

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 539.182

**ОПИСАНИЕ $(2s^2)^1S$, $(2s2p)^1P$, $(2p^2)^1D$ -СОСТОЯНИЙ
ГЕЛИЕПОДОБНЫХ ИОНОВ ВАРИАЦИОННЫМ МЕТОДОМ**

Н. В. Новиков^{*}), В. С. Сенашенко

(кафедра оптики и спектроскопии)

Предложен метод расчета волновых функций автоионизационных состояний, который позволяет значительно уменьшить количество параметров волновых функций. Вычисленные значения энергии и ширины $(2s^2)^1S$, $(2s2p)^1P$, $(2p^2)^1D$ автоионизационных уровней гелиеподобных ионов, а также величина сдвига резонансов за счет взаимодействия с вырожденным непрерывным спектром хорошо согласуются с экспериментальными и теоретическими результатами других авторов.

Автоионизационные состояния (АИС) двухэлектронных систем интенсивно изучаются как экспериментально [1–10], так и теоретически [11–20]. Расчет двухэлектронных систем представляет собой простейший случай задачи трех тел. Такие расчеты могут быть использованы для тестирования различных моделей учета межэлектронных корреляций.

Главной сложностью при определении волновой функции АИС является необходимость ее ортогонализации с вырожденным континуумом и всеми $(1snl)^1L$ -состояниями. Наиболее простое решение было предложено еще в работе [11]. Было показано, что для выполнения условий ортогональности АИС и вырожденного континуума в разложении волновой функции АИС по водородоподобным функциям в заряде ядра Z достаточно исключить слагаемые, содержащие $1s$ -функции. Влияние взаимодействия АИС и вырожденного непрерывного спектра учитывается путем добавления к волновой функции слагаемого, пропорционального произведению волновой функции континуума на матричный элемент, связанный с шириной и дополнительным сдвигом резонанса [12]. Влияние же $(1snl)^1L$ -состояний на волновую функцию АИС в работе [11] не учитывалось.

Уточнение данной теоретической модели проходило по двум направлениям. В разложении дискретной части волновой функции АИС использовались функции, содержащие межэлектронное расстояние [14–16], а также произвольные эффективные заряды [17–19]. С другой стороны, описание взаимодействия АИС и вырожденного с ним непрерывного спектра уточнялось на основе метода проекционных операторов [15, 16], метода комплексных координат [14], метода сильной связи [17] или на основе разложения по B -сплайнам [20].

Цель настоящей работы — получить волновые функции АИС гелиеподобных ионов, которые были бы достаточно удобны в расчетах различных матричных элементов, при этом вычисленные параметры резонансов E_μ , Γ_μ , Δ_μ должны хорошо согласовываться с экспериментальными данными и расчетами более точными методами.

Наш теоретический подход основан на вариационном методе. Если известны все волновые функции Ψ_τ^Z ($\langle \Psi_\tau^Z | \Psi_{\tau'}^Z \rangle = \delta_{\tau,\tau'}$) с меньшей энергией, то волновая функция двух связанных электронов в состоянии $\mu = (L, M, S, M_s)$, где $E_\tau^Z < E_\mu^Z$, гелиеподобного иона с зарядом ядра Z представляется в виде

$$\Psi_\mu^Z = \psi_\mu^Z - \sum_{\tau(E_\tau^Z < E_\mu^Z)} \langle \psi_\mu^Z | \Psi_\tau^Z \rangle \Psi_\tau^Z. \quad (1)$$

Неизвестная функция ψ_μ^Z выбирается в виде разложения по водородоподобным функциям $\varphi_{n,l,m}(q, \mathbf{r})$ с произвольными эффективными зарядами α_j, β_j :

$$\begin{aligned} \psi_\mu^Z = & \sum_{j=1}^N g_j(Z) F_j \sum_{m,m'} \langle l_j, m, l'_j, m' | L, M \rangle \times \\ & \times \left\{ \varphi_{n_j, l_j, m}(\alpha_j(Z), \mathbf{r}_1) \varphi_{n'_j, l'_j, m'}(\beta_j(Z), \mathbf{r}_2) + \right. \\ & \left. + \varphi_{n'_j, l'_j, m'}(\beta_j(Z), \mathbf{r}_1) \varphi_{n_j, l_j, m}(\alpha_j(Z), \mathbf{r}_2) \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

