

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КУЛОНОВСКИХ ФУНКЦИЙ С ЭФФЕКТИВНЫМ ОРБИТАЛЬНЫМ КВАНТОВЫМ ЧИСЛОМ ДЛЯ РАСЧЕТА СИЛ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМАХ

П. Ф. Груздев и А. И. Шерстюк

Предложен метод эффективного орбитального квантового [числа] для [расчета] сил осцилляторов в спектрах атомов и ионов. Показано, что изучение изменения орбитального параметра q вдоль серии уровней nl позволяет получить важную информацию о конфигурационном возмущении серии, о возможности использования эффективного кулоновского приближения для расчета радиационных атомных характеристик.

При практических расчетах различных атомных характеристик, таких как вероятности переходов в спектрах атомов, широко используются различные полуэмпирические методы. Из них наибольшее распространение получил хорошо известный метод Бейтса—Дамгард (БД) [1]. В этом методе точное радиальное уравнение заменяется приближенным

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2Z^*}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{nl} = E_n P_{nl}, \quad (1)$$

в котором полный потенциал системы заменен кулоновским Z^*/r (Z^* — эффективный заряд, равный единице для нейтрального атома), а собственное значение — соответствующим ионизационным потенциалом E_n . Приближенная радиальная функция P_{nl} получается в виде асимптотического разложения, зависящая от эффективного главного квантового числа n^* . К сожалению, по методу БД нельзя получить аналитические радиальные функции P_{nl} по всей области изменения r , кроме того, возникают трудности с определением P_{nl} при $n^* < l+0.5$.

Хорошо известно, что главное квантовое число n можно представить в виде суммы радиального n_r и орбитального l квантовых чисел электрона $n = n_r + l + 1$. В методе БД дефект главного квантового числа связан с дефектом n_r . В противоположность методу БД квантовый дефект можно перенести с n_r на l . Полагая орбитальное квантовое число эффективным $l^* = l + \Delta l$, можно определить l^* из экспериментального значения уровня энергии атомной системы. Подставляя значение l^* в уравнение (1) и решая его точно, найдем соответствующую радиальную функцию P_{nl} . В отличие от метода БД здесь мы получаем аналитическую функцию P_{nl} во всей области изменения r .

Вводя эффективный орбитальный параметр $q = 2l^* + 1$, перепишем уравнение (1) в следующем виде:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2Z^*}{r} + \frac{q^2 - 1}{4r^2} \right] P_{nl}(r) = E_p P_{nl}(r). \quad (2)$$

Решением этого уравнения являются водородоподобные кулоновские радиальные функции вида

$$P_{nl}(r) = \frac{1}{n} \sqrt{\frac{p! Z^*}{\Gamma(q+p+1)}} x^{\frac{q+1}{2}} e^{-\frac{x}{2}} L_p^q(x), \quad (3)$$

где $x = (2Z^*/n)r$, $n = p + (q + 1)/2$, $q = 2l^2 + 1 \equiv Z^* \sqrt{2|E|} - 2p - 1$, $|E|$ — одноэлектронная энергия данного состояния, $p = 0, 1, 2, \dots$ — радиальное квантовое число, $L_p^q(x)$ — многочлены Лагерра. В отличие от метода БД $P_{nl}(r)$ являются здесь собственными функциями уравнения (2).

Функции $P_{nl}(r)$ можно также рассматривать как решения уравнения (1) с добавочным потенциалом Фуэса [2], равным B_p/r^2 . Саймонс [3] первый обратил внимание на полезность использования такого добавочного модельного потенциала в атомных расчетах. Позднее в ряде работ [4-7] этот потенциал использовался при расчетах различных атомных характеристик.

