

откуда следует после вычисления интегралов, что

$$\xi = \frac{1}{2\sqrt{ab}} \ln \frac{(2\sqrt{\frac{b}{a}} + \delta_3)(2\sqrt{\frac{b}{a}} + \delta)}{\delta\delta_3}. \quad (13)$$

Предположим, что $\delta = \delta_3 = 2 \cdot 10^{-1} \sqrt{b/a} \ll 1$. Тогда время окончания переходного процесса

$$\xi = \frac{\ln \sqrt{10}}{\delta_3}. \quad (14)$$

3. Обсудим полученные результаты. С помощью асимптотической процедуры решения уравнения (2), эквивалентного модельному уравнению (1), показано, что при малых скоростях прохождения СЗЗ ($\lambda \ll 1$) разностная фаза $\varphi(\tau)$ в пределах СЗЗ ($0 \leq \tau < 1$) участвует в двух движениях. «Медленное» движение $\xi_0(\tau)$ является динамическим аналогом устойчивого состояния равновесия. В процессе этого движения фаза «протаскивается» внешним воздействием $F(t)$ через СЗЗ. Движение в «быстром» времени ξ , $\varphi_0(\xi)$, может быть истолковано как переходной процесс от произвольного начального условия φ_0 к «установившемуся» квазистатическому равновесию $\xi_0(\tau)$. Кривые $\varphi(\tau)$, полученные наложением этих двух движений, приведены на рис. 2. Подчеркнем, что разбиение общего движения на «вынужденное» и «переходной процесс» удалось провести с помощью асимптотического метода для существенно нелинейной динамической системы (1), не подвергая ее предварительно линеаризации. Такое разбиение, в свою очередь, позволяет наглядно представить характер изменения фазы.

Используя (14), можно найти время $\bar{\tau}$ окончания переходного процесса

$$\bar{\tau} = \lambda \frac{\ln \sqrt{10}}{\delta_3}.$$

Поскольку в пределах СЗЗ $\tau \in (0, 1)$, то условно будем считать, что фаза успевает переходить в квазистатическое равновесие, если $\bar{\tau} < 1/2$. Это возможно только для

$$\lambda \leq \lambda_{кр.} = 0.5 \frac{\delta_3}{\ln \sqrt{10}}.$$

Обычно принимают $\delta_3 \approx 10^{-2}$.

Литература

- [1] С. Г. Зейгер, Ю. Л. Климонтович, П. С. Ланда, Е. Г. Ларинцев, Э. Е. Фрадкин. Волновые и флуктуационные процессы в лазерах. Изд. «Наука», М., 1974.
- [2] В. Н. Курятов, П. С. Ланда, Е. Г. Ларинцев. Изв. вузов, радиофизика, 11, 1839, 1968.
- [3] Н. Н. Розанов, Г. Т. Винокуров, О. Б. Данилов. Опт. и спектр., 25, 449, 1968.

Поступило в Редакцию 21 января 1975 г.

УДК 539.184.01

ОБ ИЗУЧЕНИИ АТОМОВ ВТОРОГО ПЕРИОДА С К ВАКАНСИЕЙ

З. И. Куляускис и А. В. Куляускене

1. Волновые функции атомов с вакансиями во внутренних оболочках применяются для изучения рентгеновских спектров поглощения и эмиссии. Часто используются волновые функции невозмущенного атома, но это дает грубое приближение [1], поэтому волновые функции определяют с учетом вакансии [2-3]. Используемое приближение не является корректным, так как получаем неортонормированный набор волновых функций отдельных состояний изучаемого атома.

Атом в состоянии $1s2s^22p^NLS$ имеет состояние той же симметрии с более низкой энергией $1s^2ns2p^NLS$. Волновая функция возбужденного состояния должна быть ортогональна волновой функции нижележащего состояния. Применять вариационный принцип для определения волновой функции возможно лишь при выполнении этого требования квантовой механики. По этой причине не спасает положения совместная оптимизация волновых функций вакантно-возбужденного и основного состояний, предлагаемая авторами работы [4].

Выход из положения указывает идея, высказанная Фоком в его знаменитой работе по теории самосогласованного поля [6], о необходимости использовать в подобных случаях неортогональные радиальные орбитали. Другая возможность заключается в использовании многоконфигурационной задачи, как предлагали Шульц и Левдин [7], так как собственные векторы диагонализированной матрицы ортонормированы.

