

**ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ВОДОРОДОПОДОБНЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА
МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ $\langle r^k \rangle$**

Л.А. Фомичева, А.А. Корниенко, Е.Б. Дунина

При моделировании кристаллического поля для f-элементов необходимы значения матричных элементов $\langle 4f|r^k|4f \rangle$, $\langle 4f|r^k|5d \rangle$, $\langle 5f|r^k|5f \rangle$, $\langle 5f|r^k|6d \rangle$. Трудность заключается в том, что волновые функции для f-элементов в полном объеме найти достаточно сложно, особенно это относится к волновым функциям возбужденных 5d- и 6d-состояний.

В связи с этим в данной работе предлагается оценивать значения матричных элементов на модифицированных водородоподобных функциях.

В качестве начального приближения были выбраны водородоподобные функции, радиальная часть которых записывается в виде [1]:

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!(2n)}} \left(\frac{2Z}{n}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{n}} \left(\frac{2Zr}{n}\right)^l \times F\left[-(n-l-1), 2l+2, \frac{2Zr}{n}\right], \quad (1)$$

где F – вырожденная гипергеометрическая функция.

На функциях (1) средние значения $\langle r^k \rangle$ вычисляются в сферической системе координат [1]:

$$\langle n'l|r^k|n'l' \rangle = \int R_{n'l} r^{k+2} R_{n'l'} dr \quad (2)$$

Матричные элементы, вычисленные на водородоподобных функциях, плохо согласуются с матричными элементами, полученными на функциях Хартри-Фока [2, 3]. Для улучшения согласия вместо Z целесообразно ввести эффективный заряд Zэф, значение которого следует подбирать таким образом, чтобы вычисленные

матричные элементы максимально приближались к $\langle r^k \rangle$, полученным на функциях Хартри-Фока [2, 3]. Эффективный заряд Zэф определяется по методу наименьших

квадратов на основе хартри-фоковских матричных элементов $\langle 4f|r^2|4f \rangle$, $\langle 4f|r^4|4f \rangle$, $\langle 4f|r^6|4f \rangle$ для лантаноидов [2] и $\langle 5f|r^2|5f \rangle$, $\langle 5f|r^4|5f \rangle$, $\langle 5f|r^6|5f \rangle$ для актиноидов [3]. Кроме того, на основе анализа данных из [2-4] вводятся корректирующие множители для каждого матричного элемента. Все расчеты выполнялись в среде Maple.

В таблице 1 и таблице 2 приведены значения матричных элементов соответственно для ионов-лантаноидов и ионов-актиноидов, вычисленные с помощью разработанного алгоритма. Для сравнения в таблицах также указаны значения матричных элементов, рассчитанные на функциях Хартри-Фока [2, 3]. Все значения г даны в атомных единицах.

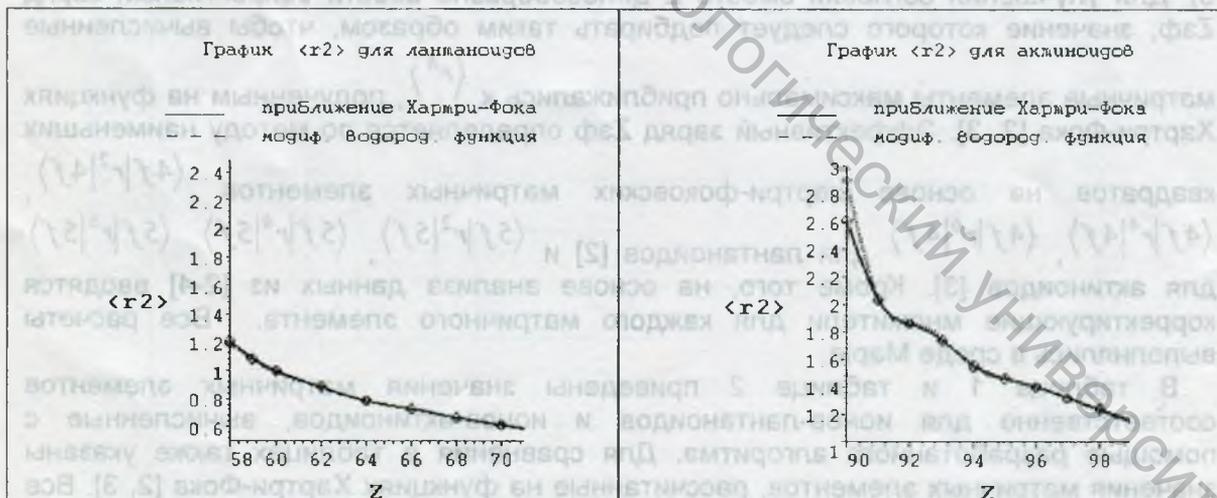
Таблица 1 - Значения матричных элементов $\langle r^k \rangle$ ионов-лантаноидов

