



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

Κατεύθυνση: Γενική Φυσική

ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

A.M. 603

***Καταστάσεις Rydberg  $3sn\ell$ ,  $n \geq 20$ ,  $\ell = 0, 2$  του ατόμου του Mg:***  
***Υπολογισμός ενεργειακών επιπέδων και στοιχείων πίνακα διφωτονικής***  
***διέγερσης από τη θεμελιώδη κατάσταση  $3s^2$***

Ιούλιος 2021

## Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	2
1.1 Υπολογισμοί ατομικών ενεργειακών επιπέδων και ρυθμών μεταβάσεων και ο σκοπός της παρούσας εργασίας.....	2
1.2 Το άτομο του Μαγνησίου.....	4
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ.....	10
2.1 Πολυ-ηλεκτρονιακά άτομα: Εξίσωση Schrödinger, ενεργειακή δομή & παραμετρικά κεντρικά δυναμικά.....	10
2.2 Άτομα με δύο ηλεκτρόνια σθένους: Οι δέσμιες καταστάσεις Rydberg των Αλκαλικών Γαιών.....	12
2.3 Διφωτονικές Μεταβάσεις.....	15
3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗΣ ΕΠΙΛΥΣΗΣ.....	19
3.1 Αριθμητική επίλυση της ακτινικής εξίσωσης Schrödinger.....	19
3.2 Ακτινική εξίσωση Schrödinger για το ιόν $Mg^+$ & τη θεμελιώδη του κατάσταση.....	23
3.3 Ακτινική εξίσωση Schrödinger για τις καταστάσεις $3sn\ell$ του Mg.....	26
3.4 Αριθμητική επίλυση της ακτινικής εξίσωσης Dalgarno-Lewis.....	27
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	30
4.1 Κυματοσυνάρτηση $P_{3s}^+(r)$ του ιόντος και $P_{3s}(r)$ του ατόμου.....	30
4.2 Η σειρά $^1S$ .....	32
4.3 Η σειρά $^1D$ .....	35
4.4 Στοιχεία πίνακα.....	36
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	41
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	43
ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	45

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία υπολογίστηκαν οι ενεργειακές θέσεις των υψηλά διεγερμένων καταστάσεων Rydberg  $3sns$  και  $3snd$   $n \geq 20$  του ατόμου του Mg καθώς και των στοιχείων πίνακα της διφωτονικής διέγερσής τους από τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου. Τα δεδομένα αυτά είναι απαραίτητα για την ολοκλήρωση ενός θεωρητικού μοντέλου μέσω του οποίου θα αναλυθούν πειραματικά δεδομένα που καταγράφηκαν στο εργαστήριο Ατομικής και Μοριακής Φυσικής του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για τον υπολογισμό υιοθετήθηκε ένα παραμετρικό δυναμικό που είναι διαθέσιμο στην βιβλιογραφία και περιγράφει την αλληλεπίδραση του κάθε ηλεκτρονίου σθένους με το διπλά φορτισμένο ιόν  $Mg^{+2}$ . Αρχικά επιλύθηκε αριθμητικά η εξίσωση Schrödinger για το δυναμικό αυτό για να ληφθεί η κυματοσυνάρτηση του μη-διεγερμένου ηλεκτρονίου σθένους ( $Mg^+ 3s$ ). Μέσω δε αυτής της κυματοσυνάρτησης υπολογίστηκαν οι ενεργειακοί όροι που αντιπροσωπεύουν την αλληλεπίδραση των δύο ηλεκτρονίων σθένους ( $3s$  και  $n\ell$ ,  $\ell=0,2$ ). Οι όροι αυτοί προστέθηκαν στο παραμετρικό δυναμικό και η εξίσωση Schrödinger επιλύθηκε εκ νέου για κάθε κατάσταση  $n\ell$  του δεύτερου ηλεκτρονίου σθένους. Τέλος, οι ενεργειακές θέσεις και οι κυματοσυναρτήσεις που υπολογίστηκαν μέσω αυτής της διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου κατά την εφαρμογή της μεθόδου Dalgarno-Lewis, μέσω της οποίας προέκυψαν τα διπολικά στοιχεία πίνακα διφωτονικής διέγερσης των διεγερμένων καταστάσεων από τη θεμελιώδη κατάσταση. Οι λόγοι των υπολογισμένων στοιχείων πίνακα για μετάβαση σε καταστάσεις  $3snd$  ως προς αυτά για μεταβάσεις σε  $3sns$  βρίσκονται σε καλή ποιοτική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Υπολογισμοί ατομικών ενεργειακών επιπέδων και ρυθμών μεταβάσεων και ο σκοπός της παρούσας εργασίας.

