

СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ ДЛЯ РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ
АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ

В. А. Зилитис

В работе приведены вычисленные значения сил осцилляторов для резонансных линий следующих атомов элементов II группы: Be I, Mg I, Ca I, Sr I, Zn I и Cd I. Вычисления проведены с хартри-фоковскими волновыми функциями как по формуле, содержащей матричный элемент координаты r , так и по формулам, содержащим матричные элементы скорости и ускорения. Исследуется влияние различных приближений на вычисленные значения сил осцилляторов. Приведены также значения сил осцилляторов для резонансных линий ионов изоэлектронного ряда цинка Zn I, Ga II, Ge III, As IV, Se V, Br VI, вычисленные с использованием матричных элементов координаты r и скорости.

Для атомов элементов II группы Be I, Mg I, Ca I, Zn I, Sr I и Cd I методом Хартри—Фока с полным самосогласованием нами были вычислены волновые функции как для основных n^1S , так и для первых возбужденных n^1P -состояний. Уравнения Хартри—Фока решались по методике, изложенной в [1]. С помощью полученных волновых функций нами были вычислены силы осцилляторов для резонансных линий упомянутых атомов элементов II группы в приближении Хартри—Фока. При вычислении сил осцилляторов были использованы несколько приближенных выражений для энергии перехода ΔE и для соответствующего матричного элемента перехода.

В качестве энергии перехода ΔE в самом простейшем случае можно использовать разность между собственными значениями энергетического параметра ϵ_{nl} оптического электрона в начальном и в конечном состояниях

$$\Delta E^0 = \frac{1}{2} (\epsilon_{nl} - \epsilon_{n'l'}). \quad (1)$$

В формуле (1) и в дальнейшем значения ϵ_{nl} измеряются в ридбергах, а ΔE , ΔE^0 , ΔE^1 и другие величины — в атомных единицах. Выражение (1) соответствует такому приближению, когда при переходе оптического электрона пренебрегается изменением волновых функций остальных электронов.

Для резонансных линий атомов II группы более целесообразно использовать приближение, в котором при переходе оптического электрона $ns^2^1S \rightarrow ns'np^1P$ учитывается также изменение волновой функции внешнего ns -электрона, а изменением волновых функций внутренних электронов пренебрегается. Энергию перехода в этом приближении можно представить следующим образом [2]:

$$\Delta E^1 = \epsilon_{ns} + F_0(ns, ns) - \frac{1}{2} (\epsilon_{ns'} + \epsilon_{np}) - F_0(ns', np) - \frac{1}{3} G_1(ns', np), \quad (2)$$

где ns относится к состоянию ns^2^1S а ns' и np — к состоянию $ns'np^1P$. Через $F_k(nl, n'l')$ и $G_k(nl, n'l')$ обозначены обычные слэтеровские интегралы [2].

Силу осциллятора можно выразить через волновые функции начального и конечного состояний как при помощи оператора координаты r , так и при помощи операторов скорости (импульса) и ускорения [3]. Если силу осциллятора f вычислить с использованием точных волновых функций, то значения f , вычисленные при помощи этих трех операторов, должны совпадать. Соответствующие значения f , вычисленные с использованием приближенных волновых функций, в общем случае совпадать не будут. Поэтому интересно определить, насколько эти значения будут отличаться, если при вычислении пользоваться хартри-фоковскими волновыми функциями.

Если пренебречь изменением волновых функций внутренних электронов, то сила осциллятора выражается через матричные элементы координаты r и скорости соответственно следующим образом [4]:

$$f_L = \frac{4}{3} \Delta E \left[\int_0^\infty P(ns; r) r P(np; r) dr \right]^2, \quad (3)$$

$$f_V = \frac{4}{3} \frac{1}{\Delta E} \left\{ \int_0^\infty P(ns; r) \left[\frac{dP(np; r)}{dr} + \frac{P(np; r)}{r} \right] dr \right\}^2, \quad (4)$$

где через $P(ns; r)$ и $P(np; r)$ обозначены радиальные волновые функции оптического электрона в состояниях n^1S и n^1P .

В первом приближении в качестве энергии перехода можно использовать ΔE^0 по (1). Значения сил осцилляторов, вычисленные по (3) и (4) с использованием ΔE^0 по (1) (они условно обозначены через f_L^0 и f_V^0 соответственно), для резонансных линий атомов II группы приведены в табл. 1. Из этой таблицы видно, что значения f_L^0 и f_V^0 между собой различаются весьма сильно. В работе [5] было получено соотношение, позволяющее определить разность $f_L^0 - f_V^0$, и показано, что она обусловлена главным образом обменными членами и в меньшей степени изменением потенциала при переходе оптического электрона из одного состояния в другое.