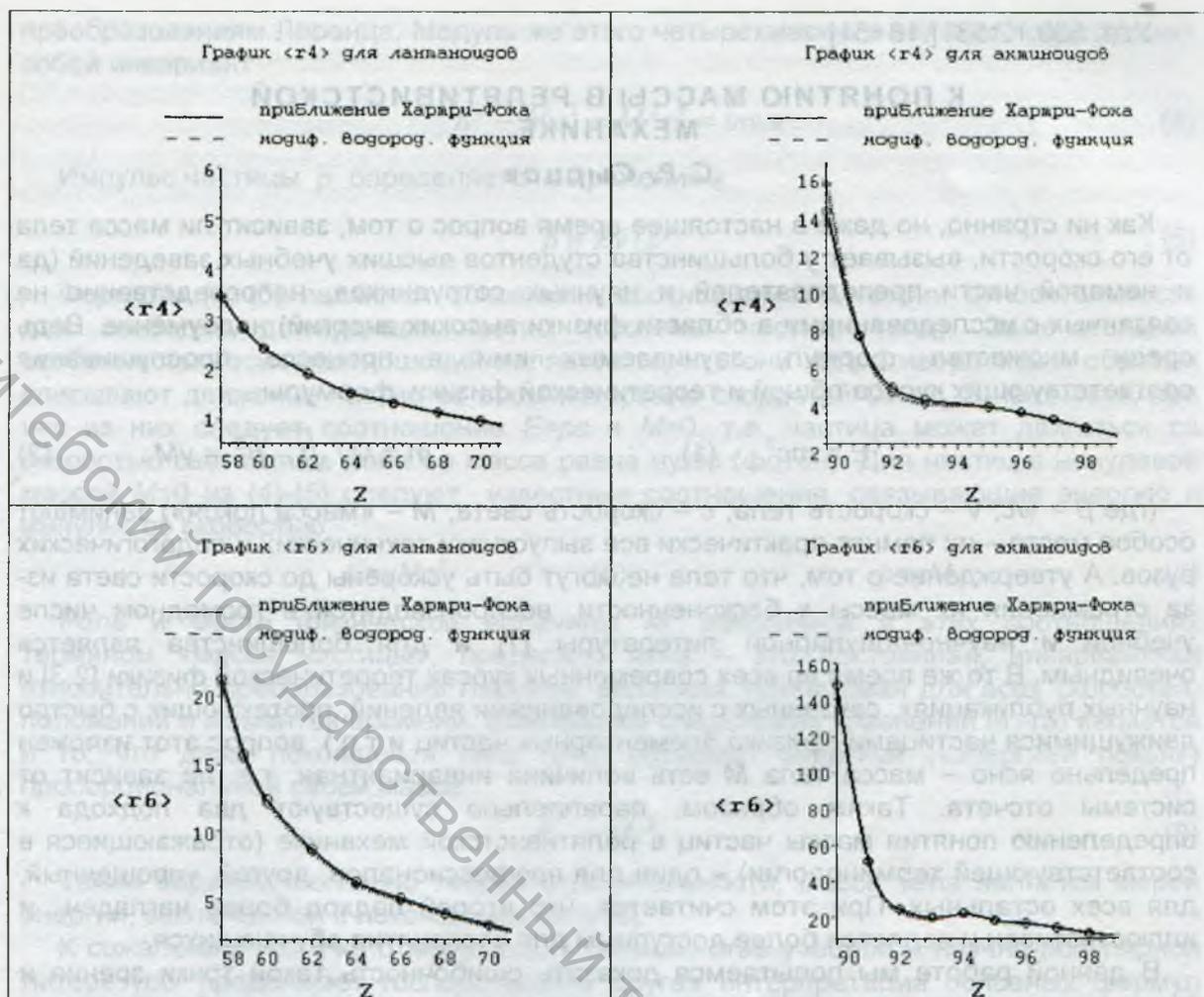
Element	$\langle 4f r 5d \rangle$		$\langle 4f r^2 4f \rangle$		$\langle 4f r^3 5d \rangle$		$\langle 4f r^4 4f \rangle$		$\langle 4f r^5 5d \rangle$		$\langle 4f r^6 4f \rangle$	
	calc	[2]	calc	calc	[2]	calc	calc	[2]	calc	[2]	calc	
Ce3+	0.782	1.200	1.184	4.140	3.455	3.467	34.823	21.226	20.893			
Pr3+	0.743	1.086	1.070	3.557	2.822	2.832	27.043	15.726	15.425			
Nd3+	0.714	1.001	0.987	3.153	2.401	2.411	22.117	12.396	12.118			
Sm3+	0.673	0.883	0.878	2.645	1.897	1.908	16.502	8.775	8.527			
Eu2+	0.706	0.938	0.967	3.057	2.273	2.314	21.006	11.670	11.391			
Gd3+	0.636	0.785	0.784	2.230	1.515	1.519	12.416	6.281	6.061			
Dy3+	0.614	0.726	0.730	2.005	1.322	1.318	10.398	5.102	4.899			
Er3+	0.588	0.666	0.671	1.764	1.126	1.112	8.405	3.978	3.795			
Yb3+	0.564	0.613	0.616	1.553	0.960	0.938	6.793	3.104	2.939			