Η θεωρητική μελέτη της δομής των ατόμων, δηλαδή ο υπολογισμός των καταστάσεων και της αντίστοιχης ενέργειας τους, μπορεί να επιτευχθεί μέσω της επίλυσης της διαφορικής εξίσωσης Schrödinger. Ωστόσο, είναι γνωστό, ότι για άτομα με περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια το πρόβλημα είναι αρκετά περίπλοκο, γιατί εκτός από την αλληλεπίδραση κάθε ηλεκτρονίου με τον πυρήνα υπάρχει και η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων. Λόγω της τελευταίας, το πρόβλημα δεν εμφανίζει σφαιρική συμμετρία, οπότε και δεν μπορεί να διαχωριστεί η κυματοσυνάρτηση σε ένα ακτινικό και ένα γωνιακό μέρος όπως στο άτομο του Υδρογόνου. Ως αποτέλεσμα η εξίσωση Schrödinger δεν μπορεί να επιλυθεί επακριβώς. Έτσι, είναι απαραίτητη η εφαρμογή διάφορων προσεγγιστικών μεθόδων, όπως η μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου (self-consistent Field), Hartree-Fock, μέθοδος μεταβολών, θεωρία διαταραχών κ.α. [1]. Οι προσεγγίσεις που μπορούν να γίνουν εξαρτώνται από το μέγεθος και την περιπλοκότητα του εκάστοτε ατόμου, καθώς και της ηλεκτρονιακής διάταξης που ενδιαφέρει.

Εκτός από τα ενεργειακά επίπεδα ενός ατόμου, ενδιαφέρει ιδιαίτερα και η αλληλεπίδρασή του με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που οδηγεί, μεταξύ άλλων, και στις μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων. Για παράδειγμα, υποθέτοντας μεταβάσεις ενός ηλεκτρονίου, η απορρόφηση κάποιου αριθμού φωτονίων μπορεί να προκαλέσει τη μετάβαση του ηλεκτρονίου αυτού από μία αρχική κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας σε μια διεγερμένη υψηλότερης ενέργειας. Επίσης, οι διεγερμένες καταστάσεις έχουν κάποιο χρόνο ζωής και αποδιεγείρονται προς άλλες χαμηλότερης ενέργειας, εκπέμποντας ένα ή περισσότερα φωτόνια. Η πιθανότητα κάθε μετάβασης (είτε κατά την απορρόφηση είτε κατά την εκπομπή) εξαρτάται από τα λεγόμενα στοιχεία πίνακα. Τα τελευταία είναι ολοκληρώματα που εμπλέκουν την κυματοσυνάρτηση της αρχικής και της τελικής κατάστασης και έναν τελεστή που περιγράφει τον μηχανισμό που προκαλεί τη μετάβαση (οι ιδιότητες του οποίου οδηγούν στους λεγόμενους κανόνες επιλογής που καθορίζουν ποιες μεταβάσεις είναι επιτρεπτές). Συνεπώς, η πρόβλεψη της πιθανότητας μετάβασης απαιτεί τη γνώση του μηχανισμού και των κυματοσυναρτήσεων των καταστάσεων που ενδιαφέρουν (και των αντίστοιχων ενεργειών τους που προσδιορίζονται και αυτές κατά την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger). Σήμερα το πρόβλημα της πρόβλεψης αυτής συνεχίζει να έχει μεγάλο ενδιαφέρον και πολλές εφαρμογές[2].

Όταν η ακτινοβολία με την οποία διεγείρονται τα ηλεκτρόνια βρίσκεται στη φασματική περιοχή του ορατού/υπεριώδους η διέγερση αφορά τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στιβάδων του ατόμου, δηλαδή τα ηλεκτρόνια σθένους (οι ενέργειες των ηλεκτρονίων των κλειστών στοιβάδων απαιτούν συνήθως ακτίνες Χ). Επιπλέον, ευκολότερο να μελετηθούν είναι τα άτομα που διαθέτουν ένα ηλεκτρόνιο σθένους, εκείνα δηλαδή που ανήκουν στην ομάδα των αλκαλίων. Σε αυτά το εξωτερικό ηλεκτρόνιο κινείται εντός του ελκτικού δυναμικού που δημιουργεί ο πυρήνας και του δυναμικού που δημιουργούν τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια των κλειστών φλοιών, οι οποίοι είναι σφαιρικά συμμετρικοί. Έτσι, το πρόβλημα παρουσιάζει σφαιρική συμμετρία με αποτέλεσμα η εξίσωση Schrödinger να μπορεί να απλουστευτεί. Πιο συγκεκριμένα, δίνεται η δυνατότητα περιγραφής των παραπάνω αλληλεπιδράσεων μέσω σφαιρικά συμμετρικών (ακτινικών) παραμετρικών δυναμικών, εντός των οποίων κινείται το εξωτερικό ηλεκτρόνιο [17,3]. Με αυτόν τον τρόπο η εξίσωση Schrödinger μπορεί να διαχωριστεί σε ένα γνωστό γωνιακό μέρος και ένα ακτινικό το οποίο μπορεί να επιλυθεί αριθμητικά.