Таблица 1

Значения сил осцилляторов для резонансных линий атомов элементов II группы, вычисленные методом Хартри—Фока

$ns^2\ ^1S - ns'np\ ^1P$	Be I	Mg I	Ca I	Sr I	Zn I	Cd I
f_L^0 [по формулам (1) и (3)]	2	3	4	5	4	5
f_V^0 [по формулам (1) и (4)]	1.844	1.985	2.384	2.528	1.836	2.036
f_L^1 [по формулам (2) и (3)]	0.9889	1.092	1.150	1.172	1.079	1.133
f_V^1 [по формулам (2) и (4)]	1.714	1.861	2.244	2.388	1.770	1.980
f_L^1 [по формулам (2) и (5)]	1.063	1.165	1.222	1.241	1.119	1.165
f_{LV}^1 [по формуле (6)]	1.668	1.793	2.158	2.294	1.718	1.924
$f_A^{\Phi\Phi}$ [по формуле (7) при $Z=1$]	1.350	1.472	1.656	1.722	1.408	1.519
	1.713	1.630	2.018	2.207	1.387	1.576
f [эксперимент]	{ 1.21 [10] 0.99 [11]	{ 1.11 [12] 1.67 [13]	{ 1.80 [14] 1.49 [15] 1.29 [13]	{ 1.92 [14] 1.48 [15]	{ 1.46 [14] 1.18 [16]	{ 1.42 [17] 1.12 [16]

Более точные значения f должны получаться, если в качестве энергии перехода брать ΔE^1 по (2). Соответствующие значения сил осцилляторов в табл. 1 обозначены через f_L^1 и f_V^1 . Как и следовало ожидать, они между собой различаются меньше, хотя это сближение незначительное.

Можно учесть изменение функции ns -электрона при переходе из $ns^2 1S$ в $ns' np^1 P$ также и в самом матричном элементе. Тогда вместо (3) получаем следующую формулу [6]:

$$f_L = \frac{4}{3} \Delta E \left[\int_0^\infty P(ns; r) r P(np; r) dr \int_0^\infty P(ns; r) P(ns'; r) dr \right]^2, \quad (5)$$

где ns относится к состоянию $ns^2 1S$, а ns' и np — к состоянию $ns' np^1 P$. Значения f_L^0 [с использованием ΔE^1 по (2)] также приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, значения f_L^0 получаются несколько ближе к f_V^0 , чем f_L к f_V .

Хотя рассмотренные уточнения приводят к сближению значений f , вычисленных при помощи матричного элемента координаты r и матричного элемента скорости, но это сближение невелико и не может существенно уменьшить разность значений f_L и f_V . Можно ожидать, что учет изменений функций остальных внутренних электронов даст еще меньшую поправку. Поэтому более близкие значения f_L и f_V , вероятно, можно получить только при выходе за рамки обычного метода Хартри—Фока (многоконфигурационное приближение, расширенный метод расчета и т. д.). Так, например, в работе [7] было показано, что с увеличением числа поправочных конфигураций значения f_L и f_V для резонансной линии 3^1S-3^1P Mg I все более сближаются.

Следует отметить, что для вычислений без учета обмена (метод Хартри), значения f_L и f_V различаются меньше. Нами для сравнения были вычислены f_L^0 и f_V^0 для переходов 2^1S-2^1P Be I и 4^1S-4^1P Zn I, притом оба состояния 2^1S и 2^1P Be I вычислялись полностью без учета обмена, а для 4^1S и 4^1P Zn I без обмена вычислялись только функции $4s$ - и $4p$ -электронов (в качестве функций остова использовались соответствующие функции состояний 4^1SZn I, вычисленные с полным учетом обмена). В таком приближении для 2^1S-2^1P Be I было получено $f_L^0 = 1.30$, $f_V^0 = 1.22$, $\Delta E^0 = 0.111$, а для 4^1S-4^1P Zn I — $f_L^0 = 2.04$, $f_V^0 = 1.86$, $\Delta E^0 = 0.125$. Как это было указано в [8, 5], при вычислении по методу Хартри, когда пренебрегается влиянием оптического электрона на остов, для одновалентных атомов значения f_L^0 и f_V^0 должны совпадать. Это свидетельствует о том, что совпадение значений f_L и f_V можно считать только необходимым, а не достаточным условием точности соответствующих волновых функций.