Таблица 2 - Значения матричных элементов $\langle r^k \rangle$ ионов-актиноидов

Element	$\langle 5f r 6d \rangle$		$\langle 5f r^2 5f \rangle$		$\langle 5f r^3 6d \rangle$		$\langle 5f r^4 5f \rangle$		$\langle 5f r^5 6d \rangle$		$\langle 5f r^6 5f \rangle$	
	calc	[3]	calc	calc	[3]	calc	calc	[3]	calc	[3]	calc	
Th2+	1.57	2.61	2.90	11.54	14.30	15.79	147.7	148.0	147.3			
Pa3+	1.31	2.03	2.04	6.77	7.75	7.77	60.8	51.2	50.8			
U3+	1.26	1.86	1.86	5.91	6.47	6.48	48.5	39.1	38.7			
U4+	1.16	1.68	1.59	4.67	5.00	4.73	33.7	24.4	24.1			
Np3+	1.22	1.74	1.75	5.41	5.72	5.75	41.8	32.7	32.3			
Np4+	1.13	1.57	1.49	4.22	4.36	4.14	27.7	20.0	19.7			
Pu3+	1.14	1.56	1.54	4.48	9.50	4.47	30.5	22.5	22.2			
Am3+	1.11	1.46	1.45	4.08	3.97	3.95	26.1	18.7	18.4			
Cm3+	1.09	1.40	1.40	3.85	3.66	3.66	23.7	16.7	16.4			
Bk3+	1.06	1.32	1.32	3.55	3.28	3.28	20.7	14.2	13.9			
Cf3+	1.02	1.24	1.23	3.20	2.86	2.86	17.4	11.6	11.3			

Для большей наглядности ниже приводятся графики $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$, $\langle r^6 \rangle$ в зависимости от порядкового номера элемента в таблице Менделеева.





Из таблиц и графиков видно, что идеального согласия между значениями, приведенными в [2, 3] и вычисленными по рассматриваемому алгоритму, не наблюдается. Однако, для грубой оценки применение модифицированных водородоподобных функций для вычисления матричных элементов вполне приемлемо.

Список использованных источников

1. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. —М.: Физматгиз, 1963, - 640 с.
2. Freeman A.J. and Watson R.E. Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions // Phys. Rev., 1962, V. 127, p. 2058-2075
3. Lenander C. J. Parametrized Slater Modified Hartree-Fock Method Applied to Actinide ions // Phys. Rev., 1963, V. 130, p. 1033-1035
4. Krupke W. F. Optical Absorption and Fluorescence Intensities in Several Rare-Earth-Doped Y₂O₃ and LaF₃ Single Crystals// Phys. Rev., 1966, V. 145, p. 325-337

SUMMARY

The algorithm of approximate calculation of matrix elements for lanthanides and actinides on the modified hydrogenic wave functions is designed.