

## АТОМНЫЕ РАСЧЕТЫ ПО ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ С МОДЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Н. Л. Манаков, В. Д. Овсянников и Л. П. Рапопорт

Для расчета высших порядков теории возмущений по взаимодействию атомов с электромагнитным полем предложен метод, основанный на использовании модельного потенциала для описания валентного электрона. Проведены расчеты поляризуемостей, сумм сил осцилляторов  $S$  ( $-3$ ) и гиперполяризуемостей ряда атомов и ионов. Отмечается хорошее согласие полученных результатов с экспериментом и другими работами.

1. Расчеты атомных характеристик, которые определяются вторым и более высокими порядками теории возмущений, сопряжены с трудностями вычисления сумм по промежуточным состояниям. Для этой цели обычно используются вариационные методы или методы, основанные на интегрировании неоднородных дифференциальных уравнений. При этом расчеты оказываются весьма трудоемкими ввиду отсутствия удобных аналитических выражений для волновых функций.

В ряде задач можно использовать полуэмпирический метод, основанный на функции Грина оптического электрона в методе квантового дефекта (МКД) [1]. Одноэлектронные волновые функции валентного электрона могут быть получены также по теории псевдопотенциала [2]. Ввиду того что точное выражение для псевдопотенциала невозможно получить в аналитическом виде, был предложен ряд аналитических потенциалов, моделирующих псевдопотенциал. Наиболее известными являются модельные потенциалы (МП) Хеллмана и Абаренкова—Хейне [3]. Однако уравнение Шредингера с ними не решается в аналитическом виде.

В работе [4] предложено в качестве МП выбирать потенциал вида <sup>1</sup>

$$V_F(r) = -\frac{Z}{r} + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{B_l \hat{P}_l}{r^2}, \quad (1)$$

где  $Z$  — заряд атомного остатка,  $B_l$  — постоянная, зависящая от орбитального момента  $l$ ,  $\hat{P}_l$  — оператор проектирования на подпространство сферических функций с моментом  $l$ .  $B_l$  определяется по экспериментальному значению энергии нижнего уровня с данным  $l$ . В работе [5] произведен расчет статических поляризуемостей ряда атомов путем интегрирования неоднородного уравнения Шредингера с потенциалом (1).

В данной работе мы развиваем метод, использующий  $V_F(r)$  для аналитического расчета характеристик атомов, определяемых высшими порядками теории возмущений. В отличие от [4] константы  $B_l$  считаются зависящими от энергии, так что спектр  $V_F$  в точности совпадает с экспериментально наблюдаемым спектром атома. Это приводит к некоторой нелокальности потенциала  $V_F$ , характерной для псевдопотенциала. Для учета спин-орбитального взаимодействия параметр  $B_l$  следует считать зависящим от полного  $J$ , орбитального  $l$  и спинового  $S$  момента атома, а  $\hat{P}_l$  — оператором проектирования на состояние  $|JLS\rangle$ .

<sup>1</sup> В дальнейшем используется атомная система единиц.

В разд. 2 дано построение радиальной функции Грина для потенциала  $V_F(\mathbf{r})$ , которая используется для вычисления сумм по состояниям. В разд. 3 и 4 приведены результаты расчетов поляризуемостей, сумм сил осцилляторов  $S(-3)$  и гиперполяризуемостей для основных и возбужденных состояний ряда атомов и ионов.

2. Радиальная часть волновой функции  $\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(r)$  с потенциалом  $V_F$  удовлетворяет уравнению

$$\left\{ \frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{z}{r} - \frac{\lambda_l(\lambda_l + 1)}{2r^2} + E_{nl} \right\} R_{nl}(r) = 0. \quad (2)$$

Параметр  $\lambda_l$  связан с  $B_l$  соотношением

$$2B_l = \lambda_l(\lambda_l + 1) - l(l + 1).$$

Используя стандартные преобразования, функцию Грина для оператора в левой части (2) можно представить в виде

$$g_l(E; r, r') = \frac{Z\nu}{rr'} \frac{\Gamma(1 + \lambda_l - \nu)}{\Gamma(2\lambda_l + 2)} M_{\nu, \lambda_l + \frac{1}{2}} \left( \frac{2Zr_{<}}{\nu} \right) W_{\nu, \lambda_l + \frac{1}{2}} \left( \frac{2Zr_{>}}{\nu} \right),$$

где  $\nu = Z/\sqrt{-2E}$ ,  $r_{>}(r_{<}) = (1/2)(r + r' \pm |r - r'|)$ ,  $M$  и  $W$  — функции Уиттекера.