В табл. 1 для сравнения приведены некоторые характерные экспериментальные значения для сил осцилляторов f . Так как экспериментальные значения, как правило, лежат между значениями f_L и f_V , то лучшее совпадение с экспериментом можно ожидать, если в формулах (3) и (4) вместо квадрата одного матричного элемента брать произведение двух различных матричных элементов ¹

$$f_{LV} = \frac{4}{3} \int_0^\infty P(ns; r) r P(np; r) dr \int_0^\infty P(ns; r) \left[\frac{dP(np; r)}{dr} + \frac{P(np; r)}{r} \right] dr. \quad (6)$$

Значения f_{LV} , вычисленные по формуле (6), являются средними геометрическими от значений f_L и f_V . Преимущество формулы (6) состоит в том, что в нее явно не входит энергия перехода ΔE . Значения f_{LV} для резонансных линий атомов элементов II группы приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, для атомов элементов главной подгруппы (Be I, Mg I, Ca I, Sr I) значения f с ростом заряда ядра Z возрастают. Соответствующие f для атомов подгруппы цинка (Zn I и Cd I) имеют меньшие значения. Интересно, что значения f_L в зависимости от Z изменяются значительно сильнее, чем соответствующие значения f_V .

Нами были вычислены также значения сил осцилляторов для резонансных линий атомов элементов II группы с использованием матричного эле-

¹ Таким способом были вычислены значения сил осцилляторов для Na I в работе [9].

мента ускорения. В приближении модели одноэлектронных состояний соответствующая формула имеет следующий вид [4]:

$$f_A^0 = \frac{4}{3} \frac{Z^2}{(\Delta E^0)^3} \left[\int_0^\infty P(ns; r) \frac{1}{r^2} P(np; r) dr \right]^2. \quad (7)$$

Если в формуле (7) в качестве Z использовать заряд ядра, как это обычно делается, то полученные значения примерно в Z^2 раз больше соответствующих значений f_L^0 и f_V^0 по (3) и (4). Так, например, для перехода 4^1S-4^1P Zn I получается значение $f_A^0=1248$, что является абсурдом. Но интересно, что если в формуле (7) в качестве Z использовать не заряд ядра, а $Z^{\text{эф}}=1$, то полученные значения $f_A^{\text{эф}}$ имеют вполне разумные значения (табл. 1). Из табл. 1 видно, что $f_A^{\text{эф}}$ лежат между соответствующими значениями f_L^0 и f_V^0 . Чтобы проверить, в какой мере столь хорошее совпадение этих значений является случайным, следовало бы провести соответствующие вычисления и для других линий достаточно сложных атомов.

В работе [18] были приведены значения сил осцилляторов для резонансных линий ионов изоэлектронного ряда цинка Zn I, Ga II, Ge III, As IV, Se V, Br VI, вычисленные по формулам (3) и (5) с использованием ΔE^0 по (4). В настоящей работе для тех же ионов изоэлектронного ряда цинка приводятся значения f , вычисленные также по формулам (3), (4), (5) и (6) с использованием ΔE^1 по (2) (табл. 2). Следует отметить, что основные состояния 4^1S изоэлектронного ряда цинка были вычислены с полным самосогласованием, а состояния 4^1P — с согласованием только функций $4s$ - и $4p$ -электронов (в качестве волновых функций внутренних электронов использовались соответствующие функции состояния 4^1S) [16]. Так как для приведенных в табл. 1 значений f оба состояния Zn I вычислены с полным самосогласованием, то сравнивая соответствующие значения силы ос-

Таблица 2

Значения сил осцилляторов для резонансных линий изоэлектронного ряда цинка, вычисленные методом Хартри—Фока

$4s^2\ ^1S-4s4p\ ^1P$	Zn I	Ga II	Ge III	As IV	Se V	Br VI
f_L^0 [по формулам (1) и (3)]	1.845	2.507	2.492	2.395	2.292	2.197
f_V^0 [по формулам (1) и (4)]	1.091	1.479	1.510	1.488	1.455	1.418
f_L^1 [по формулам (2) и (3)]	1.742	2.447	2.461	2.378	2.282	2.191
f_V^1 [по формулам (2) и (4)]	1.155	1.515	1.528	1.498	1.462	1.422
f_L^1 [по формулам (2) и (5)]	1.688	2.429	2.456	2.377	2.282	2.191
f_{LV} [по формуле (6)]	1.419	1.926	1.940	1.888	1.827	1.765

