

лом катоде составляет около 3 кВ/см в области давления около 0.2 тор (падение напряжения на разрядной трубке $U \approx 400$ В, область катодного падения составляет $\approx 0.12 \div 0.14$ см).

Действительно, воспользовавшись коэффициентом Штарка для He $\lambda = 501.6$ нм [12], получим, что смещение $\delta\nu = 5.1 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹ соответствует напряженности $E = 3.7$ кВ/см. Аналогичную оценку, но с меньшей точностью, можно сделать и по сдвигу линии He 492.2 нм. В связи с наличием близлежащего сверху термина $4F$ сдвиг происходит в красную сторону. Воспользовавшись данными работы [13] для оценки штарковского коэффициента, мы получили для напряженности электрического поля значение $E = 4.6$ кВ/см, что можно считать в удовлетворительном согласии с предыдущим результатом.

Автор благодарен М. П. Чайке и В. Н. Григорьевой за обсуждения.

Литература

- [1] W. C. Keye, E. L. Roesler. J. Opt. Soc. Am., 60, 1100, 1970.
- [2] Н. И. Калитеевский, Э. Е. Фрадкин, М. П. Чайка. ЖЭТФ, 39, 954, 1960.
- [3] Н. И. Калитеевский, М. П. Чайка. ДАН СССР, 126, 57, 1959.
- [4] Ф. А. Королев, В. В. Лебедева, А. Е. Новик, А. И. Одицова. Опт. и спектр., 33, 788, 1972.
- [5] Н. И. Калитеевский, М. П. Чайка. Сб. «Спектроскопия газоразрядной плазмы», 195. Изд. «Наука», 1970.
- [6] С. Э. Фриш. Оптические спектры атомов. М., 1963.
- [7] В. С. Бородин, Ю. М. Каган, Р. И. Лягушечко. ЖЭТФ, 36, 1198, 1966.
- [8] E. A. Ballik. Appl. Opt., 5, 170, 1966.
- [9] А. Г. Жиглинский, Т. Н. Хлопина. Ж. прикл. спектр., 8, 562, 1968.
- [10] И. И. Собельман. Усп. физ. наук, 54, 551, 1954.
- [11] В. С. Бородин. Автореф. канд. дисс., ИГУ, Л., 1966.
- [12] H. R. Griem, M. Baranger, A. C. Kohn, G. Oertel. Phys. Rev., 125, 177, 1962.
- [13] I. S. Foster. Proc. Roy. Soc., 117, 137, 1928.

Поступило в Редакцию 13 июня 1975 г.

УДК 539.194.01

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ХАРТРИ—ФОКА—РУТАНА С ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЙ ОЦЕНКОЙ ИНТЕГРАЛОВ

В. И. Первозчиков и Л. А. Грибов

В предыдущем сообщении [1] излагались результаты расчета силовых постоянных молекул Li_2 , B_2 , CO , N_2 методом МО ЛКАО ССП в однодетерминантном приближении в минимальном базисе с неэмпирической приближенной оценкой интегралов [2] (метод I) и вариацией слэтеровского параметра в процессе изменения межатомного расстояния по сравнению с равновесным. Было показано, что такой прием приводит к удовлетворительным значениям силовых постоянных, являясь одновременно не очень громоздким.

В настоящем сообщении, развивающем идеи работы [1], приводятся данные по расчету силовых постоянных ряда 2-х атомных молекул с несколько иной оценкой. Напомним, что в работе [1] была применена следующая оценка квантовохимических интегралов: одноэлектронные и двухэлектронные одноцентровые интегралы вычислялись точно, одноэлектронные резонансные интегралы определялись по формуле Каша, двухэлектронные двухэлектронные кулоновские интегралы оценивались по формуле Оно, двухцентровые и многоцентровые обменные интегралы вычислялись по формуле Маллихена. В настоящей работе использовались две новые программы. В первой из них (метод II) все одноэлектронные интегралы и интегралы перекрывания вычислялись с помощью приема, описанного в работе [3] и основанного на аппроксимации радиальной части слэтеровских функций и кулоновского оператора суммой соответственно 5 и 7 гауссовых экспонент. Это обеспечивает точность расчета интегралов не хуже чем 5%. Заметим, что при этом существенной является лишь ошибка замены истинного кулоновского потенциала псевдопотенциалом в форме суммы гауссовых экспонент. Базисные функции, в которых используется аппроксимация радиальных

частей слэтеровских экспонент, могут рассматриваться просто как новые базисные функции, близкие, но не равные слэтеровским. Двухэлектронные интегралы рассчитывались прежним способом [2].