где \mathbf{r}_j — радиус-вектор, характеризующий положение j -го электрона в атоме, $F_j = 0,5$ для $n_j = n'_j$, $l_j = l'_j$, $\alpha_j = \beta_j$ и $F_j = 1/\sqrt{2}$ в остальных случаях, $\langle l, m, l', m' | L, M \rangle$ — коэффициенты Клебша–Гордана. Весовые константы $g_j(Z)$ и эффективные заряды α_j, β_j определяются из минимума функционала, соответствующего энергии данного состояния

$$E_\mu^Z = \langle \Psi_\mu^Z | \hat{H}_Z | \Psi_\mu^Z \rangle. \quad (3)$$

С учетом нормировки энергия (3) является функцией $(N-1)$ весов конфигураций $g_j(Z)$, $2N$ эффективных зарядов $\alpha_j(Z), \beta_j(Z)$ и $4N$ параметров базисных функций (n_j, l_j, n'_j, l'_j) . В статическом приближении

^{*}) Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН.

волновая функция непрерывного спектра может быть представлена в виде

$$\Psi_{\mathbf{k}}^Z = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1s}(Z, \mathbf{r}_1)\xi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_2) + \xi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(Z, \mathbf{r}_2)], \quad (4)$$

где волновая функция $\xi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ описывает электрон в непрерывном спектре. Если обменом электронов в непрерывном спектре пренебречь, то функцию $\xi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ можно найти из уравнения

$$\left[\hat{H}_2 + \langle 1s | V_{12} | 1s \rangle - \frac{k^2}{2} \right] \xi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_2) = 0, \quad (5)$$

которое должно решаться с учетом условий

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}}^Z | \Psi_{(1snl)^1L}^Z \rangle = 0 \quad (6)$$

для всех n . Тогда условие ортогональности волновых функций непрерывного спектра (4)–(6) и АИС (1) сводится к следующему:

$$\langle \varphi_{1s}(Z, \mathbf{r}_1) | \psi_{\mu}^Z \rangle = 0. \quad (7)$$

В настоящей работе условия ортогональности (6) не учитывались, а уравнение (5) решалось численно. Для того чтобы условие (7) удовлетворялось автоматически, в разложении (2) вместо $\varphi_{ns}(\alpha, \mathbf{r})$ мы использовали нормированные одноэлектронные функции [21]

$$\begin{aligned} \varphi_{n\bar{s}}(\alpha, \mathbf{r}) &= \\ &= \frac{\varphi_{ns}(\alpha, \mathbf{r}) - \langle \varphi_{ns}(\alpha, \mathbf{r}) | \varphi_{1s}(Z, \mathbf{r}) \rangle \varphi_{1s}(Z, \mathbf{r})}{\sqrt{1 - |\langle \varphi_{ns}(\alpha, \mathbf{r}) | \varphi_{1s}(Z, \mathbf{r}) \rangle|^2}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Для иона H^- ниже первого порога ионизации существует только основное $(1s^2)^1S$ -состояние и сумма в (1) конечная. Для остальных ионов $Z \geq 2$ бесконечная сумма в (1) ограничивалась состояниями $(1snl)^1L$ с $n \leq 5$, которые вносят в (1) основной вклад [21].

Мы выполнили расчеты волновых функций $(1snl)^1L$ с $n \leq 5$ и автоионизационных $(2s^2)^1S, (2s2p)^1P, (2p^2)^1D$ -состояний гелиеподобных ионов с $Z \leq 32$. С помощью полученных функций определялись энергия первого порога ионизации, а также энергия, ширина и сдвиг резонансов за счет взаимодействия с вырожденным континуумом [12]. Проведенные нами расчеты волновых функций дают основание сделать следующие выводы.