Если обратиться к уравнению (2), то нетрудно заметить, что собственные функции P_{nl} можно получить либо, полагая q свободным параметром, определяемым по экспериментальным уровням энергии

$$q = Z^* \sqrt{\frac{2}{|E|}} - 2p - 1, \quad (4)$$

либо Z^* . В настоящей работе мы остановились на первом, а именно на использовании функций $P_{nl}(r)$ с эффективным орбитальным параметром для расчета важнейших атомных характеристик — сил осцилляторов.

Поскольку функции $P_{nl}(r)$ в данном случае являются асимптотически точными радиальными функциями, то при вычислении интегралов переходов, требуемых для расчета сил осцилляторов, необходимо пользоваться формулой длины диполя

$$R_{n_2 l_2}^{n_1 l_1} = \int_0^\infty P_{n_2 l_2}(r) P_{n_1 l_1}(r) r^2 dr \quad (5)$$

Подставляя (3) в (5), получим

$$R_{n_2 l_2}^{n_1 l_1} = \frac{\nu}{4Z^*} \sqrt{\frac{n_2 \nu^{q_2} \Gamma(q_2 + p_2 + 1) \Gamma(q_2 + p_2 + 1)}{n_1 \Gamma(q_1 + p_1 + 1) \Gamma(q_1 + p_1 + 1)}} \int_0^\infty e^{-2x} x^{l_1} L_{p_1}^{q_1}(x) L_{p_2}^{q_2}(x) dx, \quad (6)$$

где $\nu = n_2/n_1$, $n_2 = (2p_2 + q_2 + 1)/2$, $n_1 = (2p_1 + q_1 + 1)/2$, $\alpha = (q_1 + q_2 + 4)/2$, $\beta = (\nu + 1)/2$.

Для вычисления интегралов переходов между состояниями дискретного спектра удобнее всего воспользоваться явными выражениями для обобщенных многочленов Лагерра

$$L_p^q(x) = \frac{\Gamma(q + p + 1)}{p!} \sum_{m=0}^p \frac{(-1)^m C_p^m}{\Gamma(q + m + 1)} x^m, \quad (7)$$

где C_p^m — биномиальный коэффициент. В этом случае интеграл перехода запишется в виде

$$R_{n_2 l_2}^{n_1 l_1} = \frac{\nu}{4Z^* \beta^{\alpha+1}} \sqrt{\frac{n_2 \nu^{q_2} \Gamma(q_1 + p_1 + 1) \Gamma(q_2 + p_2 + 1)}{n_1 p_1! p_2!}} \times \\ \times \sum_{t=0}^{p_1} \frac{(-1)^t C_{p_1}^t}{\Gamma(q_1 + t + 1)} \left(\frac{\nu}{\beta}\right)^t \sum_{m=0}^{p_2} \frac{(-1)^m C_{p_2}^m}{\beta^m} \frac{\Gamma(x + t + m + 1)}{\Gamma(q_2 + m + 1)}. \quad (8)$$

Формула (8) позволяет, используя ЭВМ, определить интегралы $R_{n_2 l_2}^{n_1 l_1}$ для различных переходов в спектрах атомов и ионов. Приведем три примера на применение этой формулы.

Н е о н. В табл. 1 приведены значения интегралов $R_{n_2 l_2}^{n_1 l_1}$ для ряда переходов в спектре атома неона. Орбитальные параметры q_1 и q_2 определяются через значения энергии центров тяжести конфигураций $n_1 l_1$ и $n_2 l_2$. Величины $R_{n_2 l_2}^{n_1 l_1}$, вычисленные в настоящей работе, сравниваются с соот-

Таблица 1

Интегралы переходов $R_{n_2 l_2}^{n_1 l_1}$ в спектре атома неона

Переход	q_1	q_2	$R_{n_2 l_2}^{n_1 l_1}$		
			настоящая работа	БД	ХФ
3s—3p —4p —5p	2.332	3.276	4.00	4.46	4.76
		3.314	0.40	0.35	0.35
		3.326	0.15	0.09	0.12
4s—3p —4p —5p	2.366	3.276	4.43	4.28	4.44
		3.314	9.92	10.6	10.9
		3.326	1.12	0.94	1.07
3p—3d —4d —5d	3.276	4.972	5.72	6.0	6.3
		4.968	1.62	1.60	1.60
		4.964	0.85	0.82	0.82

