

0-62

УДК 539.184

## РАСЧЕТ ХАРТРИ-ФОКОВСКОЙ И КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ДЕСЯТИЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЫ

А. Н. Иванова, Н. В. Рабинькина и У. И. Сафронова

Проведен расчет энергии возбужденных состояний десятиэлектронной системы. Для расчета использована полевая форма теории возмущений. Для хартри-фоксовской и корреляционной энергий получено разложение в ряд по  $1/Z$  для всех термов конфигураций  $1s^2 2s^2 2p^5 3l$ ,  $1s^2 2s 2p^6 3l$ .

В работе [1] получено разложение по  $1/Z$  для энергий термов возбужденных состояний десятиэлектронной системы. Сравнение с экспериментальными данными [2-7] показало, что уже два члена ряда теории возмущений по  $1/Z$  ( $E_2 = E_0 Z^2 + \Delta E_1 Z + \Delta E_2$ ) дают цифры, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментальными. Сравнение с экспериментальными данными в [1] было проведено при  $Z=16, 17, 21, 24$ . В этом случае неучтенные члены третьего, четвертого и т. д. порядков для нерелятивистской части энергии, по-видимому, не играют значительной роли, но при этом уже довольно велика роль релятивистских поправок. В работе [8] проведена оценка роли релятивистских поправок. Чтобы оценить влияние высших порядков по  $1/Z$ , для хартри-фоксовской части энергии в настоящей работе будет проведено сравнение точного расчета  $E^{HF}$  и  $E_2^{HF}$ .

$$(E_2^{HF} = E_0 Z^2 + \Delta E_1^{HF} Z + \Delta E_2^{HF}) \text{ при } Z=10 \text{ и } Z=30.$$

Для корреляционной части энергии будет получено разложение по обратным степеням  $Z$  ( $E_{\text{corr}} = \Delta E_1^{\text{corr}} Z + \Delta E_2^{\text{corr}}$ ).

В случае хартри-фоксовской части энергии имеем

$$E^{HF} = E_0 Z^2 + \Delta E^{HF} Z + \Delta E_2^{HF} + \frac{1}{Z} \Delta E_3^{HF} + \dots \quad (1)$$

где  $E_0 Z^2$  — энергия системы невзаимодействующих электронов,  $\Delta E_n^{HF}$  — поправки  $n$  порядка от учета электростатического взаимодействия электронов.

В таблице приведены численные результаты  $\Delta E_1^{HF}$ ,  $\Delta E_2^{HF}$  для термов конфигураций  $1s^2 2s^2 2p^5 3l$  и  $1s^2 2s 2p^6 3l$ . Следует заметить, что в таблице приведены значения  $E^{HF}$ , отсчитанные от основного состояния  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Как видно из таблицы, численные величины  $\Delta E_2^{HF}$  довольно значительно изменяются как при переходе от одной конфигурации к другой, так и от термина к терму.

В последние годы все чаще при расчетах используют несколько упрощенный вариант уравнения Хартри—Фока. При решении уравнений не производится учет членов, зависящих от термов [9]. В таком случае нужно решить только одно уравнение для всех термов одной конфигурации. Зависимость от термина проявляется лишь при вычислении энергии. Такая модификация при расчете  $E^{HF}$  скажется, конечно, и на численных значениях  $\Delta E_2^{HF}$ . Так, например, для термина  $^3S$  конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^5 3p$

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
Д. С. ...

Численные значения для  $\Delta E_1^{HF}$ ,  $\Delta E_2^{HF}$ ,  $\Delta E_1^{corr}$ ,  $\Delta E_2^{corr}$ ,  
отсчитанные от основного состояния  $1s^2 2s^2 2p^6 1S$

$$E_2^{HF} = \frac{5}{72} Z^2 + \Delta E_1^{HF} Z + \Delta E_2^{HF}, \quad E_2^{corr} = \Delta E_1^{corr} Z + \Delta E_2^{corr}$$

Конфигурация	Терм.	$\Delta E_1^{HF}$	$\Delta E_2^{HF}$	$\Delta E_1^{corr}$	$\Delta E_2^{corr}$
$1s^2 2s^2 2p^5 3s$	$1P$	-0.85190	2.1169	-0.00078	0.0180
	$3P$	-0.85818	2.1725	-0.00051	0.0118
$1s^2 2s^2 2p^5 3p$	$1S$	-0.74192	1.1083	-0.00052	0.0335
	$3S$	-0.80137	1.6880	-0.00272	0.0878
	$1P$	-0.78583	1.5665	—	0.0018
	$3P$	-0.78583	1.5665	—	0.0082
	$1D$	-0.78662	1.5727	-0.00024	0.0143
	$3D$	-0.79205	1.6168	-0.00026	0.0387
$1s^2 2s^2 2p^5 3d$	$1P$	-0.66133	0.4218	0.00007	0.0071
	$3P$	-0.71116	1.0508	-0.00096	0.0513
	$1D$	-0.69631	0.9156	—	0.0327
	$3D$	-0.69631	0.9156	—	0.0356
	$1F$	-0.69785	0.9132	—	0.0202
	$3F$	-0.70586	1.0084	—	0.0372
$1s^2 2s 2p^6 3s$	$1S$	-0.63705	1.1074	0.00052	-0.0828
	$3S$	-0.65200	1.2002	0.00272	-0.0390
$1s^2 2s 2p^6 3p$	$1P$	-0.57792	0.5792	0.00070	-0.0499
	$3P$	-0.58355	0.6376	0.00148	-0.0465
$1s^2 2s 2p^6 3d$	$1D$	-0.48284	-0.1714	0.00024	-0.0523
	$3D$	-0.49745	0.0046	0.00026	-0.0407

это отличие будет составлять 0.007033. Результаты для других термов приведены в [8], причем в [8] подробно рассмотрен вопрос и о влиянии недиагонального множителя на численные значения  $\Delta E_2^{HF}$ .