1. Изменение Z приводит только к изменению действительных параметров $g_j(Z), \alpha_j(Z), \beta_j(Z)$, $j = 1, \dots, N$, а целочисленные параметры (n_j, l_j, n'_j, l'_j) , $j = 1, \dots, N$, и число слагаемых N в (2) от Z зависят слабо.

2. Параметры $\alpha_j(Z), \beta_j(Z), g_j(Z)$, $j = 1, \dots, N$, являются непрерывными, медленно меняющимися функциями заряда ядра, а значит, существует возможность интерполяции волновых функций Ψ_{μ}^Z для промежуточных Z .

3. При правильно подобранном базисе для хорошего согласия вычисленных энергии и ширины резонанса с экспериментальными данными достаточно использования всего нескольких десятков параметров в (2), а не сотни.

Относительно небольшое количество варьируемых параметров связано с тем, что целочисленные параметры n_j, l_j, n'_j, l'_j , $j = 1, \dots, N$, подбирались по определенной методике — с пошаговым увеличением N в (2). Если известна волновая функция, состоящая из $(N - 1)$ базисных функций, то к ней добавлялось N -е слагаемое со всевозможными комбинациями (n_N, l_N, n'_N, l'_N) , где $n_N \leq 5$, $n'_N \leq 5$. С использованием каждой из этих базисных функций при вариации всех параметров $g_j(Z), \alpha_j(Z), \beta_j(Z)$, $j = 1, \dots, N$, входящих в (2), вычислялась энергия (3). В итоге из всех базисных функций выбиралась та, которая обеспечивала на N -м шаге минимальную энергию (3). Таким образом, предлагаемый метод состоит в нахождении минимума функционала (3) как от действительных $g_j(Z), \alpha_j(Z), \beta_j(Z)$, $j = 1, \dots, N$, так и от целочисленных (n_j, l_j, n'_j, l'_j) , $j = 1, \dots, N$, переменных.

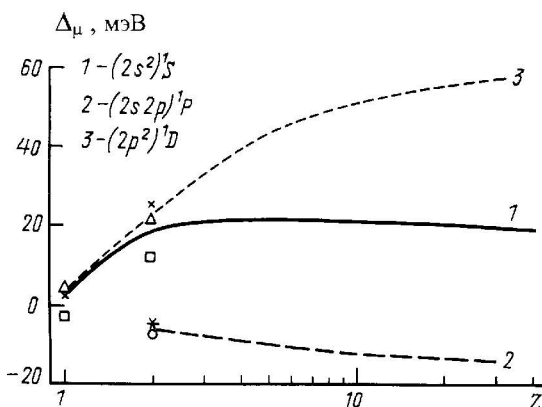
В таблице приводятся значения вычисленной нами энергии $(2s^2)^1S, (2s2p)^1P, (2p^2)^1D$ -состояний гелиеподобных ионов, а также определенные в эксперименте и полученные в результате расчетов других авторов. Приведенные данные учитывают сдвиг резонанса за счет взаимодействия с вырожденным непрерывным спектром. Отметим, что полученные нами энергии более адекватно соотносятся с экспериментальными данными, чем расчеты с фиксированными эффективными зарядами $\alpha_j = Z, \beta_j = Z$ [11] и расчеты [18], использующие разложение по слэтеровским орбиталам. Тем не менее остаются небольшие отличия от более точных расчетов [14]. Однако с увеличением Z погрешность $\delta E_{\mu}^Z / E_{\mu}^Z$ относительно этих расчетов быстро убывает. Резонанс $(2s2p)^1P$ отсутствует в спектре иона H^- , поскольку его энергия превышает энергию $(2sep)^1P, (2pes)^1P$ -состояний [14].

В таблице также приведена вычисленная нами ширина $(2s^2)^1S, (2s2p)^1P, (2p^2)^1D$ -резонансов, а также теоретические и экспериментальные данные других авторов. Для всех трех резонансов наблюдается хорошее согласие с результатами расчетов других авторов. Ширина резонансов при возрастании Z увеличивается особенно быстро при малых Z , а затем рост замедляется.