Η μέθοδος των παραμετρικών δυναμικών μπορεί να γενικευτεί και στην περίπτωση των αλκαλικών γαιών, δηλαδή ατόμων που διαθέτουν δύο ηλεκτρόνια  $s$  στην εξωτερική στιβάδα. Για τις δέσμιες καταστάσεις που ενδιαφέρουν εδώ και στις οποίες ένα ηλεκτρόνιο σθένους είναι υψηλά διεγερμένο, η αλληλεπίδραση αυτού του διεγερμένου ηλεκτρονίου με τον πυρήνα και τους κλειστούς φλοιούς εξακολουθεί να έχει σφαιρική συμμετρία. Επιπλέον, το μη-διεγερμένο ηλεκτρόνιο  $s$  είναι σφαιρικά συμμετρικό. Το πρόβλημα εδώ είναι η αναπαράσταση μέσω ακτινικών όρων δυναμικής ενέργειας της αλληλεπίδρασης των δύο ηλεκτρονίων και των φαινομένων εναλλαγής.

Στο εργαστήριο Ατομικής και Μοριακής Φυσικής του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων έχουν καταγραφεί πειραματικά φάσματα υψηλά διεγερμένων καταστάσεων του Mg και του Sr υπό την παρουσία στατικού ηλεκτρικού πεδίου. Η θεωρητική ανάλυση και αναπαραγωγή των φασμάτων αυτών απαιτεί τη (σχετική) γνώση των στοιχείων πίνακα *απουσία πεδίου*. Για τον λόγο αυτόν στην παρούσα εργασία έχουμε αναπτύξει μια μέθοδο αριθμητικής επίλυσης της εξίσωσης Schrödinger για τα άτομα που διαθέτουν δύο ηλεκτρόνια σθένους και την εφαρμόζουμε στο άτομο του Μαγνησίου. Συγκεκριμένα, θεωρούμε την μετάβαση του ενός ηλεκτρονίου σθένους από τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου σε μια υψηλά διεγερμένη, με την απορρόφηση δύο φωτονίων. Οι κανόνες επιλογής των διπολικών μεταβάσεων προβλέπουν ότι σε μια διφωτονική μετάβαση από μία αρχική κατάσταση  $s$  το ηλεκτρόνιο μπορεί να διεγερθεί σε τελικές καταστάσεις  $s$  και  $d$ . Κατ' αρχήν, λοιπόν, επιλύεται η εξίσωση Schrödinger ώστε οι υπολογισμένες ενέργειες αυτών των διεγερμένων καταστάσεων να

αναπαράγουν τις αντίστοιχες πειραματικές που υπάρχουν στην βιβλιογραφία. Έπειτα, χρησιμοποιούνται οι υπολογισμένες κυματοσυναρτήσεις για να υπολογιστούν τα στοιχεία πίνακα των προαναφερθέντων διφωτονικών μεταβάσεων και τελικά ο ζητούμενος λόγος αυτών των στοιχείων πίνακα για τις δύο σειρές καταστάσεων  $3sns$  και  $3snd$ .

