

УДК 539.184.01

О ВЛИЯНИИ СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ НА РАСЧЕТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ СИЛ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

З. И. Купляускис

Аналитические радиальные орбитали атома бериллия и ионов B^+ , C^{2+} , N^{3+} , O^{+4} и F^{5+} в состоянии $1s^2 2s^2 3s^1 {}^1S$ определены с использованием метода неортогональных радиальных орбиталей, варьированием второго корня векового уравнения, методом переходного состояния, для «центра тяжести» конфигурации, с отказом от условий ортогональности волновых функций изучаемого и основного состояния, методом «замороженного» атомного и ионного остова, а также для терма 3S . Рассчитаны энергии возбужденного состояния и силы осцилляторов переходов $1s^2 2s^2 p - 1s^2 2s^2 s$ и $1s^2 2s^2 s - 1s^2 2s^2 p$ с волновыми функциями, найденными различными способами.

1. Обыкновенный метод расчета сил осцилляторов требует нахождения вариационным методом волновых функций начального и конечного состояний и расчета матричного элемента оператора перехода. Верхний предел энергии возбужденного состояния вариационным методом получаем лишь в случае ортогональности волновой функции изучаемого энергетического уровня к функциям всех нижележащих состояний. Волновые функции термов различной симметрии ортогональны из-за ортогональности спиновых или угловых частей. Ортогональность волновых функций состояний одинаковой симметрии обеспечивается наложением дополнительных условий на радиальные орбитали. Несоблюдение условий ортогональности при расчете состояний, имеющих нижележащие состояния данной симметрии, приводит к заниженному значению энергии [1].

Метод «замороженного» атомного остова (ЗАО) позволяет без затруднений обеспечить условия ортогональности волновых функций возбужденных состояний к функциям нижележащих уровней данной симметрии. Недостатком этого широко распространенного метода является невозможность учета изменения волновых функций электронов остова при возбуждении атома. Ввиду того что релаксация остова вносит заметный вклад в значение силы осциллятора [2], для определения волновых функций возбужденных состояний используются метод переходного состояния (ПС) [3], метод «замороженного» ионного остова (ЗИО) [4], применяются радиальные орбитали термов, не имеющих нижележащих состояний той же симметрии (РОДТ) [5], или «центра тяжести» конфигурации (ЦТ). Однако все эти методы не позволяют, во-первых, получить волновую функцию возбужденного состояния, ортогональную к функциям нижележащих состояний и, во-вторых, при определении радиальных орбиталей возбужденных состояний достигать точность, получаемую для волновых функций основных состояний.

Полный учет релаксации остова и соблюдение условий ортогональности волновых функций возможно в случае неортогональных радиальных орбиталей (НРО) [6] или в случае варьирования корня векового уравнения, соответствующего изучаемому состоянию (КВУ) [7]. В [8] показано, что силы осцилляторов, рассчитанные с использованием волновых функ-

ций возбужденных состояний, определенных без соблюдения условий ортогональности (БО), а также методами НРО и ЦТ, значительно различаются между собой. Ввиду того что все перечисленные методы используются для расчета вероятностей переходов и других характеристик возбужденных состояний, представляет интерес рассмотреть влияние способа определения волновых функций на силы осцилляторов.

В нашей работе определены волновые функции атома бериллия и ионов B^+ , C^{2+} , N^{3+} , O^{4+} и F^{5+} в состоянии $1s^2 2s 3s^1 S$, имеющем симметрию основного состояния $1s^2 2s^2^1 S$, всеми упомянутыми способами. Найденные волновые функции использованы для расчета сил осцилляторов электрических дипольных переходов $1s^2 2s 2p - 1s^2 2s 3s$ и $1s^2 2s 3s - 1s^2 2s 3p$.

2. Выражение для энергии атомов типа бериллия в состоянии $1s^2 2s 3s^1 S$ при использовании неортогональных радиальных орбиталей приведено в работе [9]. Полагая в формуле (7) [9] интеграл перекрывания $(2s|3s)$ равным нулю, получаем выражение для энергии, применяемое в методах ЗАО, ЗИО и БО,

$$E_1 \equiv E(1s^2 2s 3s^1 S) = 2I(1s) + I(2s) + I(3s) + F_0(1s) + F_0(2s, 3s) + G_0(3s, 3s) + 2F_0(1s, 2s) + 2F_0(1s, 3s) - G_0(1s, 3s) - G_0(1s, 2s). \quad (1)$$

Выражение для энергии состояния $1s^2 2s 3s^3 S$, необходимое в методе РОДТ, также приведено в [9]. Усреднением по термам изучаемой конфигурации из этих формул получаем выражение для нерелятивистской энергии в методе ЦТ. В случае переходного состояния минимизируем выражение

$$E(\text{ПС}) = (E_1 + E_2)/2, \quad (2)$$

где

$$E_2 \equiv E(1s^2 2s^2^1 S) = 2I(1s) + 2I(2s) + F_0(1s) + F_0(2s) + 4F_0(1s, 2s) - 2G_0(1s, 2s). \quad (3)$$