Результаты расчетов сдвига АИС за счет взаимодействия с вырожденным континуумом представлены на рисунке. Отрицательный сдвиг $(2s2p)^1P$ -резонанса означает, что взаимодействие резонанса с непрерывным спектром приводит к увеличению по абсолютной величине энергии этого резонанса. Для $(2s^2)^1S, (2p^2)^1D$ -резонансов сдвиг положительный, и взаимодействие с континуумом уменьшает энергию связи данных резонансов. Сдвиг резонанса является медленно меняющейся функцией заряда Z , и поскольку величина энергии резонанса быстро возрастает при увеличении Z , то относительное влияние

| Z | Источник данных | E_{μ}^Z , а. е. | | | Γ_{μ} , мэВ | | |
|------|------------------|---------------------|-------------|-------------|----------------------|-------------|-------------|
| | | $(2s^2)^1S$ | $(2s2p)^1P$ | $(2p^2)^1D$ | $(2s^2)^1S$ | $(2s2p)^1P$ | $(2p^2)^1D$ |
| 1 | Настоящая работа | -0,148541 | | -0,127749 | 39,85 | | 9,39 |
| | [15] | -0,148782 | | -0,128087 | 47,6 | | 10,0 |
| | [14] | -0,148777 | | | 47,1 | | |
| | [2]* | -0,1488(4) | | -0,1278(4) | | | 7,3(2,0) |
| | [3]* | -0,1476(10) | | | 47,5 | | 8,8 |
| 2 | Настоящая работа | -0,777834 | -0,692806 | -0,701549 | 125,81 | 40,11 | 66,86 |
| | [11] | -0,774353 | -0,685713 | -0,694483 | 140,31 | 35,95 | 82,80 |
| | [15] | -0,778813 | | -0,702817 | 125,0 | 36,3 | 72,9 |
| | [14] | -0,777870 | -0,693135 | | 123,54 | 37,14 | |
| | [4]* | | -0,6937(5) | | | 38(4) | |
| | [5]* | | -0,6930(4) | | | 38(4) | |
| | [6]* | | -0,6932(1) | | | 37(1) | |
| | [7]* | -0,7787 | -0,6937 | -0,7026 | 138(15) | 42(18) | 72(18) |
| | [8]* | -0,7819(4) | -0,6937 | -0,7025 | | | |
| [9]* | | | | | 39 | 73 | |
| 3 | Настоящая работа | -1,906119 | -1,756849 | -1,769711 | 157,75 | 62,57 | 108,61 |
| | [11] | -1,900925 | -1,743647 | -1,755911 | 195,42 | 60,53 | 135,09 |
| | [14] | -1,905845 | -1,757560 | | 154,02 | 59,59 | |
| | [18] | -1,906750 | -1,754000 | -1,76532 | 153,0 | 60,0 | 113,0 |
| | [10]* | | -1,7569(18) | | | 75(25) | |
| 5 | Настоящая работа | -5,661348 | -5,378884 | -5,401896 | 184,80 | 85,95 | 154,76 |
| | [11] | -5,654471 | -5,344339 | -5,380623 | 223,66 | 88,09 | 185,03 |
| | [14] | -5,660880 | -5,380210 | | 180,96 | 84,22 | |
| | [18] | -5,662100 | -5,373540 | -5,395800 | 176,0 | 83,0 | 157,0 |
| 10 | Настоящая работа | -23,797657 | -23,175716 | -23,227813 | 205,35 | 107,16 | 197,31 |
| | [14] | -23,796990 | -23,177775 | | 203,00 | 106,13 | |
| 17 | Настоящая работа | -70,187452 | -69,087496 | -69,182376 | 214,04 | 117,46 | 216,68 |
| | Настоящая работа | -252,093549 | -249,967510 | -250,155397 | 219,54 | 124,70 | 230,15 |

*) Эксперимент (в скобках указана погрешность).