Более удобно записать  $g_l$  в виде, симметричном относительно  $r$  и  $r'$ . Для этого можно, например, воспользоваться методом, предложенным в работе [6].

$$g_l(E; r, r') = \frac{\nu^3}{Z^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{F_{kl} \left( \frac{2Zr}{\nu} \right) F_{kl} \left( \frac{2Zr'}{\nu} \right)}{1 + k + \lambda_l - \nu}, \quad (3)$$

где

$$F_{kl}(x) = \frac{2Z}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{Zk!}{\Gamma(2 + k + 2\lambda_l)}} x^{\lambda_l} e^{-x^2/2} L_k^{2\lambda_l+1}(x),$$

$L_k^\alpha$  — обобщенный полином Лагерра. Энергетический спектр потенциала  $V_F$  определяется полюсами  $g_l$ :  $n_r + \lambda_l + 1 - \nu_{nl} = 0$ ;  $n_r = 0, 1, 2, \dots$  — радиальное квантовое число. Отсюда для энергии уровня с квантовыми числами  $nl$  имеем

$$E_{nl} = -\frac{Z^2}{2(n_r + \lambda_l + 1)^2}. \quad (4)$$

Главное квантовое число  $n = n_r + l + 1 + p_l$ , где  $p_l$  — число заполненных  $l$ -оболочек атомного остатка. Формула (4) используется для определения параметра  $\lambda_l$  по экспериментально известным энергиям  $E_{nl}$ . Как уже отмечалось в разд. 1, мы считаем  $\lambda_l$  зависящим от  $E$ , что приводит, вообще говоря, к нелокальности  $V_F(\mathbf{r})$ , однако в большинстве случаев эта нелокальность оказывается слабой, так что производной  $\partial\lambda_l/\partial\nu$  можно пренебречь по сравнению с единицей. Для значений  $E \neq E_{nl}$  функция  $\lambda_l(E)$  определяется интерполированием или экстраполированием, подобно тому как это делается для квантового дефекта  $\mu_l(E)$  в МКД [1]. Заметим, что  $\lambda_l$  связана с квантовым дефектом соотношением  $\mu_l = -p_l + l - \lambda_l$ , что указывает на некоторую аналогию метода МП с МКД.

Вычеты функции Грина (3) в полюсах  $E = E_{nl}$  дают произведение радиальных волновых функций

$$R_{nl}(r) = F_{n_r l} \left( \frac{2Zr}{\nu_{nl}} \right). \quad (5)$$

Функции  $R_{nl}(r)$  нормированы на единицу. Согласно общей теории псевдопотенциала [2], псевдоволновые функции валентного электрона, которым соответствуют модельные функции (5), должны быть нормированы на величину  $1 + \sum_c |\alpha_c|^2$ , где  $\alpha_c$  — интеграл перекрытия псевдоволновой

функции с функцией  $s$ -го электрона остова. Отсюда следует, что функции (5) в некоторых случаях могут оказаться недостаточно точными для нижних  $S$ -состояний, где интегралы перекрытия  $\alpha_c$  максимальны.

В дальнейшем нам понадобится выражение для редуцированной функции Грина  $g_l^{(n)}(r, r')$ , которая определяется соотношением

$$g_l^{(n)}(r, r') = \lim_{E \rightarrow E_{nl}} \left\{ g_l(E; r, r') - \frac{R_{nl}(r) R_{nl}(r')}{E_{nl} - E} \right\} = \\ = \frac{\nu_{nl}^3}{Z^2} \sum_{k \neq n_r}^{\infty} \frac{F_{kl}(x_n) F_{kl}(x'_n)}{k - n_r} + \frac{5}{2} \frac{\nu_{nl}^2}{Z^2} R_{nl}(r) R_{nl}(r') + \\ + \frac{2\nu_{nl}}{Z} \left[ r \frac{dF_{n_r l}(x_n)}{dx_n} R_{nl}(r') + r' \frac{dF_{n_r l}(x'_n)}{dx'_n} R_{nl}(r) \right], \quad (6)$$

где  $x_n = 2Zr/\nu_{nl}$ .