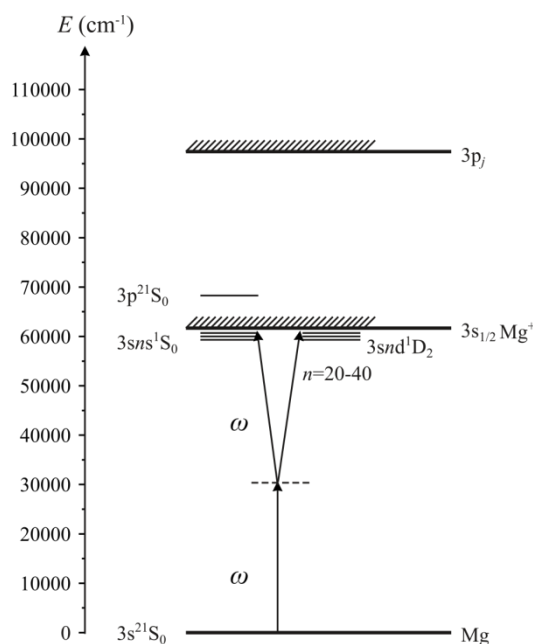
## 1.2 Το άτομο του Μαγνησίου

Το άτομο του Μαγνησίου ανήκει στις αλκαλικές γαίες και ο ατομικός του αριθμός ισούται με  $Z=12$ . Η θεμελιώδης ηλεκτρονιακή διάταξή του είναι  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ , δηλαδή διαθέτει δύο κλειστούς φλοιούς και δύο ηλεκτρόνια σθένους. Επειδή το Μαγνήσιο είναι σχετικά ελαφρύ άτομο, η αλληλεπίδραση spin-τροχιάς είναι ασθενής και μπορούμε να περιγράψουμε τις καταστάσεις των δύο ηλεκτρονίων σθένους μέσω της σύζευξης L-S. Τα ηλεκτρόνια που ανήκουν σε κλειστούς φλοιούς δεν συμμετέχουν στις στροφορμές του ατόμου. Ως γνωστόν, στη σύζευξη L-S ο φασματοσκοπικός συμβολισμός είναι  $^{2S+1}L_J$ , όπου L είναι ο κβαντικός αριθμός της ολικής τροχιακής στροφορμής, S είναι ο κβαντικός αριθμός του ολικού spin και J είναι ο κβαντικός αριθμός της ολικής στροφορμής. Η θεμελιώδης κατάσταση γράφεται ως  $3s^2 \ ^1S_0$  (για λόγους απλότητας παραλείπονται οι κλειστοί φλοιοί). Ο συνδυασμός του κανόνα επιλογής  $\Delta S=0$  των διπολικών μεταβάσεων σε συνδυασμό με την απλή ( $S=0$ ) θεμελιώδη κατάσταση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μόνον οι απλές δέσμιες καταστάσεις  $3sn\ell \ ^1L_{J=L=\ell}$  μπορούν να διεγερθούν ικανοποιητικά. Επιπλέον, για τις καταστάσεις με  $n \sim 30$  για τις οποίες ενδιαφερόμαστε εδώ ακόμη και τα μικρά φαινόμενα της αλληλεπίδρασης spin-τροχιάς και ο ενεργειακός διαχωρισμός απλών ( $S=0$ ) και τριπλών ( $S=1$ ) καταστάσεων μπορούν προσεγγιστικά να αγνοηθούν, οπότε και αναφερόμαστε απλώς στις σειρές  $3sn\ell$  ( $^1L$  με  $L=\ell$ ).

Στην παρούσα εργασία ενδιαφερόμαστε για τις διφωτονικές μεταβάσεις  $3s^2 \xrightarrow{2\omega} 3sn\ell$  (η διαφορά ενέργειας μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης είναι διπλάσια της ενέργειας  $\omega$  κάθε φωτονίου που απορροφάται), όπως φαίνεται στο σχήμα 1. Όπως είπαμε και παραπάνω, οι κανόνες επιλογής των διπολικών μεταβάσεων προβλέπουν ότι ο κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής μπορεί να πάρει τις τιμές  $\ell=0$  (s καταστάσεις) και  $\ell=2$  (d καταστάσεις). Έτσι, είναι απαραίτητο να υπολογιστούν οι ενέργειες και οι κυματοσυναρτήσεις των σειρών των διάκριτων καταστάσεων  $3sns$  και  $3snd$  για κάθε τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού  $n=3,4,5 \dots \sim 40$ .

Πρέπει να τονιστεί ότι οι σειρές  $3sns \ ^1S_0$  και  $3snd \ ^1D_2$  δεν έχουν τελείως ξεκάθαρο «χαρακτήρα», αλλά υπάρχει ανάμειξη μεταξύ των διατάξεων αυτών με διπλά διεγερμένες διατάξεις ίδιας συμμετρίας. Συγκεκριμένα, οι σειρές αυτές διαταράσσονται σε μεγαλύτερο βαθμό

από τις καταστάσεις  $^1S_0$  και  $^1D_2$ , αντίστοιχα, της διάταξης  $3p^2$ . Η κατάσταση  $3p^2 \ ^1S_0$  έχει παρατηρηθεί πειραματικά [4,5] και η θέση της σημειώνεται στο ενεργειακό διάγραμμα του σχήματος 1. Παρόλο που βρίσκεται λίγο πάνω από το πρώτο κατώφλι ιονισμού του Mg ( $3s_{1/2}$ ) διαταράσσει τη σειρά  $3sns$  στο σύνολο της [6]. Ωστόσο, από τα δεδομένα της βιβλιογραφίας φαίνεται ότι οι καταστάσεις  $3sns$  που επηρεάζονται περισσότερο από αυτήν είναι εκείνες που βρίσκονται ενεργειακά χαμηλότερα. Πράγματι, σύμφωνα με το NIST (National institute of standards and technology, [7]), η κατάσταση που διαταράσσεται περισσότερο είναι η θεμελιώδης  $3s^2 \ ^1S_0$  που περιέχει 7% χαρακτήρα  $3p^2$ .



Σχήμα 1 Ενεργειακό διάγραμμα του ατόμου του Mg και το ιόντος του  $\text{Mg}^+$ .

Οι υψηλότερα διεγερμένες καταστάσεις  $3sns$  διαταράσσονται επίσης από την  $3p^2 \ ^1S_0$  αλλά σε πολύ μικρότερο ποσοστό και για τις καταστάσεις με  $n > 20$  που μας ενδιαφέρουν, αυτό το ποσοστό ανάμειξης είναι τόσο μικρό που μπορεί με καλή προσέγγιση να αγνοηθεί. Επιπλέον, τα χαμηλά μέλη της σειράς  $3sns$  αναμειγνύονται ελαφρώς και με τη διάταξη  $3d^2 \ ^1S_0$  (η  $3s4s$  περιέχει 2% ποσοστό της  $3d^2$ , ενώ η  $3s5s$  περιέχει 1%). Συνεπώς και αυτή η ανάμειξη μπορεί να αγνοηθεί τόσο για τη θεμελιώδη κατάσταση όσο και για τις καταστάσεις  $3sns$  με  $n > 20$ .