В методе КВУ выражение для энергии имеет вид

$$E(\text{КВУ}) = (E_1 + 2a_{12}E_{12} + a_{12}^2 E_2) (1 + a_{12}^2)^{-1}, \quad (4)$$

где

$$E_{12} \equiv \langle 1s_1^2 2s_1 3s^1 S | H^{\text{нер.}} | 1s_2^2 2s_2^2^1 S \rangle = \sqrt{2} (1s_1 | 1s_2) [I(2s_2, 3s) (2s_1 | 2s_2) (1s_1 | 1s_2) + 2R_0(1s_1 1s_2, 2s_2 3s) (2s_1 | 2s_2) - R_0(1s_2 3s, 1s_1 2s_2) (2s_1 | 2s_2) - R_0(2s_1 2s_2, 2s_2 3s) (1s_1 | 1s_2)]. \quad (5)$$

a_{12} указывает вес основного состояния четырехэлектронных атомов относительно изучаемого состояния [10] и имеет вид

$$a_{12} = \{E_2 - E_1 + [(E_2 - E_1)^2 + 4E_{12}^2]^{1/2}\} / 2E_{12}. \quad (6)$$

В расчетах использованы аналитические радиальные орбитали

$$P(nl|r) = A_{nl} \sum_{i=1}^{\max(2, n-l)} C_{nl}^i r^{\min(l+i, n)} \exp(-\alpha_{nl}^i r), \quad C_{nl}^1 = 1 \quad (7)$$

с независимым базисом для каждой оболочки. Параметры радиальных волновых функций определены из минимума выражения для энергии в соответствующем методе расчета.

Таблица 1

Значения энергии ($-E$) атомов типа бериллия в состоянии $1s^2 2s 3s^1 S$, ат. ед.

Метод	Be	B ⁺	C ²⁺	N ³⁺	O ⁴⁺	F ⁵⁺
НРО	14.3610	23.6666	35.3384	49.3742	65.7722	84.5318
КВУ	14.3642	23.6727	35.3457	49.3815	65.7790	84.5390
ПС	14.3581	23.6649	35.3369	49.3721	65.7692	84.5289
ЦТ	14.3640	23.6712	35.3434	49.3790	65.7766	84.5362
БО	14.3662	23.6750	35.3487	49.3853	65.7836	84.5443
ЗАО	14.3487	23.6549	35.3268	49.3621	65.7550	84.5155
ЗИО	14.3659	23.6730	35.3451	49.3800	65.7688	84.5364
РОДТ	14.3614	23.6666	35.3376	49.3721	65.7687	84.5280
НХФ	14.362	23.668	35.340	49.376	65.774	84.534

3. Значения энергии четырехэлектронных атомов приведены в табл. 1. Энергии по методу НРО определены в [9], а энергии, полученные с использованием численных решений уравнений Хартри—Фока в случае неортогональных радиальных орбиталей (НХФ), заимствованы из работы [11]. Из результатов табл. 1 видно, что без соблюдения условия ортогональности получаем наиболее низкие значения энергии. Этого и следовало ожидать, так как несоблюдение условий ортогональности ведет к заниженному значению энергии. Фрез [12] решила уравнения Хартри—Фока для атома бериллия с дополнительными множителями Лагранжа, позволяющими обеспечить условия ортогональности волновых функций, и получила значение энергии 14.3622 ат. ед., что хорошо согласуется с энергией, полученной при решении уравнений Хартри—Фока в случае неортогональных радиальных орбиталей.

Таблица 2
Силы осцилляторов переходов $1s^2 2s 2p - 1s^2 2s 3s$ (а)
и $1s^2 2s 3s - 1s^2 2s 3p$ (б)