3. В одноэлектронном приближении формула для  $2L$ -польной поляризуемости  $nl$ -состояния атома имеет вид

$$\alpha_{nl}^L = \frac{2N}{2L+1} \sum_{l'} (C_{l0l0}^{l'})^2 T_{l'}^L,$$

где  $N$  — число валентных электронов,  $C$  — коэффициент Клебша—Гордана,

$$T_{l'}^L = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_{nl}(r) r^L g_{l'}(E_{nl}; r, r') r'^L R_{nl}(r') (rr')^2 dr dr'$$

радиальный составной матричный элемент, который легко вычисляется, используя (3) и (5),

$$T_{l'}^L = \frac{\nu_{nl}^3}{16Z^4} \frac{[\Gamma(a_{l'})]^2 (C_l)_{n_r}}{\Gamma(C_l) \Gamma(C_{l'}) b_{l'} n_r!} \sum_{m, k=0}^{n_r} \frac{(-n_r)_m (-n_r)_k (a_{l'})_m (a_{l'})_k}{(C_l)_m (C_l)_k m! k!} \times \\ \times {}_3F_2(b_{l'}, C_{l'} - a_{l'} - m, C_{l'} - a_{l'} - k; C_{l'}, b_{l'} + 1; 1), \quad (7)$$

где  $(\alpha)_p = \Gamma(p + \alpha)/\Gamma(\alpha)$ ,  $a_{l'} = 3 + L + \lambda_l + \lambda_{l'}$ ,  $b_{l'} = 1 + \lambda_{l'}$ ,  $\nu_{nl} = 2 + 2\lambda_l$ ,  ${}_3F_2$  — гипергеометрическая функция Гаусса.

Мы вычислили также сумму сил осцилляторов отрицательного порядка

$$S(-3) = N \sum_n \frac{|\langle 0 | z | n \rangle|^2}{(E_n - E_0)^2},$$

которая, в частности, определяет главный член неадиабатической поправки к дальнедействующему электрон-атомному взаимодействию [7]. Используя (3), выражение для  $S$  можно представить в виде, аналогичном (7).

Как отмечалось в разд. 2, основные  $s$ -состояния атомов, имеющих заполненные оболочки остова, недостаточно точно описываются функциями (5). Поэтому в качестве  $R_{nl}$  в этих случаях следует выбирать более точные выражения, например аналитические аппроксимации хартри-фоковских функций. Проведенные расчеты показывают, что достаточно хорошими для этих состояний являются также и функции МКД [8], с которыми мы и проводили вычисления для основных состояний. При этом выражение (7) существенно не изменяется.

Результаты расчетов  $\alpha^1$ ,  $\alpha^2$  и  $S(-3)$  для основных и возбужденных состояний ряда атомов и ионов с одним и двумя электронами вне заполненных оболочек представлены в табл. 1. Для сравнения приведены известные нам наиболее точные теоретические и экспериментальные значения, полученные другими авторами.  $\alpha^1$  и  $\alpha^2$  для Li, Be<sup>+</sup>, V<sup>++</sup> взяты из работы [9], а для остальных атомов из работы [5].

Таблица 1

Атом	$\alpha^1, \text{Å}^3$		$\alpha^2, \text{Å}^5$		$S(-3), \text{Å}^4$	
	данная работа	другие работы	данная работа	другие работы	данная работа	работа [7]
He $1^1S$	0.190	0.205	0.0874	—	0.0514	0.0554
He $2^1S$	118.9	118.8	292.0	—	1350	1380
He $2^3S$	47.6	46.8	110.7	—	292	287
Li+ $1^1S$	0.0258	0.0285	0.00417	—	0.00252	0.00277
Li+ $2^1S$	13.3	14.6	6.51	—	65.2	78.2
Li+ $2^3S$	7.04	6.95	3.59	—	21.3	21.3
Be+ $1^1S$	0.0078	0.00765	$5.82 \cdot 10^{-4}$	—	$4.14 \cdot 10^{-4}$	—
Li $2^2S$	24.3	25.2	58.3	61.8	91.0	92.5
Be+ $2^2S$	3.66	3.71	2.21	2.29	6.39	—
B++ $2^2S$	1.18	1.18	0.292	0.300	1.37	—
Be $2^1S$	5.96	6.75	6.92	—	7.92	—
B+ $2^1S$	1.85	1.68	0.823	—	1.45	—
Na $3^2S$	22.4	$24.4 \pm 1.7$	75.0	74.8	71.8	86.2
Mg $3^1S$	10.5	$11.1 \pm 0.5$	22.6	—	16.8	—
K $4^2S$	43.3	$45.2 \pm 3.2$	195.2	211.5	193	188
Rb $5^2S$	48.6	$48.7 \pm 3.4$	252.0	261.4	220	212
Cs $6^2S$	60.0	$63.3 \pm 4.6$	425.1	440.8	303	298
Hg $6^1S$	3.69	—	4.50	—	3.82	—