Ο διαταράκτης  $3p^2 \ ^1D$  της σειράς  $3snd$  δεν έχει βρεθεί πειραματικά. Θεωρητικά [8,9] αναμένεται να είναι πάνω από το πρώτο κατώφλι ιονισμού αλλά κοντύτερα σε αυτό από την αντίστοιχη κατάσταση  $^1S$ . Και εδώ η σειρά  $3snd$  διαταράσσεται στο σύνολό της και μάλιστα σε πιο έντονο βαθμό από ότι η σειρά  $3sns$  από την ίδια διάταξη συμμετρίας  $^1S$ . Για αυτόν τον λόγο ο διαταράκτης δεν μπορεί να χαρακτηριστεί από ένα καλά καθορισμένο επίπεδο [10]. Τα πιο διαταραγμένα μέλη της σειράς  $3snd$  είναι και εδώ τα χαμηλότερα διεγερμένα ( $3 \leq n \leq 18$ ), με τα

πρώτα έξι ( $n=3-8$ ) να περιέχουν το 50% του συνολικού χαρακτήρα  $3p^2 \ ^1D$  [11]. Αυτό συμφωνεί και με τα δεδομένα του NIST [7], όπου φαίνεται ότι η κατάσταση  $3s3d$  περιέχει ποσοστό του διαταράκτη 22% και η  $3s4d$  ποσοστό 13%, ενώ σημειώνονται ποσοστά μέχρι και την  $3s8d$ . Για  $n>8$  το ποσοστό είναι μικρότερο του 1% [12]. Επακόλουθα, για  $n\geq 20$ , η διαταραχή αυτή είναι πολύ μικρή και μπορεί με καλή προσέγγιση να αγνοηθεί.

Συμπερασματικά, οι υψηλά διεγερμένες καταστάσεις  $3sns$  και  $3snd$  με  $n\geq 20$  μπορούν να θεωρηθούν αδιατάρακτες και το μόνο ανησυχητικό στοιχείο στην παρούσα εργασία είναι το μη-αμελητέο ποσοστό ανάμειξης της  $3p^2 \ ^1S$  στη θεμελιώδη κατάσταση που είναι η αρχική κατάσταση των διεγέρσεων που θέλουμε να μελετήσουμε. Πρέπει όμως να τονιστεί ότι η πιθανότητα διφωτονικής διέγερσης των επιπέδων  $3sns$  και  $3snd$  από μία διάταξη  $3p^2$  μπορεί να αποδειχθεί ότι είναι αμελητέα γιατί, μεταξύ άλλων, απαιτεί την «ταυτόχρονη» πραγματοποίηση μεταβάσεων και από τα δύο ηλεκτρόνια σθένους. Όμως το (κατ' απόλυτη τιμή) μέγεθος των στοιχείων πίνακα που περιγράφουν τις διφωτονικές μεταβάσεις  $3s^2 \xrightarrow{2\omega} 3sn\ell=0,2$  μπορεί να επηρεαστεί από το ποσοστό του χαρακτήρα  $3s^2$  στη θεμελιώδη κατάσταση. Από την άλλη, ο λόγος των στοιχείων πίνακα  $\langle 3s|\hat{T}|nd\rangle / \langle 3s|\hat{T}|ns\rangle$  ( $\hat{T}$  είναι ο τελεστής που προκαλεί την μετάβαση), αναμένεται να είναι ανεξάρτητος του ποσοστού αυτού και άρα ακριβέστερος και περισσότερο αξιόπιστος.

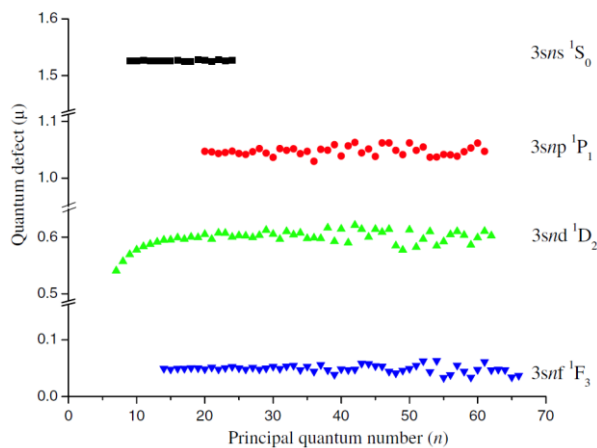
Όταν ένα από τα δύο ηλεκτρόνια σθένους είναι διεγερμένο σε μία κατάσταση πολύ μεγάλου  $n$ , τα ενεργειακά επίπεδα δίνονται από τη σχέση Rydberg

