как и в [9, 10], исходная группа клас-

сификации — $O(3N+1, 2)$ — группа динамической симметрии гамильтониана (3). Важным физическим условием, существенно ограничивающим выбор схемы понижения симметрии, является требование, чтобы группа, замыкающая редукционную цепочку, совпадала с группой симметрии реального атома (2). Можно указать следующую цепочку, удовлетворяющую этому условию:

$$O(3N+1, 2) \rightarrow O(3N+1) \rightarrow O(3N) \rightarrow O'(N) \times O(3) \rightarrow S(N) \times O(3). \quad (5)$$

Здесь группы $O(3N+1)$ и $O(3N)$ совпадают с определенными в [9], $O'(N)$ — группа ортогональных преобразований в пространстве индексов частиц, рассматриваемых как непрерывные переменные. Группа перестановок индексов $S(N)$ является дискретной подгруппой группы $O'(N)$ [11]. Рассмотрим более подробно возможность классификации уровней на основе цепочки (5).

Согласно [5—7] на множестве решений уравнения (1) с гамильтонианом (3) при $E < 0$ реализуется неприводимое дискретное бесконечномерное представление \mathcal{F} группы $O(3N+1, 2)$, которое распадается в прямую сумму неприводимых представлений относительно группы $O(3N+1)$:

$$\mathcal{F} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \mathcal{F}_{\nu}. \quad (6)$$

Число n , определяемое как $n = \nu + 1$, имеет смысл главного квантового числа, задающего энергетический уровень « $3N$ -мерного атома водорода» [7]:

$$E_n = - \frac{E^2}{\left(n + \frac{3N-3}{2}\right)^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \infty. \quad (7)$$

Дальнейшее понижение симметрии $O(3N+1) \rightarrow O(3N)$ ведет к разложению представлений

$$\mathcal{F} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \mathcal{F}_{\nu\lambda}. \quad (8)$$

Представления \mathcal{F}_{ν} и $\mathcal{F}_{\nu\lambda}$ подробно описаны в [9]. Существенно отметить, что как в (6), так и в (8) неприводимое представление подгруппы содержится в неприводимом представлении группы не более чем однократно. Всякое получаемое таким образом представление группы $O(3N)$ однозначно задается парой чисел (n, λ) .

При сужении $O(3N) \rightarrow O'(N) \times O(3)$ разложение неприводимых представлений может быть записано в виде

$$\mathcal{F}_{\nu\lambda} = \sum_{\mu, L} C_{\lambda}^{\mu L} [\mu]' [L], \quad (9)$$

где $[\mu]'$ — неприводимое представление общего вида группы $O'(N)$, $[L]$ — неприводимое представление группы $O(3)$ размерности $2L+1$, $C_{\lambda}^{\mu L}$ — коэффициенты разложения. Задача нахождения $C_{\lambda}^{\mu L}$ рассмотрена в следующем параграфе.

При сужении $O'(N) \rightarrow S(N)$ разложение неприводимых представлений запишем в виде

$$[\mu]' = \sum_{\rho} D_{\mu}^{\rho} \{\rho\}, \quad (10)$$

где $\{\rho\}$ — неприводимое представление общего вида группы $S(N)$, D_{μ}^{ρ} — коэффициенты разложения. Задача нахождения коэффициентов

разложения (10) рассматривалась в работах [11—13]. Используя результаты [13], приведенные в N -независимом виде, находим, например, для $N=3$: $[0]' = \{3\}$, $[1]' = \{3\} + \{21\}$, $[2]' = \{3\} + 2\{21\}$, $[3]' = 2\{3\} + 2\{21\} + \{111\}$, $[4]' = 2\{3\} + 3\{21\} + \{111\}$.

Для различения повторяющихся в (9) и (10) представлений введем соответственно метки α и β . Получаемые таким образом при сужении (5) неприводимые представления группы $S(N) \times O(3)$ классифицируются с помощью символов $n\lambda[\mu]'L^\omega\{\rho\}(\alpha, \beta)$. Однако не все при этом представления допускают правильную физическую интерпретацию. Как следует из принципа Паули, допустимы лишь те координатные волновые функции, перестановочная симметрия которых описывается схемами Юнга $\{\rho\}$, имеющими не более двух столбцов [3]. Более того, если ρ_1 и ρ_2 — длины первого и второго столбцов соответственно, то имеется взаимно-однозначное соответствие между схемами Юнга $\{\rho\}$ и полным спином атома, который равен $S = (\rho_1 - \rho_2)/2$.