Остановимся теперь на влиянии неучтенных членов третьего и более высоких порядков по  $1/Z$  в формуле (1). Используя результаты таблицы, можно рассчитать  $E_2^{HF}$  для любого иона. Сравнивая точное значение  $E^{HF}$  с  $E_2^{HF}$  для различных значений  $Z$ , мы можем оценить величину  $E^{HF} - E_2^{HF}$ , т. е.  $(\Delta E_3^{HF}/Z) + (\Delta E_4^{HF}/Z^2) + \dots$ . Численные значения  $E^{HF}$  были получены нами для  $Z=10$  и  $Z=30$ . При сопоставлении  $E^{HF}$  и  $E_2^{HF}$  оказалось, что даже для  $Z=10$ , т. е. для нейтрального атома, различие не очень существенное. Для  $Z=30$  различаются лишь третьи, четвертые цифры. Следует заметить, что точность хартри-фоковского расчета не превышает пяти, шести значащих цифр. Таким образом, для разности термов, по-видимому, правильными будут две, три первые цифры. В связи с этим нет возможности оценить хотя бы первый неучтенный в (1) член  $\Delta E_3^{HF}/Z$ .

Как известно, для корреляционной энергии  $E^{corr} = E - E^{HF}$  имеем [10]

$$E^{corr} = \Delta E_1^{corr} Z + \Delta E_2^{corr} + \frac{1}{Z} \Delta E_3^{corr} + \dots \quad (2)$$

Ряд по  $1/Z$  для полной (нерелятивистской) энергии получен в [1]. Численные значения для  $\Delta E_1^{HF}$ ,  $\Delta E_2^{HF}$  приведены в таблице. Разность этих двух рядов и дает нам  $E^{corr}$ . Окончательные результаты приведены в последних двух столбцах таблицы.<sup>1</sup> Интересно отметить, что  $\Delta E_2^{corr}$  для всех термов конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^5 3l$  больше нуля, а для всех термов конфигураций  $1s^2 2s 2p^6 3l$  меньше нуля. Этот факт можно объяснить следующим обстоятельством. Численное значение для  $\Delta E_2^{corr}$  складывается из вкладов от одночастичных членов и двухчастичных. Для термов кон-

<sup>1</sup>  $\Delta E_1^{corr}$  отличны от нуля из-за учета наложения конфигураций, что не учитывалось при расчете  $E_2^{HF}$ .

конфигураций  $1s^2 2s^2 2p^5 3l$  вклад от одночастичных членов является суммой вкладов от  $\Delta E_2^{\text{corr}}$  для конфигураций  $1s^2 2s^2 2p^5$  ( $\Delta E_2^{\text{corr}} = 0.0584$ ) и  $1s^2 2s^2 2p^6 3l$  (при  $l=0, 1, 2$ ,  $\Delta E_2^{\text{corr}} = -0.0286, -0.0288, -0.0242$ ),<sup>2</sup> что является положительной величиной. Для термов конфигураций  $1s^2 2s 2p^6 3l$  сумма одночастичных энергий от конфигураций  $1s^2 2s 2p^6$  ( $\Delta E_2^{\text{corr}} = -0.0169$ ) и  $1s^2 2s^2 2p^6 3l$  отрицательна. Вклады от двухчастичных членов не изменяют это положение, хотя  $\Delta E_2^{\text{corr}}$  довольно значительно меняется от термина к терму.

### Литература

- [1] У. И. Сафронова, Э. А. Лежава. Опт. и спектр., 32, 233, 1972.
- [2] U. Feldman, L. Cohen. Astr. J., 149, 265, 1967.
- [3] U. Feldman, L. Cohen, M. Schwartz. Astr. J., 148, 585, 1967.
- [4] B. C. Fawcett. Proc. Phys. Soc., 86, 1087, 1965.
- [5] F. Tegen. Zs. f. Phys., 111, 314, 1939.
- [6] B. Eulen, F. Tegen. Zs. f. Phys., 101, 206, 1936.
- [7] C. E. Moore. Atomic Energy Levels, Circ. of NBS № 467, Washington, 1949.
- [8] А. Н. Иванова, Н. В. Рабинькина, У. И. Сафронова. Препринт № 14 Инст. спектроскопии АН СССР, 1973.
- [9] Д. В. Грабаускас, Я. И. Визбарайте, А. П. Юцис. Лит. физ. сб. 7, 1, 1967; Я. И. Визбарайте, Д. В. Грабаускас, А. И. Иванова, Р. И. Каразия, Н. В. Рабинькина, У. И. Сафронова, А. П. Юцис. Опт. и спектр., 26, 337, 1969.
- [10] У. И. Сафронова, А. И. Иванова. Опт. и спектр., 27, 193, 1969.

Поступило в Редакцию 5 апреля 1973 г.