$$E_n = IP_{Mg} - \frac{Ryd_{Mg}}{v_n^2}. \quad (1)$$

Στην (1) με  $IP_{Mg}$  συμβολίζουμε το δυναμικό ιονισμού του Mg στο οποίο συγκλίνει η σειρά (εδώ το πρώτο,  $3s_{1/2}$ ),  $Ryd_{Mg}$  είναι η σταθερά Rydberg του Mg και  $v_n$  ο ενεργός κβαντικός αριθμός που αντικαθιστά τον κύριο κβαντικό αριθμό  $n$  που εμφανίζεται στην παρόμοια σχέση των υδρογονοειδών. Ο ενεργός κβαντικός αριθμός ισούται με  $v_n=n-\mu_\ell$ , όπου η παράμετρος  $\mu_\ell$  ονομάζεται κβαντική ατέλεια και αποτελεί μέτρο της εισχώρησης του ηλεκτρονίου σθένους στην περιοχή του ιόντος. Η τιμή της μειώνεται δραστικά με την αύξηση του κβαντικού αριθμού της στροφορμής  $\ell$ . Ως συνάρτηση του  $n$  (δηλαδή της ενέργειας) παραμένει πρακτικά αμετάβλητη και συγκλίνει σε μια σταθερή τιμή κοντά στο κατώφλι [13], αλλά για τις χαμηλά διεγερμένες καταστάσεις (όπου η σχέση Rydberg ισχύει μόνον προσεγγιστικά) ή/και όταν υπάρχει ανάμειξη διατάξεων μπορεί να μεταβάλλεται ισχυρά. Συνολικά, για κάθε άτομο (και θεωρώντας ότι μόνον ένα ηλεκτρόνιο σθένους είναι διεγερμένο) η συμπεριφορά της κβαντικής ατέλειας συναρτήσει



του κύριου κβαντικού αριθμού είναι χαρακτηριστική κάθε σειράς δεδομένου  $\ell$ . Στο Σχήμα 2, βλέπουμε αυτή τη συμπεριφορά σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα της αναφοράς [13], για τις σειρές  $3sn\ell$   $^1S$ ,  $^1P$ ,  $^1D$  και  $^1F$  ( $\ell=L$ ) του Mg. Τα περισσότερα από τα δεδομένα αυτά που αφορούν στις καταστάσεις με  $6 < n < 53$  (εκτός από τις καταστάσεις  $^1S$  όπου  $7 < n < 25$ ) χρησιμοποιήθηκαν για την ακριβή εύρεση της θέσης του κατωφλίου  $3s_{1/2}$ . Από την ανάλυση αυτή προσδιορίστηκαν και οι τιμές της κβαντικής ατέλειας στο κατώφλι ιονισμού για κάθε τιμή του  $\ell$ . Οι τιμές αυτές δίνονται στον πίνακα 1.



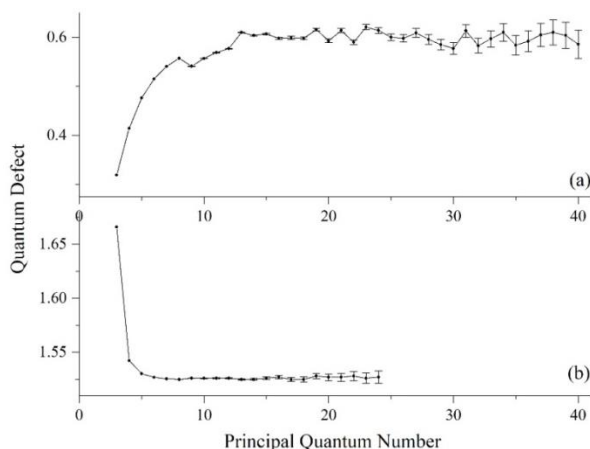
Σχήμα 2. Πειραματικές τιμές της κβαντικής ατέλειας συναρτήσει του κύριου κβαντικού αριθμού σύμφωνα με τους Rafiq et al [13].

Πίνακας 1. Τιμές της κβαντικής ατέλειας για κάθε αριθμό τροχιακής στροφορμής στο όριο ιονισμού όπως βρέθηκαν από τους Rafiq et al [13].