Таблица 3

Хартри-фоковские значения энергий для переходов $ns^2\ ^1S-ns'np\ ^1P$

Атом или ион	n	$ns^2\ ^1S$		$ns'np\ ^1P$				ΔE^0	$\Delta E'$	$\Delta E_{\text{эксп.}}^{[19]}$
		ϵ_{ns}	$E_0(ns, ns)$	$\epsilon_{ns'}$	ϵ_{np}	$F_0(ns', np)$	$G_1(ns', np)$			
BeI	2	0.6186	0.3432	0.7913	0.2349	0.2376	0.0981	0.1918	0.1783	0.1939
MgI	3	0.5061	0.2787	0.6900	0.1988	0.1777	0.0562	0.1537	0.1440	0.1597
CaI	4	0.3911	0.2143	0.5090	0.1728	0.1457	0.0482	0.1091	0.1027	0.1078
SrI	5	0.3569	0.1950	0.4596	0.1629	0.1344	0.0441	0.0970	0.0916	0.0989
ZnI	4	0.5850	0.3132	0.8038	0.2097	0.1911	0.0583	0.1877	0.1810	0.2130
CdI	5	0.5299	0.2799	0.7034	0.2003	0.1783	0.0579	0.1647	0.1602	0.1991
ZnI	4	0.5850	0.3132	0.8086	0.2106	0.1922	0.0590	0.1872	0.1768	0.2130
GaII	4	1.376	0.3852	1.416	0.7580	0.3148	0.1743	0.3091	0.3017	0.3221
GeIII	4	2.349	0.4445	2.300	1.535	0.3919	0.2468	0.4072	0.4023	0.4186
AsIV	4	3.483	0.4976	3.379	2.489	0.4535	0.2990	0.4968	0.4934	0.5104
SeV	4	4.767	0.5470	4.621	3.602	0.5082	0.3423	0.5821	0.5795	0.6002
BrVI	4	6.194	0.5941	6.014	4.863	0.5589	0.3809	0.6652	0.6635	0.6892

циллятора для $Zn\ I$ по табл. 1 и 2, можно оценить, насколько влияет степень согласования на вычисленные значения f . Нетрудно видеть, что это влияние незначительно.

В табл. 3 собраны полученные хартри-фоковские значения энергетических параметров ϵ_{ns} , $\epsilon_{ns'}$, ϵ_{np} , энергий переходов ΔE^0 и ΔE^1 , а также значения соответствующих слэтеровских интегралов $F_0(ns, ns)$, $F_0(ns', np)$ и $G_1(ns', np)$.

Литература

- [1] В. Ф. Братцев. Вестн. ЛГУ, № 10, сер. физ. и хим., вып. 2, 24, 1964.
- [2] Д. Хартри. Расчеты атомных структур. ИЛ, М., 1960.
- [3] Г. Бете, Э. Солпитер. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. Физматгиз, М., 1960.
- [4] И. И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. Физматгиз, М., 1963.
- [5] В. А. Зилитис. Опт. и спектр., 31, 161, 1971.
- [6] D. R. Hartree, W. Hartree. Proc. Roy. Soc., A164, 167, 1938.
- [7] A. W. Weiss. J. Chem. Phys., 47, 3573, 1967.
- [8] А. В. Иванова. Литовский физ. сб., 3, 185, 1963.
- [9] M. J. Seaton. Proc. Roy. Soc., A208, 422, 1951.
- [10] I. Bergström, J. Bromander, R. Buchta, L. Lundin, I. Martinson. Physics Letters, 28A, 721, 1969.
- [11] T. Andersen, K. A. Jessen, G. Sørensen. Phys. Rev., 188, 76, 1969.
- [12] W. Demtroder. Zs. Physik, 166, 42, 1962.
- [13] T. Andersen, J. Desesquelles, K. A. Jessen, G. Sørensen. JQSRT, 10, 1143, 1970.
- [14] A. Lurio, R. L. de Zafra, R. J. Goshen. Phys. Rev., 134, A1198, 1964.
- [15] Н. П. Пенкин, Л. Н. Шабанова. Опт. и спектр., 26, 346, 1969.
- [16] S. R. Baumann, W. H. Smith. JOSA, 60, 345, 1970.
- [17] A. Lurio, R. Novick. Phys. Rev., 134, A608, 1964.
- [18] В. А. Зилитис. Опт. и спектр., 25, 641, 1968.
- [19] Ch. E. Moore. Atomic Energy Levels. Nat. Bureau of Stand., Washington, I, 1949; II, 1952; III, 1958.

Поступило в Редакцию 6 декабря 1972 г.