Нами использованы неортогональные радиальные орбитали, как предложено в [6], для изучения атомов O, F⁺ и Ne²⁺ в конфигурации 1s2s²2p⁵.

2. Ортогональность волновых функций обеспечим требованием равенства нулю интеграла их перекрывания

$$K = \langle 1s_1^2 n s_1 2p_1^N L S | 1s 2s^2 2p^N L S \rangle = 0. \quad (1)$$

Выражение для (1) через одноэлектронные радиальные орбитали найдем, используя математический аппарат неортогональных радиальных орбиталей [8],

$$K = (2p_1 | 2p)^N \{ (1s_1 | 2s)^2 (n s_1 | 1s) - (1s_1 | 1s) (1s_1 | 2s) (n s_1 | 2s) \}. \quad (2)$$

Обеспечить ортогональность волновых функций наиболее удобно требованием

$$(1s_1 | 2s) = \int_0^{\infty} P(1s_1 | r) P(2s | r) dr = 0, \quad (3)$$

что исключает возможность равенства нулю интеграла (1s|2s) [6].

Выражение для нерелятивистской энергии в случае неортогональных орбиталей, согласно [8], имеет вид

$$\begin{aligned} E(LS) = & [1 - (1s | 2s)^2]^{-1} \left\{ I(1s, 1s) + 2I(2s, 2s) \left[1 - \frac{1}{2} (1s | 2s)^2 \right] - \right. \\ & - 2I(1s, 2s) (1s | 2s) + F_0(2s, 2s) + 2F_0(1s, 2s) - G_0(1s, 2s) - \\ & - 2R_0(1s2s, 2s2s) (1s | 2s) + 10 \left[\left(1 - \frac{1}{2} (1s | 2s)^2 \right) \left[F_0(2s, 2p) - \frac{1}{6} G_1(2s, 2p) \right] - \right. \\ & - R_0(1s2s, 2p2p) (1s | 2s) + \frac{1}{2} F_0(1s, 2p) \left. \right] - A(LS) [G_1(1s, 2p) + \\ & + 2R_1(1s2p, 2s2p) (1s | 2s)] \left. \right\} + 5I(2p, 2p) + 10F_0(2p, 2p) - \frac{4}{5} F_2(2p, 2p). \quad (4) \end{aligned}$$

Коэффициент A зависит от термина и равен 1/3 и 1 для термов ¹P и ³P соответственно.

3. Для расчета использованы обобщенные водородоподобные аналитические радиальные орбитали [9]. В нашем случае они имеют вид

$$\left. \begin{aligned} P(1s | r) &= N_{1s} r \{ \exp(-\alpha_1 r) + C_1 \exp(-\alpha_2 r) \}, \\ P(2s | r) &= N_{2s} r \{ \exp(-\beta_1 r) + C_2 \exp(-\beta_2 r) \}, \\ P(2p | r) &= N_{2p} r^2 \{ \exp(-\gamma_1 r) + C_3 \exp(-\gamma_2 r) \}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Значения параметров радиальных орбиталей (5) и энергии для основной 1s²2s²2p^{N-1} и возбужденной 1s²2s2p^N конфигураций приведены в [10].

Таблица 1

Значения параметров радиальных орбиталей (5), интеграла перекрывания (1s|2s) и энергии в ат. ед. для O, F⁺ и Ne²⁺ в конфигурации 1s2s²2p⁵

	O	F ⁺	Ne ²⁺
N_{1s}	4.14826	4.90185	6.79334
α_1	11.50757	13.02160	14.06204
C_1	9.83847	9.94020	8.24419
α_2	7.72860	8.69163	9.61838
N_{2s}	11.25428	13.92698	16.88033
β_1	7.16423	7.91130	8.63927
C_2	-1.04721	-1.27412	-1.51715
β_2	2.48586	2.91722	3.36549
N_{2p}	13.91114	18.54935	24.24909
γ_1	3.99672	5.05551	5.80653
C_3	0.26159	0.45146	0.55535
γ_2	1.82274	2.44098	2.93372
(1s 2s)	0.01969	0.01770	0.01615
$E(^1P)$	-55.28949	-73.66037	-94.79408
$E(^3P)$	-55.37878	-73.77970	-94.94362

Значения энергии перехода $(1s)^{-1}(2p)^{-1}LS - (2p)^{-2}L_1S_1$ в эВ

LS	L_1S_1	O	F+	Ne ²⁺			
		а	а	а	б	в	г
¹ P	¹ S	524.94	677.62	850.39	851.5	850.4	851.6
¹ P	¹ D	528.41	681.80	855.48	857.1	855.5	855.3
³ P	³ P	528.22	681.35	854.81	857.3	854.6	854.1

Примечание. Значения энергии получены: а — в нашей работе, б — при помощи радиальных орбиталей минимального базиса в [3], в — при помощи решений уравнений Хартри—Фока в [4], г — экспериментальные значения [11].