Καταστάσεις ( $^1L$ )	Κβαντική ατέλεια $\mu_\ell$ κατωφλίου ιονισμού
$3sns$	1.526(2)
$3snp$	1.046(2)
$3snd$	0.602(2)
$3snf$	0.049(2)

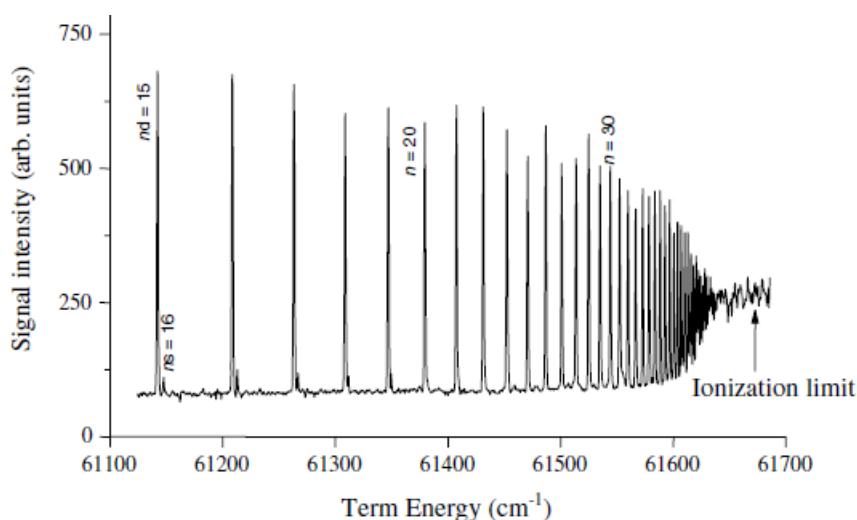
Επικεντρώνοντας τώρα την προσοχή μας στις σειρές  $3sn\ell$   $^1S$  και  $^1D$  που μας ενδιαφέρουν, στο σχήμα 3 ξανασχεδιάζουμε τις τιμές της κβαντικής ατέλειας συναρτήσει του κύριου κβαντικού αριθμού, προσθέτοντας αυτή τη φορά και τα δεδομένα του NIST [7] για τα χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα που λείπουν από τους Rafiq et al [13] (δηλαδή τα μέλη  $n=3-7$  της σειράς  $^1S$  στο σχήμα 3(b) και τα μέλη  $n=3-8$  της σειράς  $^1D$  στο σχήμα 3(a)). Επιπλέον, έχουν προστεθεί και τα σφάλματα της κβαντικής ατέλειας. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται ο κύριος κβαντικός αριθμός η κβαντική ατέλεια της σειράς  $^1S$  αρχικά μειώνεται απότομα, για  $n=7$  παίρνει την ελάχιστη τιμή της και έπειτα αυξάνεται ελαφρά και τελικά σταθεροποιείται (εντός σφάλματος).

Από την άλλη, όπως φαίνεται στο σχήμα 3(a), η σειρά  $^1D$  παρουσιάζει αντίθετη συμπεριφορά, δηλαδή για  $n=3-18$  η τιμή της  $\mu_{l=2}$  αυξάνεται πρακτικά μονότονα με την αύξηση του  $n$  και σταδιακά συγκλίνει στη σταθερή τιμή του πίνακα 1.



Σχήμα 3. Κβαντική ατέλεια συναρτήσεως του κύριου κβαντικού αριθμού για τις σειρές (a)  $^1D_2$  ( $n=3-8$  [7]) και (b)  $^1S_0$  ( $n=3-7$  [7]) σύμφωνα με τους Rafiq et al [13] μαζί με τα σφάλματα των μετρήσεων.

Είναι τέλος κατ' αρχήν αξιοπερίεργο ότι, αντίθετα με τις άλλες σειρές, η σειρά  $^1S$  είναι καταγραμμένη μόνον μέχρι το  $n=25$ . Η εξήγηση του γεγονότος αυτού φαίνεται στο σχήμα 4 που δείχνει ένα τμήμα του φάσματος ιονισμού του Mg μετά από τη διφωτονική διέγερση των επιπέδων  $3sns$  και  $3snd$  [13]. Παρατηρούμε ότι τα μέλη της σειράς  $^1S$  με κύριο κβαντικό αριθμό  $n$  βρίσκονται πάρα πολύ κοντά στα μέλη της σειράς  $^1D$  με κύριο κβαντικό αριθμό  $(n-1)$ . Αυτό οφείλεται στο ότι η κβαντική ατέλεια των καταστάσεων  $ns$  διαφέρει σχεδόν κατά μία μονάδα από εκείνες των καταστάσεων  $nd$  όπως μπορούμε να δούμε και στον πίνακα 1. Επίσης, οι φασματικές γραμμές των μελών  $3sns$  έχουν πολύ μικρή ένταση σε σχέση με τις αντίστοιχες των μελών  $3s(n-1)d$  και για μεγάλες τιμές του  $n$  οι πρώτες «συγχωνεύονται» με τις δεύτερες (οι καταστάσεις  $3sns$  δεν φαίνονται στο σχήμα 4 για  $n>20$ ).



Σχήμα 4. Τμήμα του φάσματος του Mg. Διφωτονική διέγερση  $3s^2 \rightarrow 3sn(s+d)$  όπως καταγράφηκε από τους Rafiq et al [13].