Окончательно получаем, что термы многоэлектронного атома с модельным кулоновоподобным потенциалом однозначно задаются символами

$$n\lambda[\mu]^{2S+1}L^\omega(\alpha, \beta). \quad (11)$$

Правила ветвления при сужении $O(3N) \rightarrow O'(N) \times O(3)$. Коэффициенты разложения в (9) можно найти, используя технику алгебры плетизмов [11, 14]. Для этого требуется знание разложения на неприводимые представления типа [1]. Используя результат работы [15] для унитарных групп, нетрудно показать, что при $N \geq 2$ такое разложение имеет вид $[1]' \times [1]$. С учетом этого разложение (9) находится вычислением плетизма $([1]' [1]) \otimes [\lambda]$. Подставляя сюда характеры неприводимых представлений ортогональных групп, выраженные через S -функции [14]: $[\lambda] = \{\lambda\} - \{\lambda-2\}$, получаем, используя правила работы с плетизмами [11, 14]:

$$\mathcal{F}_{\lambda\lambda} = \sum_{\mu} \{\mu\}' \{\mu\} - \sum_{\gamma} \{\gamma\}' \{\gamma\}. \quad (12)$$

Здесь первое слагаемое — сумма по всем разбиениям $\{\mu\}$ числа λ , второе слагаемое — сумма по всем разбиениям $\{\gamma\}$ числа $\lambda-2$. Входящие в выражение (12) S -функции могут быть выражены через характеры ортогональных групп. Используя данные [14], находим

$$\begin{aligned} \{0\} &= [0], \{1\} = [1], \{2\} = [2] + [0], \{11\} = [11], \\ \{3\} &= [3] + [1], \{21\} = [21] + [1], \{111\} = [111], \\ \{4\} &= [4] + [2] + [0], \{31\} = [31] + [2] + [11], \\ \{22\} &= [22] + [2] + [0], \{211\} = [211] + [11], \\ \{1111\} &= [1111]. \end{aligned} \quad (13)$$

В частном случае $O(3)$ соотношения (13) принимают следующий вид в стандартных обозначениях этой группы:

$$\begin{aligned} \{0\} &= S, \{1\} = P, \{2\} = D + S, \{11\} = P^*, \{3\} = F + P, \\ \{21\} &= D^* + P, \{111\} = S^*, \{4\} = G + D + S, \\ \{31\} &= F^* + D + P^*, \{22\} = D + S, \{211\} = P^*, \\ \{1111\} &= 0, \end{aligned} \quad (14)$$

где $S = [0]$, $P = [1]$, $C = [1]$, $D = [2]$, $F = [3]$, $G = [4]$, а звездочка обозначает сопряженное представление (см. [14]).

Подставляя (13) для $O'(N)$ и (14) для $O(3)$ в (12), получаем при $\lambda=0, 1, 2, 3, 4$

$$\begin{aligned}
[0] &= [0]'S, [1]'P, \\
[2] &= ([2]' + [0]') D + [11]'P^* + [2]'S, \\
[3] &= ([3]' + [1]') F + ([21]' + [1]') D^* + ([3]' + [21]') P + [111]' S^*, \\
[4] &= ([4]' + [2]' + [0]') G + ([31]' + [2]' + [11]') F^* + ([4]' + [31]' + 2[2]' + \\
&+ [22]' + [11]') D + ([31]' + [211]' + [2]' + [11]') P^* + ([4]' + [22]' + [2]' + [0]') S.
\end{aligned}$$

Для каждого конкретного значения $N \geq 2$ эти выражения могут быть приведены к стандартным обозначениям соответствующей группы $O(N)$ с помощью правил приведения [11, 14].