Квадратичный эффект Штарка возбужденных состояний с учетом тонкой структуры характеризуется скалярной  $\alpha_0$  и тензорной  $\alpha_2$  дипольными поляризуемостями [10]. Для  $P_{3/2}$ -состояний щелочей в наших обозначениях эти величины имеют вид

$$\alpha_0 = \frac{2}{45} \left[ 9T_{2\frac{5}{2}}^1 + T_{2\frac{3}{2}}^1 + 5T_{0\frac{1}{2}}^1 \right],$$

$$\alpha_2 = -\frac{2}{225} \left[ 9T_{2\frac{5}{2}}^1 - 4T_{2\frac{3}{2}}^1 + 25T_{0\frac{1}{2}}^1 \right].$$

Учет тонкой структуры приводит к зависимости параметра МП от полного момента, поэтому величины  $T_{LJ}^1$  имеют индекс  $J$ , соответствующий полному моменту промежуточного состояния. Как видно из табл. 2, рассчитанные значения  $\alpha_0$  и  $\alpha_2$  близки к экспериментальным значениям и наиболее поздним теоретическим расчетам.

Таблица 2

Атом	$\alpha_0, \text{Мгц}/(\text{кв}/\text{см})^2$				$\alpha_2, \text{Мгц}/(\text{кв}/\text{см})^2$			
	данная работа	МКД [11]	МКД [12]	эксперимент [11]	данная работа	МКД [11]	МКД [12]	эксперимент [11]
Li $2P$	0.0384	0.04	0.0286	—	-0.0056	-0.010	0.002	—
Li $3P$	7.09	6.86	—	—	-0.618	-0.377	—	—
Na $3P$	0.0865	0.084	0.0877	0.089	-0.0249	-0.021	-0.020	-0.017
Na $4P$	-1.19	-1.09	—	—	-0.0846	-0.042	—	—
K $4P$	0.127	0.158	0.168	$0.156 \pm 0.03$	-0.026	-0.024	-0.024	$-0.035 \pm 0.006$
K $5P$	1.38	1.83	—	1.95	-0.268	-0.260	—	$-0.263 \pm 0.04$
Rb $5P$	0.182	0.224	0.251	$0.213 \pm 0.03$	-0.037	-0.037	-0.039	$-0.040 \pm 0.006$
Rb $6P$	2.84	3.38	—	2.73	-0.502	-0.507	—	$-0.521 \pm 0.021$
Cs $6P$	0.455	0.427	0.432	$0.398 \pm 0.06$	-0.065	-0.059	-0.064	$-0.065 \pm 0.01$
Cs $7P$	9.95	9.27	—	—	-1.22	-1.072	—	$-1.077 \pm 0.043$

Кроме того, мы рассчитали  $\alpha_2$  для  $6^3P_1$ -состояния ртути. Экспериментальное  $\alpha_2 = (1.57 - 0.06) \text{ кгц}/(\text{кв}/\text{см})^2$  и теоретическое  $\alpha_2 = 0.92 \text{ кгц}/(\text{кв}/\text{см})^2$  значения, полученные в [10], существенно различаются. Наш резуль-

тат  $\alpha_2 = 1.59$  хорошо согласуется с экспериментом [10], а также с более точными измерениями [13]:  $\alpha_2 = 1.578 \pm 0.016$ .

4. Статическую дипольную гиперполяризуемость, определяющую поправку четвертого порядка к энергии атома в постоянном электрическом поле, для  $s$ -состояния можно представить в виде [14]

$$\gamma = 24N \left\{ \frac{4}{45} U_2 + \frac{1}{9} U_0 - \frac{1}{2N^2} \alpha^2 S (-3) \right\}.$$

Здесь  $U_l$  — радиальный составной матричный элемент четвертого порядка, соответствующий моменту  $l$  во втором промежуточном состоянии. Явное выражение для  $U$  содержит ряд от гипергеометрических функций и ввиду громоздкости здесь не приводится.