Зависимость сдвига автоионизационных резонансов Δ_{μ} за счет взаимодействия с вырожденным континуумом от заряда ядра гелиеподобного иона. Результаты настоящей работы — кривые; расчеты других авторов: \square [15], \times [22] для $(2s^2)^1S$ -резонанса, \circ [15], $*$ [22] для $(2s2p)^1P$ -резонанса и \triangle [15] для $(2p^2)^1D$ -резонанса

взаимодействия резонанса с непрерывным спектром быстро уменьшается. Наши расчеты дают результаты, близкие к значениям, полученным другими авторами.

Таким образом, разработана новая методика расчетов волновых функций АИС, позволяющая существенно уменьшить число параметров, от которых они зависят. Получены непрерывно зависящие от заря-

да ядра гелиеподобного иона Z волновые функции, удобные для решения большого числа прикладных задач. Вычисленные значения энергии, ширины АИС и сдвига резонансов за счет взаимодействия с вырожденным непрерывным спектром хорошо согласуются с экспериментом и результатами расчетов других авторов. Расчеты энергии и ширины $(2s^2)^1S$, $(2s2p)^1P$, $(2p^2)^1D$ -резонансов гелиеподобных ионов с $Z > 10$ и сдвига резонансов для ионов $Z \geq 3$ проведены впервые.

Работа выполнена при поддержке программы «Университеты России — фундаментальные исследования» (грант 98-1-5247).

Литература

1. McGowan J.W. // Phys. Rev. Lett. 1966. **17**. P. 1207.
2. Sanche L., Burrow P.D. // Phys. Rev. Lett. 1972. **29**. P. 1639.
3. Risley J.S., Edwards A.K., Geoballe R. // Phys. Rev. 1974. **A9**. P. 1115.
4. Madden R.P., Codling K. // Astrophys. J. 1965. **141**. P. 364.
5. Morgan H.D., Ederer D.L. // Phys. Rev. 1984. **A29**. P. 1901.
6. Domke M., Schulz K., Remmers G. et al. // Phys. Rev. 1996. **A53**. P. 1439.
7. Hicks J.P., Comer J. // J. Phys. B. 1975. **8**. P. 1866.
8. Bordenave-Montesquieu A., Mozetto-Capelle P., Gleizes A. et al. // J. Phys. B. 1995. **28**. P. 653.
9. Arcuni P.W. // Phys. Rev. 1986. **A33**. P. 105.

10. Carrol P.K., Kennedy E.T. // Phys. Rev. Lett. 1977. **38**. P. 1068.
 11. Балаиов В.В., Липовецкий С.С., Павличенков А.В. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1971. № 1. С. 65 (Moscow University Phys. Bull. 1971. No. 1. P. 48).
 12. Балаиов В.В., Гришанова С.И., Круглова И.М., Сенаиенко В.С. // Опт. и спектр. 1970. **28**. С. 859.
 13. Kheifets A.S. // J. Phys. B. 1993. **26**. P. 2053.
 14. Ho Y.K. // Phys. Rev. 1981. **A23**. P. 2137.
 15. Bhatia A.K., Temkin A. // Phys. Rev. 1975. **A11**. P. 2018.
 16. Bhatia A.K., Temkin A. // Phys. Rev. 1984. **A29**. P. 1895.
 17. Oza H.D. // Phys. Rev. 1986. **A33**. P. 824.
 18. Macias A., Martin F., Riera A., Yanez M. // Phys. Rev. 1987. **A36**. P. 4187.
 19. Bachau H., Bahri M., Martin F., Salin A.J. // J. Phys. B. 1991. **24**. P. 2015.
 20. Brage T., Froese Fisher C., Miecznik G. // J. Phys. B. 1992. **25**. P. 5289.
 21. Новиков Н.В., Сенаиенко В.С. // Опт. и спектр. 1999. **86**. С. 371.
 22. Burke P.G. // Adv. At. Mol. Phys. 1968. **4**. P. 173.