Систематика уровней и периодическая система. Как следует из (6) и (7), множество возможных значений (n, λ) явным образом не зависит от N : $n=1, 2, \dots, \infty$; $\lambda=0, 1, \dots, n-1$. Однако, как будет

Таблица 1. Отбор термов, допустимых принципом Паули для трехэлектронного атома

λ	L^{∞}	$[\mu]$	$\{\rho\}$	Терм
0	0	0	3	—
1	1	1	3 21	— 2P
2	0	2	21 (1)	2S
			21 (2)	2S
	1*	1*	3	—
			21	${}^2P^*$
			111	${}^4P^*$
			3	—
2	0	3	—	
		2	—	
		21 (1)	2D	
			21 (2)	2D

видно из дальнейшего, не для всех значений (n, λ) существуют темы, допустимые принципом Паули. Систематика уровней по $[\mu]$ и $\{\rho\}$ явным образом зависит от N и λ . В качестве примера в табл. 1 приведены все представления группы $S(N) \times O(3)$, содержащиеся в разложении (9) при $N=3$ и $\lambda=0, 1, 2$. Видно, что для $\lambda=0$ не существует термов с типом симметрии $\{\rho\}$, допустимым принципом Паули. Это означает, что энергетический уровень с главным квантовым числом $n=1$ не заселяется. Для $\lambda=1$ существует единственное, допустимое состояние $1[1]{}^2P$. Таким образом, основному состоянию модельного трехэлектронного атома отвечает уровень с $n=2$ —в соответствии с

результатом [10]. Для $\lambda=2$ допустимы шесть термов: $2[2]{}^2S(1)$, $2[2]{}^2S(2)$, $2[1]{}^*{}^2P^*$, $2[1]{}^*{}^4P^*$, $2[2]{}^2D(1)$, $2[2]{}^2D(2)$. Отметим, что индексы ${}^{2S+1}L$ допустимых термов, приведенные в табл. 1, совпадают с обозначениями соответствующих термов в [10].

В табл. 2 дана полная классификация допустимых термов для значений λ от 0 до 4 и N от 3 до 6 согласно формуле (11). Число, стоящее внизу справа от терма, равно кратности повторения данного терма. Из таблицы следует, что количество незанятых уровней с различными значениями n растет с увеличением N .

Анализируя термы основных состояний, т. е. состояний, относящихся к уровню с наименьшим значением энергии (7), можно установить своеобразную периодическую систему для атомов с модельным кулоновоподобным потенциалом. Вариант такой системы представлен табл. 3. Для шести исследованных атомов можно выделить пять типов оболочек, соответствующих основному состоянию.

Расчеты для $N > 6$, которые в настоящее время ограничиваются отсутствием необходимых данных о коэффициентах разложения неприводимых представлений при сужении $O(N) \rightarrow S(N)$, могут быть выполнены в дальнейшем. Развитые в настоящей работе представления о модельном атоме с кулоновоподобным потенциалом могут оказаться полезными при рассмотрении состояний в реальных атомах с одновременным возбуждением двух и более электронов [16].

Автор благодарит Н. П. Пенкина и В. Н. Островского за полезное обсуждение работы.

Таблица 2. Классификация допустимых термов для $\lambda=0 \div 4$, $N=3 \div 6$

N	λ	$[\mu]$	Термы	
3	1	1	$2P$	
		1*	$2P^* 4P^*$	
	2	2	$2S_2 2D_2$	
		0*	$4S^*$	
	3	1	$2P 2D^* 2F$	
		2*	$2P_2 4P 2D_2^* 4D^*$	
		3	$2P_2 4P 2F_2 4F$	
	4	1*	$2P^* 4P^* 2D 4D 2F^* 4F^*$	
		2	$2S_2 2P_2^* 2D_4 2F_2^* 2G_2$	
		3*	$2P_2^* 4P_2^* 2D_2 4D_2 2F_2^* 4F_2^*$	
		4	$2S_3 4S 2D_3 4D 2G_3 4G$	
	4	2	11	$3P^*$
			2	$1S 1D$
		3	1*	$3S^* 5S^*$
			21	$1P_2 3P_2 1D_2^* 3D_2^*$
		4	3	$1P 3P 1F 3F$
2*			$1P^* 3P_2^* 5P^*$	
2			$1S 1P^* 1D_2 1F^* 1G$	
11			$3P^* 3D 3F^*$	
5		22	$1S_2 1S 1D_2 3D$	
		31	$1P_2^* 3P_4^* 5P^* 1D_2 3D_4 5D 1F^* 3F_4^* 5F^*$	
		4	$1S_2 3S_2 1D_2 3D_2 1G_2 3G_2$	
		3	0^*	
5	3	21	$4S^*$	
		2	$2P 2D^*$	
	4	21*	$2P_2^* 4P_2^*$	
		22	$2S_2 2D_2$	
		31	$2P_2^* 4P^* 2D_2 4D 2F_2^* 4F^*$	
		4	$2S 2D 2G$	
6	4	211	$3P^*$	
		22	$1S 1D$	