В табл. 1 приведены значения параметров радиальных орбиталей (5), интеграла перекрывания $(1s|2s)$ и энергии (в ат. ед.) для O, F⁺ и Ne²⁺ в конфигурации $1s2s^22p^5$. Энергии переходов $(1s)^{-1}(2p)^{-1}LS - (2p)^{-2}L_1S_1$ (в эВ) приведены в табл. 2. Для сравнения там же приведены значения энергии этих же переходов для Ne²⁺, полученные другими методами [3, 4], и экспериментальные результаты [11].

Из результатов, приведенных в табл. 1, видно, что полученные нами значения переходов значительно ближе экспериментальным, чем полученные в работе [3] с использованием радиальных орбиталей минимального базиса, и практически совпадают с результатами, полученными при помощи численных решений уравнений Хартри—Фока в [4]. Хорошее согласование наших результатов и полученных в работе [4] можно объяснить хорошим выбором вида радиальных орбиталей и малыми значениями интеграла перекрывания $(1s|2s)$ (табл. 1).

В работе [5] приведены значения энергии атома кислорода в конфигурациях $1s2s^22p^5$ и $1s^22s2p^5$. Численно решая уравнения Хартри—Фока, для состояний ³P и ¹P в конфигурации $1s2s^22p^5$ получено —55.465 и —55.308 ат. ед. соответственно, что хорошо согласуется с нашими результатами. При помощи аналитических радиальных орбиталей для состояний ³P и ¹P в конфигурации $1s2s^22p^5$ получено —55.287 и —55.402 ат. ед., а в конфигурации $1s^22s2p^5$ —55.305 и —74.176 соответственно. Результаты, полученные при помощи аналитических радиальных орбиталей, являются очень приближенными, так как терм ¹P получен ниже терма ³P для обеих конфигураций, что противоречит результатам всех других расчетов и экспериментальным значениям. Кроме того, полученная в [5] разность энергии между термами ³P и ¹P в конфигурации $1s^22s2p^5$ равная 18.873 ат. ед. вряд ли может быть объяснена, так как экспериментальное значение разности термов составляет всего 0.29 ат. ед. [12].

Отличие от ортогональности $1s$ и $2s$ радиальных орбиталей не велико, так как значения интеграла перекрывания $(1s|2s)$ небольшие. Эта неортогональность будет влиять не только на энергии переходов, но и на результаты для вероятностей переходов и других атомных характеристик. По этой причине при изучении атомов с К вакансиями необходимо использовать неортогональные радиальные орбитали.

Литература

- [1] S. T. Manson, D. J. Kennedy. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 14, 111, 1974.
- [2] J. H. Scofield. Phys. Rev., A9, 1041, 1974; A10, 1507, 1974; Atomic Data and Nuclear Data Tables, 14, 121, 1974.
- [3] H. Hartmann, L. Papula, W. Strehl. Theoret. Chim. Acta, 20, 243, 1971.
- [4] G. Novat, O. Goscinski, T. Aberg. Physica Fennica, 9, S1, 241, 1974.
- [5] R. M. Wilson. J. Chem. Phys., 60, 1692, 1974.
- [6] V. A. Fock. Zs. Phys., 61, 126, 1930.
- [7] H. Shull, P. O. Löwdin. Phys. Rev., 110, 1466, 1958.
- [8] А. П. Юцис, А. Ю. Савукина. Математические основы теории атома. Изд. «Минтис», Вильнюс, 1973.
- [9] З. И. Купляускис, А. В. Матулайтите, А. П. Юцис. Лит. физ. сб., 11, 557, 1971.
- [10] А. В. Купляускене, З. И. Купляускис, А. П. Юцис. ВИНТИ, № 7260—73 Деп., 1973; ВИНТИ, № 416—74 Деп., 1974.
- [11] H. R. Moore, F. C. Chalkin. Proc. Phys. Soc., A68, 717, 1955.
- [12] Ch. E. Moore. Atomic Energy Levels, vol. 1, National Bureau of Standards, Washington, D. C., 1949.

Поступило в Редакцию 29 января 1975 г.