Во второй программе (метод III), основные принципы которой описаны в [4], все одноэлектронные одно- и двухцентровые и двухэлектронные одноцентровые и двухцентровые кулоновские и гибридные интегралы вычислялись точно с помощью известных из атомной теории методов и универсального разложения одноэлектронной L -функции по вспомогательным экспоненциальным интегралам [5]. Трехцентровые одноэлектронные интегралы рассчитывались с помощью гауссовых разложений аналогично методу II. Все остальные двухэлектронные интегралы вычислялись по приближенной интерполяционной формуле [6] и по формуле Малликена с введением поправочных модельных диполей для расчета одноцентровых и двухцентровых плотностей.

Как и ранее, в методах II и III расчеты силовых постоянных проводились путем дифференцирования полиномов 4-й и 6-й степени, коэффициенты которых определялись по методу наименьших квадратов по точкам, отвечающим значениям полной энергии молекулы, вычисленным в окрестности минимума потенциальной кривой. В зависимости от задачи, вычисления проводились в 5 или 7 точках, симметрично расположенных около минимума потенциальной кривой. При вычислении силовых постоянных по II методу со слэтеровскими параметрами, взятыми из работы [7], значения межатомных расстояний отличались от экспериментальных не более чем на 0.2 а. е. Силовые постоянные, рассчитанные по методу II, получались, как это

Т а б л и ц а 1

Значение силовых постоянных (в а. е.), вычисленных по методу II с вариацией слэтеровского параметра ξ в $1s$ и $2p$ АО

Молекула	Точный расчет	Наш расчет без вариаций ξ	Наш расчет с вариациями ξ ($1s$)	Наш расчет с вариациями ξ ($2p$)	Эксперимент	Значение k при варьировании ξ ($1s$)	Значение k при варьировании ξ ($2p$)
H ₂	0.4091 [8]	0.403	—	—	0.363	—	—
LiF	0.2225 [9]	0.743	0.2970	—	0.1800	-0.31 (Li)	—
N ₂	2.3401 [10]	3.1	1.866	1.863	1.474	-0.22 (N)	0.62 ($2p \sigma N$)
B ₂	0.3042 [11]	0.884	0.293	0.284	0.2260	-0.24 (B)	0.1 ($2p \sigma B$)
FH	0.9237 [10]	2.00	0.7116	—	0.6204	-0.23 (F)	—
BH	0.333 [12]	0.337	0.2215	0.2247	0.195	-0.08 (B)	-0.4 ($2p \sigma B$)
C ₂	0.513 [13]	2.55	0.935	—	0.782	-0.32 (C)	—
NH	0.455 [14]	0.8905	0.471	0.480	0.387	-0.21 (N)	-0.3 ($2p \sigma N$)
F ₂	0.927 [10]	5.25	0.550	—	0.304	-0.04 (F)	—

Примечание. В круглых скобках указан атом, на котором проводилась вариация параметра в данной АО.

видно из табл. 1, иногда существенно завышенными по сравнению с экспериментом. Этот результат коррелирует с результатами метода I. Для улучшения значений силовых постоянных проводилась вариация слэтеровского параметра по закону

$$\xi = \xi_e + k (R_{AB} - R_e)^2 \quad (1)$$

где ξ_e — слэтеровский параметр, соответствующий равновесной геометрии молекулы R_e ; k — параметр, определяемый так, чтобы значение силовой постоянной уменьшалось, но при этом положение минимума и симметрия потенциальной кривой около положения минимума сохранялись. При возрастании коэффициента k свыше предельного наблюдалось нарушение симметрии потенциальной кривой и смещение ее минимума. Это служило признаком прекращения дальнейшего увеличения абсолютного значения коэффициента k . Знак коэффициента сразу же определялся из требования уменьшения силовой постоянной по сравнению с ее исходным значением, полученным без вариации слэтеровского параметра.

В данной работе наряду с вариацией параметров наружных АО проводилась вариация слэтеровского параметра $1s$ -оболочек тяжелых атомов. Было обнаружено, что вариацией этих параметров удается существенно скорректировать значение силовой постоянной.¹ Использование в качестве варьируемой $1s$ -оболочки АО делает минимальным число изменяемых параметров задачи, что существенно снижает объем вычислений, необходимых для получения окончательного результата. Полная сводка

¹ Идея вариации слэтеровского параметра $1s$ -оболочки принадлежит Б. К. Новосадову.