Поступила в редакцию
18.02.00

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 538.1

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ И АНОМАЛИИ УПРУГИХ КОНСТАНТ ВАНАДАТА $TmVO_4$ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

З. А. Казей, Н. П. Колмакова, О. А. Шишкина

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

На основе реального энергетического спектра и волновых функций иона Tm в кристаллическом поле ванадата проведены расчеты всех деформационных восприимчивостей и ΔE -эффекта. Получено хорошее описание экспериментальных упругих констант $C^\delta(T)$ и $C^\gamma(T)$ и их изменения в магнитном поле в тетрагональной и ромбической фазах. Определены магнитоупругие B^δ , B^γ и парные квадрупольные K^δ , K^γ коэффициенты. Исследовано влияние магнитного поля, ориентированного вдоль различных симметричных направлений в кристалле, на квадрупольное упорядочение в ванадате $TmVO_4$.

1. Редкоземельные (РЗ) парамагнетики с тетрагональной структурой циркона RXO_4 ($X=P, V$; пространственная группа $D_{4h}^{19} = I4_1/amd$) являются идеальными объектами для исследования эффектов, обусловленных квадрупольными взаимодействиями, например спонтанных и стимулированных магнитным полем структурных фазовых переходов ян-теллеровской природы — квадрупольного упорядочения [1]. Комплексные исследования этих соединений в рамках формализмов кристаллического поля (КП) и обобщенных восприимчивостей позволяют разделить эффекты, обусловленные особенностями электронной структуры РЗ-иона и матрицы, и описать поведение всего семейства РЗ-цирконов в целом. Такие исследования были проведены нами для серии РЗ-фосфатов [2] и для ванадатов Tb, Dy и Ho [3]. Соединение $TmVO_4$ занимает особое место в ряду РЗ-цирконов, так как для иона Tm^{3+} в матрице ванадата нижним в спектре является орбитальный дублет, для которого реализуется классический эффект Яна–Теллера. Кроме того, для $TmVO_4$ взаимодействия электронов, находящихся на вырожденном уровне, с γ - и δ -деформационными модами (в других обозначениях B_{1g} - и B_{2g} -моды) сравнимы по величине, что обуславливает специфику этого соединения.

В настоящей работе рассчитаны температурные и полевые зависимости всех допустимых симметрий кристалла деформационных восприимчивостей $\chi_\mu(T, H)$ для $TmVO_4$ на основе реального энергетического спектра и волновых функций иона Tm^{3+} ,

формируемых КП. Зависимости $\chi_\mu(T, H)$, определяемые электронной структурой РЗ-иона, являются существенными характеристиками соединения. Они позволяют предсказать наличие квадрупольного упорядочения в системе, определить критические параметры этого фазового перехода, рассчитать магнитоупругий вклад в упругие константы и влияние на них магнитного поля.

2. Для расчета вклада РЗ-иона в температурные и полевые (ΔE -эффект) зависимости упругих констант в тетрагональной и ромбической фазах используем гамильтониан $H = H_{CF} + H_Z + H_{ME} + H_Q$, описывающий взаимодействие с КП (H_{CF}), зеемановское взаимодействие магнитного момента \mathbf{J} с внешним полем \mathbf{H} (H_Z), одноионное магнитоупругое (H_{ME}) и парное квадрупольное (H_Q) взаимодействия, записанные через операторы Стевенса O_n^m и симметризованные деформации ϵ^μ в квадрупольном приближении и в приближении молекулярного поля [2]:

$$H_{CF} = \alpha_J B_2^0 O_2^0 + \beta_J (B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4) + \gamma_J (B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4),$$

$$H_Z = g_J \mu_B \mathbf{JH},$$

$$H_{ME} = -\alpha_J [(B^{\alpha 1} \epsilon^{\alpha 1} + B^{\alpha 2} \epsilon^{\alpha 2}) O_2^0 + B^\gamma \epsilon^\gamma O_2^2 + B^\delta \epsilon^\delta P_{xy} + B^\epsilon (\epsilon_1^\epsilon P_{zx} + \epsilon_2^\epsilon P_{zy})],$$

$$H_Q = -\alpha_J^2 [K^\alpha \langle O_2^0 \rangle O_2^0 + K^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2 +$$