



УДК 539.182

С. Н. ШАШКОВ

МНОГОЭКСПОНЕНТНЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ ВНЕШНИХ ОРБИТАЛЕЙ АТОМА УРАНА

Спектроскопические исследования занимают ведущее место по важности сведений о строении и свойствах многоатомных молекул. Для облегчения интерпретации спектроскопических данных необходим точный количественный расчет молекулярных орбиталей. Одной из основных причин, тормозящих развитие количественных представлений в урансодержащих соединениях, является отсутствие надежных атомных характеристик урана — волновых функций.

Расчет электронного строения молекул, содержащих уран, по мнению авторов работы [1], достаточно проводить в базисе, включающем лишь $6-s$, $6-p$, $5-f$, $6-d$, $7-s$ атомные орбитали (АО) урана. В настоящей работе поэтому предпринята попытка создать базу для квантово-химического исследования урансодержащих соединений — найти волновые функции внешних орбиталей атома урана.

Расчет электронного строения уранилов сводится в методе МО ЛКАО к решению уравнений Хартри—Фока—Рутаана для систем с открытой оболочкой. Матричные элементы теории, входящие в эти уравнения, определены в базисе одноэлектронных функций — атомных орбиталей χ_μ . Нахождение волновой функции Ψ требует поэтому выбора АО χ_μ , которые должны давать хорошее приближение к истинным волновым функциям атомов и допускать аналитическое выражение нужных интегралов.

В качестве радиальных частей АО используют слейтеровские функции:

$$R_{nl}(r) = [(2n)!]^{-1/2} (2\xi^{n+1/2} r^{n-1} \exp(-\xi r), \quad (1)$$

где n — главное квантовое число; ξ — орбитальная экспонента, задающая положение максимума электронной плотности от центра атома и связанная с экранирующим влиянием других электронов на рассматриваемый [2].

Однако одна функция вида (1) сравнительно плохо воспроизводит форму наилучших хартри-фовских атомных орбиталей, т. е. тех, которые получаются в численном виде при решении задач Хартри—Фока—Рутаана применительно к атому. Значительно лучшее приближение к хартри-фовским АО достигается при использовании радиальной части АО $R_{nl}(r)$ в виде линейной комбинации слейтеровских функций:

$$R_{nl}(r) = \sum_i^k c_i N_i r^{n_i-1} \exp(-\xi_i r), \quad (2)$$

где c — постоянные разложения; N_i — нормировочный множитель. По определению

$$N_i = [(2n_i)!]^{-1/2} (2\xi_i)^{n_i+1/2}. \quad (3)$$

Многоэкспонентные волновые функции
внешних орбиталей атома урана

Орбиталь U	n_i	c_i	ξ_i	N_i
6-s	1	0,020809	114,701200	2456,868646
	2	-0,192682	24,955790	3592,507425
	3	0,343799	23,669910	27203,630028
	4	-0,606543	12,190360	8688,586100
	5	0,744661	9,516075	5718,757342
	6	-0,126295	5,184256	182,805115
	6	-0,905448	3,699624	20,396273
6-p	2	0,056107	42,721040	13774,438674
	3	-0,608175	14,864490	5339,047476
	4	0,768259	15,905450	28762,825217
	5	-0,483501	7,762602	1865,622276
	6	0,715802	4,078738	38,454241
	6	0,416851	2,564176	1,882294
5-f	4	0,248125	16,138050	30704,672811
	5	-0,690661	5,449803	266,610887
	5	-0,428315	2,794871	6,772877
6-d	3	0,052785	30,797430	68350,139511
	4	-0,151185	13,446010	13506,572477
	5	0,282886	7,385526	1418,669828
	6	-0,642136	2,963361	4,820878
	6	-0,497130	1,591750	0,084862
7-s	1	0,005418	119,309600	2606,412082
	2	-0,030053	30,691470	6025,784461
	3	0,173657	16,453930	7618,728464
	4	-0,222945	15,863490	28422,943058
	5	0,169063	8,367640	2819,031249
	6	-0,277586	4,457168	68,455763
	7	0,598305	1,903177	0,076492
	7	0,522268	1,117140	0,001407

Поскольку слейтеровские АО похожи на хартри-фоковские как вблизи ядра атома, так и при $r \rightarrow \infty$, линейные комбинации в (2) уже небольшого числа функций χ_μ позволяют хорошо аппроксимировать хартри-фоковские атомные орбитали.