ветствующими значениями, полученными по методу БД и с помощью функций Хартри—Фока (ХФ). Числа $R_{n_2 l_2}^{n_1 l_1}$ БД и ХФ взяты из работы [8]. Ранее [9] было показано, что величины интегралов переходов для атома неона, вычисленные с помощью функций ХФ, дают абсолютную шкалу для вероятностей переходов, близкую к экспериментальной. Из табл. 1 видно, что значения $R_{n_2 l_2}^{n_1 l_1}$, вычисленные в настоящей работе по формуле (8), хорошо согласуются с $R_{n_2 l_2}^{n_1 l_1}$ ХФ (также и с БД), особенно для переходов с более возбужденных состояний.

Таблица 2

Силы осцилляторов ряда мультиплетов в спектре атома натрия

Переход	q_1	q_2	f настоящая работа	f [10]
$3^2S \rightarrow 3^2P$ → 4^2P → 5^2P → 6^2P	2.254	3.234	0.75	0.97
		3.266	0.014	0.015
		3.276	0.0034	0.0025
		3.281	0.00082	0.0012
$3^2P \rightarrow 4^2S$ → 5^2S → 6^2S → 7^2S → 8^2S	3.234	2.286	0.18	0.17
		2.295	0.013	0.014
		2.298	0.0040	0.0043
		2.299	0.0018	0.0020
		2.999	0.0010	0.0011
$3^2P \rightarrow 3^2D$ → 4^2D → 5^2D → 6^2D → 7^2D	3.234	4.979	0.76	0.85
		4.975	0.096	0.099
		4.973	0.031	0.031
		4.972	0.014	0.014
		4.972	0.0080	0.0076

Н а т р и й. В табл. 2 даны значения сил осцилляторов мультиплетов $3^2S \rightarrow n^2P$, $3^2P \rightarrow n^2S$ и $3^2P \rightarrow n^2D$ в спектре атома натрия. В ней числа f , полученные в настоящей работе с использованием формулы (8) сравниваются с величинами f , взятыми из работы [10], вычисленными по методу, близкому в своей основе кулоновскому приближению БД. Как видно, согласие хорошее, особенно для переходов $3^2P \rightarrow n^2S$ и $3^2P \rightarrow n^2D$.

Т а л л и й. Сложный атом Тl является весьма интересным объектом для применения настоящего метода. В табл. 3 приведены значения сил осцилляторов мультиплетов резкой $6p^2P^0 \rightarrow ns^2S$ и диффузной $6p^2P^0 \rightarrow nd^2D$ серий спектра атома таллия. В ней числа f , полученные в настоящей работе, сравниваются с величинами f из работы [11], вычисленными в кулоновском приближении по методу Берджесса—Ситтона (БС) [12], и с экспериментальными данными из работы [13]. Как видно из табл. 3,

Таблица 3

Силы осцилляторов мультиплетов резкой и диффузной серий в спектре атома Tl

Переход	q_1	q_2	$f_{\text{расч.}}$		$f_{\text{эксп.}} [^{13}]$
			настоящая работа	[¹¹]	
$6p^2P^0 \rightarrow 7s^2S$	2.156	1.389	0.15	0.13	0.13
$\rightarrow 8s^2S$		1.460	0.016	0.015	0.014
$\rightarrow 9s^2S$		1.484	0.0054	0.005	0.005
$\rightarrow 10s^2S$		1.518	0.0026	0.0024	0.005
$\rightarrow 11s^2S$		1.504	0.0014	0.0014	—
$\rightarrow 12s^2S$		1.508	0.00086	0.00082	0.00087
$6p^2P^0 \rightarrow 6d^2D$	2.156	4.789	0.38	0.60	0.33
$\rightarrow 7d^2D$		4.792	0.11	0.18	0.08
$\rightarrow 8d^2D$		4.790	0.049	0.08	0.03
$\rightarrow 9d^2D$		4.788	0.026	0.04	0.015
$\rightarrow 10d^2D$		4.786	0.015	0.025	0.0084
$\rightarrow 11d^2D$		4.784	0.010	0.017	0.0054