Таблица 3

Атом	Данная работа	$UHF$ [14]	$CHF$ [15]	Разложение по $Z$ [16]
He $1^1S$	46.8	51.6	36.2	28.5
He $2^1S$	$-1.53 \cdot 10^8$	—	—	$-1.33 \cdot 10^8$
He $2^3S$	$-4.71 \cdot 10^6$	—	—	$-1.63 \cdot 10^6$
Li <sup>+</sup> $1^1S$	0.258	0.285	0.228	0.209
Li <sup>+</sup> $2^1S$	$-8.61 \cdot 10^5$	—	—	$-4.35 \cdot 10^5$
Li <sup>+</sup> $2^3S$	$-1.05 \cdot 10^5$	—	—	$-0.304 \cdot 10^5$
Be <sup>++</sup> $1^1S$	$9.64 \cdot 10^{-3}$	$10.19 \cdot 10^{-3}$	$8.29 \cdot 10^{-3}$	$7.83 \cdot 10^{-3}$
Li $2^2S$	$3.04 \cdot 10^5$	$7.46 \cdot 10^5$	—	$-5.44 \cdot 10^5$
Be <sup>+</sup> $2^3S$	$-0.955 \cdot 10^4$	$1.76 \cdot 10^3$	—	$-1.23 \cdot 10^4$
B <sup>++</sup> $2^2S$	$-1.02 \cdot 10^3$	36.8	—	$-1.06 \cdot 10^3$
Be $2^1S$	$3.83 \cdot 10^4$	$7.71 \cdot 10^4$	$3.68 \cdot 10^4$	$-0.896 \cdot 10^4$
B <sup>+</sup> $2^1S$	$-2.06 \cdot 10^2$	$7.54 \cdot 10^2$	—	$-6.49 \cdot 10^2$
Na $3^2S$	$1.03 \cdot 10^6$	$1.01 \cdot 10^6$	—	—
Mg $3^1S$	$1.70 \cdot 10^5$	$2.19 \cdot 10^5$	—	—
K $4^2S$	$3.38 \cdot 10^6$	$3.10 \cdot 10^6$	—	—
Rb $5^2S$	$5.38 \cdot 10^6$	—	—	—
Cs $6^2S$	$9.19 \cdot 10^6$	—	—	—
Hg $6^1S$	$1.85 \cdot 10^4$	—	—	—

Результаты расчетов приведены в табл. 3. Экспериментальное значение  $\gamma$  для основного состояния He [15]:  $\gamma = 52.8 \pm 4.0$ , а для Rb можно указать верхнюю границу  $\gamma < 27.8 \times 10^6$ , как это следует из экспериментов по генерации 3-й оптической гармоники. Как видно из табл. 3, теоретические значения  $\gamma$ , полученные различными методами, в большинстве случаев существенно различаются, что связано со сложностью расчетов матричных элементов 4-го порядка. Наши результаты преимущественно лежат между значениями, полученными хартри-фоковскими методами  $UHF$  [14] и  $CHF$  [15].

Полученные выше результаты показывают, что модельный потенциал  $V_F(r)$  хорошо описывает статические характеристики атомов. Предложенный метод может быть использован также при рассмотрении динамических переходов в дискретном спектре и для переходов в непрерывный спектр.

#### Литература

- [1] Б. А. Зон, Н. Л. Мананов, Л. П. Рапопорт. ДАН СССР, 188, 560, 1969; ЖЭТФ, 60, 124, 1971.
- [2] B. J. Austin, V. Heine, L. J. Sham. Phys. Rev., 127, 276, 1962.
- [3] H. Hellmann. J. Chem. Phys., 3, 61, 1935; I. V. Abarenkov, I. M. Antonova. Phys. Stat. Sol., 20, 643, 1967; I. V. Abarenkov, V. Heine. Phil. Mag., 12, 529, 1965.
- [4] G. Simons. J. Chem. Phys., 55, 756, 1971.
- [5] S. A. Adelman, A. Szabo. Phys. Rev. Lett., 28, 4427, 1972.
- [6] Н. Л. Мананов, Л. П. Рапопорт. Опт. и спектр., 33, 998, 1972.

- [7] A. Dalgarno, G. W. F. Drake, G. A. Victor. Phys. Rev., 176, 194, 1968.
- [8] D. R. Bates, A. Damgaard. Phil. Trans., A242, 101, 1949.
- [9] R. K. Moitra, P. K. Mukherjee. Int. J. Quant. Chem. 6, 211, 1972.
- [10] A. Khadjavi, A. Lurio, W. Harper. Phys. Rev., 167, 128, 1968.
- [11] R. W. Schmieder, A. Lurio, W. Harper. Phys. Rev., A3, 1209, 1971.
- [12] А. Ф. Шестаков, С. В. Христенко, С. И. Ветчинкин. Опт. и спектр., 33, 413, 1972.
- [13] R. D. Kaul, W. S. Latshaw. J. Opt. Soc. Am., 62, 615, 1972.
- [14] P. W. Langhoff, J. D. Lyons, R. P. Hurst. Phys. Rev., 148, 18, 1966.
- [15] A. K. Bhattacharya, S. Sengupta, A. Mukherji. Int. J. Quant. Chem., 6, 337, 1972; R. E. Sitter, Jr., R. P. Hurst. Phys. Rev., A5, 5, 1972.
- [16] G. W. F. Drake, M. Gohen. J. Chem. Phys., 48, 1168, 1968.

Поступило в Редакцию 23 марта 1973 г.

---