Переход	LS—L'S	Метод	Be	B+	C ²⁺	N ³⁺	O ⁴⁺	F ⁵⁺	
а	$1P-1S$	НРО	0.161	0.054	0.053	0.034	0.035	0.023	
		КВУ	0.160	0.069	0.069	0.048	0.048	0.032	
		ПС	0.184	0.063	0.061	0.040	0.041	0.027	
		БО	0.153	0.075	0.076	0.054	0.055	0.038	
		ЦТ	0.169	0.080	0.076	0.052	0.051	0.034	
		РОДТ	0.183	0.081	0.075	0.050	0.048	0.032	
		ЗАО	0.221	0.058	0.056	0.036	0.037	0.024	
		ЗИО	0.152	0.069	0.068	0.046	0.046	0.031	
		МНК [13]	0.268						
		[14]	0.13		0.053	0.049	0.042		
		$3P-3S$	ЗИО	0.061	0.118	0.064	0.054	0.045	0.036
			МНК [13]	0.081	0.063	0.053	0.046	0.042	0.039
			[14]	0.034		0.031	0.059	0.049	
		б	$1S-1P$	НРО	1.351	1.007	0.637	0.494	0.404
КВУ	1.143			1.090	0.699	0.536	0.432	0.364	
ПС	1.119			1.202	0.620	0.483	0.395	0.336	
БО	1.215			0.974	0.716	0.553	0.447	0.378	
ЦТ	0.872			1.155	0.630	0.496	0.405	0.345	
РОДТ	0.697			1.364	0.564	0.450	0.372	0.319	
ЗАО	0.794			1.378	0.524	0.425	0.340	0.377	
ЗИО	1.278			0.962	0.694	0.528	0.394	0.357	
[14]						0.353	0.298	0.267	
$3S-3P$	ЗИО			1.339	0.984	0.789	0.694	0.547	0.473
	МНК [13]			1.198	0.917	0.717	0.584	0.491	0.423
	[14]					0.76	0.634		

В табл. 2 приведены значения сил осцилляторов электрических дипольных переходов, рассчитанные с использованием формы «длины» для оператора перехода. Для сравнения включены значения, определенные по методу наложения конфигураций (МНК) в работах Хиберта [13], и данные из таблиц [14]. Из полученных результатов видно, что значения сил осцилляторов значительно чувствительнее к точности определения радиальных орбиталей, чем значения энергий возбужденных состояний. Волновые функции возбужденных состояний наиболее точно определены по методам КВУ и НРО. Силам осцилляторов, полученным с использованием волновых функций, найденных этими методами, также следует отдавать предпочтение.

Необходимость обеспечения условий ортогональности волновых функций возбужденного и нижележащих состояний той же симметрии полностью подтверждается полученными значениями сил осцилляторов. Наиболее отклоняются от других известных данных значения сил осцилляторов, полученные в случае расчета без соблюдения ортогональности

волновых функций. Следует отметить, что только из рассмотрения получаемых значений энергии и их сравнения с экспериментальными данными не всегда очевидна необходимость обеспечения условий ортогональности волновых функций возбужденного и нижележащих состояний, так как значения энергии получаются выше экспериментальных из-за неучета корреляционных эффектов. Приближение теоретических значений энергии к экспериментальным при отказе от выполнения условий ортогональности не может служить критерием точности получаемых волновых функций возбужденных состояний.

Литература

- [1] Я. И. Визбарайте, А. Ю. Канцаревичюс, А. П. Юцис. *Опт. и спектр.*, 1, 9, 1956; M. Cohen, S. Kelly. *Can. J. Phys.*, 43, 1867, 1965.
- [2] З. И. Купляускис. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 41, 2626, 1977.
- [3] J. C. Slater, J. B. Mann, T. M. Wilson, J. H. Wood. *Phys. Rev.*, 184, 672, 1969; O. Goscinski. *Int. J. Quant. Chem.*, 9, 221, 1975.
- [4] К. Hiraо, S. Huzinaga. *Chem. Phys. Lett.*, 45, 55, 1977; В. М. Зеличенко, Б. Ф. Самсонов, Е. И. Чеглоков. *Изв. вузов, физика*, 11, 104, 1978.
- [5] C. Froese Fischer. *Phys. Rev. Lett.*, 38, 1075, 1977.
- [6] A. P. Jucys, K. V. Sabas, Z. J. Kupliauskis. *Int. J. Quant. Chem.*, 9, 721, 1975.
- [7] E. A. Hylleraas, B. Undheim. *Z. Phys.*, 65, 759, 1930; J. K. M. MacDonald. *Phys. Rev.*, 43, 830, 1933; H. Shull, P. O. Löwdin. *Phys. Rev.*, 110, 1466, 1958.
- [8] Z. J. Kupliauskis. *Sixth International Conference on Atomic Physics. Abstracts*, p. 205, Riga, 1978.
- [9] З. И. Купляускис, А. В. Купляускене. *Опт. и спектр.*, 38, 409, 1975.
- [10] А. П. Юцис. *ЖЭТФ*, 23, 129, 1952; *Избранные труды*, 52. «Моклас», Вильнюс, 1978.
- [11] В. М. Лазаускас, З. И. Купляускис. *Лит. физ. сб.*, 15, 731, 1975.
- [12] C. Froese. *Phys. Rev.*, 150, 1, 1966.
- [13] A. Hibbert. *J. Phys. B*, 9, 2805, 1976; 6, L127, 1973.
- [14] W. L. Wiese, M. W. Smith, B. M. Glennon. *Atomic Transition Probabilities. Hydrogen through Neon*, I, NSRDS-NBS 4, Washington, 1966.

Поступило в Редакцию 27 марта 1979 г.