расчетов, полученных по методу II, приведена в табл. 1. Обращает на себя внимание тот факт, что коэффициент k для слэтеровских параметров $1s$ -оболочки имеет один и тот же (отрицательный) знак. Как видно, с помощью описанного приема удается получать

Таблица 2

Значения силовых постоянных (в ат. ед.), полученных по методу III. Значения слэтеровских параметров соответствуют best-atom экспонентам

Молекула	Точный расчет	Наш расчет	Эксперимент
H ₂	0.409 [8]	0.411	0.369
LiH	0.77 [10]	0.089	0.066
VH	0.333 [12]	0.259	0.195
FH	0.924 [10]	0.703	0.620

значения силовых постоянных, во всех изученных случаях неуступающими и временами даже превосходящими по точности значения силовых постоянных, полученных с помощью обычных ab initio методов. Трудоемкость же вычислений в нашем случае значительно меньше, что позволило осуществить их на машине среднего класса (БЭСМ-4). В табл. 2 представлены значения некоторых силовых постоянных, вычисленных без вариации слэтеровского параметра по методу III. Сравнение этих данных с данными ab initio расчетов показывают, что в этом случае приближенный метод позволяет получить значение силовых констант, не уступающих по точности обычным ab initio расчетам. Для молекулы LiH нами дополнительно была проведена по закону квадратов вариации экспоненты $1s$ АО Li, в результате чего первоначальное значение силовой константы снизилось до 0.0725, что приводит к ошибке в 10% по сравнению с экспериментом.

Все полученные на сегодняшний день результаты убеждают нас в том, что квадратичная вариация слэтеровского параметра как функции межатомных расстояний, в особенности $1s$ -оболочки, оказывается эффективным и относительно простым способом увеличения точности квантовых расчетов силовых постоянных и гораздо менее громоздким, чем метод наложения конфигураций.

Литература

- [1] В. И. Перевозчиков, Л. А. Грибов. Опт. и спектр., 38, 510, 1975.
- [2] В. И. Перевозчиков, Л. А. Грибов. Ж. структ. хим., 15, 957, 1974.
- [3] Л. А. Грибов, В. В. Жогина, Б. К. Новосадов, В. Н. Тимонин. Ж. структ. хим., 14, 536, 1973.
- [4] Л. А. Грибов, А. В. Ниукканен, В. И. Перевозчиков. ДАН СССР, 221, 104, 1975.
- [5] А. В. Ниукканен. Ж. структ. хим., 15, 952, 1974.
- [6] А. В. Ниукканен, В. Н. Тимонин, Л. А. Грибов. Ж. структ. хим., 16, 104, 1975.
- [7] B. J. Ransil. Rev. Mod. Phys., 32, 245, 1960.
- [8] S. Fraga, B. J. Ransil. J. Chem. Phys., 35, 669, 1961.
- [9] A. D. McLean. J. Chem. Phys., 40, 2774, 1964.
- [10] S. Fraga, B. J. Ransil. J. Chem. Phys., 36, 1127, 1962.
- [11] M. Allavena, S. Bratoz. J. Chem. Phys., 1199, 1963.
- [12] J. Gerratt, I. M. Mills. J. Chem. Phys., 49, 1719, 1968.
- [13] P. F. Fougere, R. K. Nesbet. J. Chem. Phys., 44, 285, 1966.
- [14] D. Bishop, J. Hoyle. Mol. Phys., 6, 161, 1963.

Поступило в Редакцию 9 июля 1975 г.

УДК 539.184+538.122

СТАЦИОНАРНЫЙ ЭФФЕКТ ХАНЛЕ В He³

Ю. К. Долманский и В. М. Рыжков

Эффект Ханле, открытый 50 лет назад [1], состоит в деполяризации света резонансной частоты, рассеянного атомами, находящимися в слабом внешнем магнитном поле. Он связан с прецессией магнитных моментов возбужденных состояний атомов. В 1964 г. при изучении оптической накачки был открыт аналог эффекта Ханле для основного состояния атомов [2]. Его также называют эффектом Ханле, но он может наблюдаться не только по изменению поляризации рассеянного света, но также и по поглощению прошедшего через образец резонансного света. Этот эффект и рассматривается в настоящей работе.

Для системы атомов одного сорта эффект Ханле хорошо изучен как для стационарных [2, 3], так и для нестационарных условий [3, 4]. В последнем случае его называют также «резонансом» пересечения уровней в нулевом поле.