Таблица 3. Вариант периодической системы для атомов с модельным кулоновоподобным потенциалом

Тип оболочек	$N(n, \lambda)$					
	1 (1,0) H	2 (1,0) He	3 (2,1) Li	4 (3,2) Be	5 (4,3) B	6 (5,4) C
1	$2S$					
2		$1S$				
3			$[1] 2P$			
4				$[11] 3P^*$ $[2] 1S$ $[2] 1D$		$[211] 3P^*$ $[22] 1S$ $[22] 1D$
5					$[0] 4S^*$ $[21] 2P$ $[21] 2D^*$	

Summary

Classification of discrete spectrum states of the model N -electron system with $O(3N+1,2)$ — dynamical group symmetry is obtained on the basis of the subgroup chain $O(3N+1,2) \rightarrow O(3N+1) \rightarrow O(3N) \rightarrow O(N) \times O(3) \rightarrow S(N) \times O(3)$.

Литература

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., 1967. 752 с.
2. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. М., 1963. 640 с.
3. Петрашень М. И., Трифонов Е. Д. Применение теории групп в квантовой механике. М., 1967. 308 с.
4. Barut A. O. Completely integrable N -body problems in three dimensions and their relativistic generalization. — Lect. Notes in Phys., 1980, vol. 135, p. 568—574.
5. Аллилуев С. П. К вопросу о связи «случайного» вырождения со «скрытой» симметрией системы. — Журн. exper. и теор. физ., 1957, т. 33, с. 200—203.
6. Малкин И. А., Манько В. И. Симметрия атома водорода. — Письма в Журн. exper. и теор. физ., 1965, т. 2, с. 230—234.
7. Bander M., Itzykson C. Group theory and the hydrogen atom. — Rev. Mod. Phys., 1966, vol. 38, p. 330—345.
8. Fock V. Zur Theorie des Wasserstoffatoms. — Z. Phys., 1935, Bd 98, N 3, S. 145—154.
9. Barut A. O., Kitagawara Y. Completely integrable N -body quantum systems in three dimensions. — J. Phys., 1981, vol. A14, p. 2581—2594.
10. Barut A. O., Kitagawara Y. Completely integrable N -body quantum systems in three dimensions. II. — J. Phys., 1982, vol. A15, p. 117—133.
11. Ваннагас В. Алгебраические методы в теории ядра. Вильнюс, 1971. 378 с.
12. Butler P. H., King R. C. The symmetric group: characters, products and plethysms. — J. Phys., 1981, vol. A14, p. 1176—1183.
13. Dehuai I., Wybourne B. The symmetric group: branching rules, products and plethysms for spin representations. — J. Phys., 1981, vol. A14, p. 327—348.
14. Джадд Б., Вайборн Б. Теория сложных атомных спектров. М., 1973. 296 с.
15. Broudy T. A., Moshinsky M., Renego I. Recursion relations for the Wigner coefficients of unitary groups. — J. Math. Phys., 1965, vol. 6, p. 1540—1546.
16. Никитин С. И., Островский В. Н. Классификация дваждывозбужденных состояний атома гелия и группа Фока атома водорода. — В кн.: Физика молекул. Киев, 1980, вып. 8, с. 3—30.

Статья поступила в редакцию 28 июня 1984 г.