для резкой серии три колонки чисел f , полученные разными методами, очень хорошо согласуются между собой (за исключением перехода $6p^2P^0 \rightarrow 10s^2S$, который дальше будет обсуждаться несколько подробнее). У диффузной серии наблюдается иная картина: для перехода $6p^2P^0 \rightarrow 6d^2D$ $f_{\text{наст. раб.}}$ близко к $f_{\text{эксп.}} [^{13}]$, а для последующих переходов наши величины f все более и более превышают $f_{\text{эксп.}}$. Числа $f_{\text{расч.}} [^{11}]$ приблизительно в 1.6 раза превышают наши $f_{\text{расч.}}$. Это связано с недостатком нормировочного множителя при радиальной функции как в методе БД, так и в методе БС. В настоящей работе в отличие от БД и БС радиальные функции $P_{nl}(r)$ являются собственными функциями уравнения (2), поэтому нормировочный множитель здесь определяется точно.

Как следует из (3), радиальная функция $P_{nl}(r)$ определяется в основном эффективным орбитальным параметром $q=2l^*+1$. Из табл. 1—3 видно, что параметр q для данного l , вообще говоря, зависит от энергии уровня и немного увеличивается по величине или уменьшается с изменением n . Обсудим это несколько подробнее. Как уже говорилось выше, дефект орбитального квантового числа $\Delta l=l^*-l$ связан с введением добавочного эффективного потенциала B_l/r^2 . Потенциал типа $-(Z^*/r)+(B_l/r^2)$, где $Z^*=Z-N_0$, Z — заряд ядра, N_0 — число электронов остова, является псевдопотенциалом для валентного электрона. Вклад в величину $B_l = -B_l^{(1)} - B_l^{(2)}$ дают два противоположных по знаку явления: эффективное отталкивание валентного электрона $B_l^{(1)}/r^2$, обусловленное принципом Паули (в том случае, когда остов не содержит электронов с тем же l , эта часть потенциала равна нулю), и $B_l^{(2)}/r^2$ (притяжение, связанное с неполным экранированием ядра электронами остова). Последнее приближенно аппроксимирует притягивающий потенциал, в асимптотической области описываемый точным выражением типа $-e^{-ar}r^{n^{(0)}+l^{(0)}}$, и учитывает неполное экранирование поля ядра электронами остова ($n^{(0)}$ и $l^{(0)}$ относятся к внешней оболочке остова). Поскольку с ростом возбуждения электрона эффективное экранирование возрастает (в области главного максимума волновой функции $r^{n^{(0)}+l^{(0)}}e^{-ar} < B_l^{(2)}/r^2$), то при увеличении n величина $B_l^{(2)}$ уменьшается, а сумма $B_l = B_l^{(1)} - B_l^{(2)}$ увеличивается или, если $B_l^{(1)}=0$, уменьшается. Как раз это и наблюдается на практике. В случае уровней ns , np атомов неона и натрия (табл. 1, 2) орбитальный параметр q монотонно увеличивается с энергией уровня, а для уровней nd (в данном случае $B_l^{(1)}=0$) — уменьшается. Следовательно, эффективное одноэлектронное приближение здесь выполняется и расчет сил осцилляторов в этом приближении дает результаты, близкие к эксперименту.