Согласно [3, 4], для правильной передачи узлового характера (nl) -орбиталей требуется $(n-l)$ функций (l — орбитальное квантовое число). Для точного описания поведения волновой функции Ψ при больших r последний член в (2) представляют в виде суммы двух членов с одинаковыми n_i :

$$K = n - l + 1. \quad (4)$$

С целью нахождения численных хартри-фоковских функций атома урана, приведенных в [5], по типу (2) с учетом (4), мы воспользовались программой, описанной в [6]. Все расчеты велись с двойной точностью. Метод состоял в следующем: минимизировался функционал

$$F(\vec{c}, \vec{\xi}) = \sum_{j=1}^M \left[\sum_{i=1}^k c_i N_i r_M^{n_i-1} \exp(-\xi_i r_M) - R^{X\Phi}(r_M) \right]^2 \quad (5)$$

по методу Давидона — Флетчера-Павелла, где $\vec{c}$, $\vec{\xi}$ — два вектора размерности $(1, K)$, содержащие c_i и ξ_i ; $R^{X\Phi}(r)$ — значение хартри-фоковской функции в точке r . Суммирование в (5) осуществлялось по всем точкам, указанным в [5].

Таблица 2

Значения $F(\vec{c}, \vec{\xi})$ для внешних орбиталей атома урана, вычисленные по формуле (5)

Орбиталь атома урана	По нашим данным, $\times 10^3$	По данным из [7], $\times 10^3$
5-f	7,712657	7,712832
6-d	59,606190	71,416900
7-s	1,517964	3,450129

Начальные значения c_{i0} и ξ_{i0} выбирались по методу, описанному в [7]. Результаты счета — многоэкспонентные волновые функции для внешних орбиталей атома урана — сведены в табл. 1.

Сравнение полученных данных с результатами работы [7] для 7—s, 6—d, 5—f орбиталей атома урана показывает, что вычисленные многоэкспонентные волновые функции лучше описывают хартри-фоковые функции [5], чем разложения, приведенные в [7] (табл. 2).

Волновые функции внешних оболочек урана, найденные в настоящей работе, могут быть использованы в фи-

зике атомных столкновений, молекулярной физике, физике твердого тела, а также для квантово-химических расчетов урансодержащих соединений.

Список литературы

1. Жуков В. П., Губанов В. А., Анисимов В. И. // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 46. № 1. С. 85.
2. Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей и квантовой химии. М., 1976.
3. Richardson J. W., Powell R. R. // Journ. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 4. P. 796.
4. Richardson J. W., Powell R. R. Ibid. 1962. V. 36. № 4. P. 1057.
5. Мэнн J. B. // Atomic Data. 1973. V. 12. № 1. P. 86.
6. Химмельблау. Прикладное нелинейное программирование. М., 1975.
7. Нефедов В. С. // Радиохимия. 1980. Т. 22. № 4. С. 479.

Поступила в редакцию 27.10.87.

УДК 539.107.43

О. М. АНШАКОВ, С. А. ВЕРЕЗУБОВА,
НГУЕН БАК ХА, В. А. ЧУДАКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОТЯЖЕННОГО ДЕТЕКТОРА НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

Использование жидких сцинтилляторов (ЖС) позволяет создавать позиционно-чувствительные детекторы (ПЧД) с большими рабочими объемами. Вместе с тем меньший по сравнению с твердотельными сцинтилляторами световой ход ЖС предъявляет повышенные требования к уровню шумов фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) ПЧД и качеству собирания света на его фотокатод.

Для однокоординатных ПЧД с малыми относительно длины попереч-