В заключение вернемся снова к таллию (табл. 3). Для уровней ns^2S орбитальный параметр q линейно увеличивается (за исключением уровня $10s^2S$) с ростом возбуждения s -электрона. Следовательно, эффективное одноэлектронное приближение справедливо и расчетные значения сил осцилляторов для резкой серии должны соответствовать эксперименту. Действительно (табл. 3), за исключением перехода $6p^2P^o \rightarrow 10s^2S$, $f_{расч.}$ очень хорошо согласуются с $f_{эксп.}$. Интересно отметить, что именно для терма $10s^2S$ значение q выпадает из линейной зависимости. Величина $B_l^{(1)}$ как бы возрастает для уровня $10s^2S$, что указывает на локальное возмущение со стороны другого терма, расположенного ниже по энергии. Действительно, рядом с уровнем $10s^2S$ расположен уровень той же четности $6s6p^2\ ^4P_{1/2}$, который и смешивается с уровнем $10s^2S_{1/2}$. То, что это так, недавно было показано в экспериментальной работе [14].

Иная картина наблюдается для уровней nd^2D . Если эффективное одноэлектронное приближение выполнялось бы для этих уровней, то значения q должны были увеличиваться с ростом n . На самом деле, однако, значения q медленно убывают, что указывает на возмущение. Это возмущение может быть истолковано как эффективное притяжение к ядру, обусловленное увеличением энергии связи ($B_l^{(2)}$ как бы возрастает) вследствие влияния возмущающего терма со стороны вышележащего терма. Таким возмущающим термом является $6s6p^2\ ^2D$ терм, который расположен за границей ионизации таллия. Поэтому для диффузной серии расчетные значения сил осцилляторов (за исключением перехода на наиболее удаленный от границы $6d\ ^2D$ терм) отличаются от экспериментальных (табл. 3) и чем ближе $nd\ ^2D$ терм расположен к границе ионизации, тем это расхождение больше.

Таким образом, изучая изменения орбитального параметра q вдоль серии уровней nl , получаем весьма важную информацию о конфигурационном возмущении серии, о возможности использования эффективного кулоновского приближения для расчета атомных характеристик.

Выражаем благодарность Н. В. Афанасьевой за помощь при составлении программы расчета на ЭВМ.

Литература

- [1] R. Bates, A. Damgaard. Phil. Trans. Soc., A242, 101, 1949.
- [2] E. Fues. Ann. Physik, 80, 367, 1926.
- [3] G. Simons. J. Chem. Phys., 55, 756, 1971; Chem. Phys. Lett., 12, 404, 1971.
- [4] S. A. Adelman, A. Szabo. Phys. Rev. Lett., 28, 1427, 1972.
- [5] И. П. Маняков, В. Д. Овсянников, Л. П. Раппопорт. Опт. и спектр., 38, 206, 424, 1975.
- [6] И. В. Авилова, Л. И. Подлубный. Опт. и спектр., 38, 1059, 1975.
- [7] П. Ф. Груздев, А. И. Шерстюк. Семинар по теории атомов и атомных спектров. Тез. докл., Тбилиси, 1975.
- [8] П. Ф. Груздев, А. В. Логинов. Опт. и спектр., 35, 3, 1973.
- [9] А. В. Логинов, П. Ф. Груздев. Опт. и спектр., 37, 817, 1974.
- [10] Э. М. Андерсон, В. А. Зилитис. Опт. и спектр., 16, 177, 1964.
- [11] П. Ф. Груздев. Опт. и спектр., 20, 377, 1966.
- [12] A. Burgess, M. J. Seaton. Month. Not. Roy. Astron. Soc., 120, 121, 1960; M. J. Seaton. Month. Not. Roy. Astron. Soc., 118, 504, 1958.
- [13] Н. П. Пенкин, Л. Н. Шабанова. Опт. и спектр., 14, 167, 1963.
- [14] Л. Л. Шимон, Э. И. Непицков, Н. А. Гацюк, И. П. Запесочный. Опт. и спектр., 32, 1040, 1972.

Поступило в Редакцию 1 сентября 1975 г.