Η θεωρητική μεθοδολογία που αναπτύσσεται στην παρούσα εργασία έχει ως σκοπό την εφαρμογή της για τον ποσοτικό υπολογισμό της σχετικής έντασης των παραπάνω φασματικών γραμμών ( $[\langle 3s|\hat{T}|nd\rangle / \langle 3s|\hat{T}|ns\rangle]^2$ ). Για την εύρεση αυτής της σχετικής έντασης απαιτείται ο υπολογισμός των στοιχείων πίνακα της διέγερσης, που με τη σειρά τους απαιτούν τη γνώση της ενέργειας και των ακτινικών κυματοσυναρτήσεων του διεγερμένου ηλεκτρονίου. Εδώ προσπαθούμε να υπολογίσουμε τις ακτινικές κυματοσυναρτήσεις που αναπαράγουν το παραπάνω δέσμιο φάσμα, δηλαδή τη συμπεριφορά της κβαντικής ατέλειας ως προς το  $n$  όπως αυτή φαίνεται στο σχήμα 3, τουλάχιστον για  $n \geq 20$ . Στις ενότητες που ακολουθούν περιγράφουμε με λεπτομέρεια το θεωρητικό μοντέλο, την αριθμητική του επίλυση και τα αποτελέσματά που προέκυψαν από την εφαρμογή του.

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

### 2.1 Πολυ-ηλεκτρονιακά άτομα: Εξίσωση Schrödinger, ενεργειακή δομή & παραμετρικά κεντρικά δυναμικά

Για τον υπολογισμό των ενεργειακών επιπέδων των πολυηλεκτρονιακών ατόμων και ιόντων (που έχουν  $N \geq 2$  ηλεκτρόνια) είναι αναγκαία η λύση της εξίσωσης Schrödinger  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , όπου  $E$  και  $\Psi$  αναφέρονται στη συνολική ενέργεια και κυματοσυνάρτηση του ατόμου. Ο δε τελεστής της Χαμιλτονιανής  $\hat{H}$  γράφεται σε ατομικές μονάδες (a.u.,  $e=m_e=\hbar=1$ ) ως,

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i \xi_i(r_i) (\bar{\ell}_i \cdot \bar{s}_i) + \dots \quad (2)$$

όπου  $Z$  είναι το πυρηνικό φορτίο,  $r_i$  είναι η απόσταση του  $i$ -οστού ηλεκτρονίου από τον πυρήνα και  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  είναι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων  $i$  και  $j$ . Ο πρώτος όρος της (2) αναφέρεται στο άθροισμα των (τελεστών των) κινητικών ενεργειών όλων των ηλεκτρονίων του ατόμου. Ο δεύτερος όρος περιγράφει την ηλεκτροστατική έλξη του κάθε ηλεκτρονίου  $i$  από τον πυρήνα, ενώ ο τρίτος όρος την ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων. Ο τέταρτος όρος αναφέρεται στη σύζευξη spin-τροχιάς για κάθε ηλεκτρόνιο, ενώ έχουν παραληφθεί όροι μικρής συνεισφοράς όπως η λεγόμενη αλληλεπίδραση spin-spin κ.α. Στην πράξη ακόμη και ο όρος της σύζευξης spin-τροχιάς παραλείπεται κατ' αρχήν από την  $\hat{H}$  και λαμβάνεται υπ' όψιν προσεγγιστικά μέσω της θεωρίας των διαταραχών [1]. Υπάρχουν δε περιπτώσεις (όπως πχ οι καταστάσεις ενός υψηλά διεγερμένου ηλεκτρονίου που μας ενδιαφέρουν στην παρούσα εργασία) όπου ούτε αυτό το προσεγγιστικό βήμα είναι αναγκαίο, διότι τότε ο όρος αυτός οδηγεί σε αμελητέες μετατοπίσεις των ενεργειακών επιπέδων.

Είναι γνωστό ότι η εξίσωση Schrödinger με την Χαμιλτονιανή (2) δεν μπορεί να επιλυθεί επακριβώς και απαιτείται η εφαρμογή προσεγγιστικών μεθόδων. Μια από αυτές είναι η προσέγγιση κεντρικού πεδίου [14] όπου ο μη-κεντρικός όρος των απώσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων αντικαθίσταται εν μέρει από κεντρικά δυναμικά και θεωρούμε ότι κάθε ηλεκτρόνιο κινείται εντός κεντρικού δυναμικού που δημιουργεί ο πυρήνας και τα υπόλοιπα  $(N-1)$  ηλεκτρόνια. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στην εύρεση της ενέργειας και της κυματοσυνάρτησης κάθε ηλεκτρονίου (από τις οποίες υπολογίζονται και οι  $E$  και  $\Psi$ ). Στη συνέχεια μέσω της θεωρίας των διαταραχών υπολογίζονται και οι τελικές διορθώσεις των μεγεθών αυτών που οφείλονται στις εναπομείνουσες ηλεκτρονιακές απώσεις και τη σύζευξη spin-τροχιάς. Προφανώς, η παραπάνω διαδικασία λαμβάνει υπόψη και την Απαγορευτική Αρχή του Pauli που οδηγεί στην οικοδόμηση

διατάξεων των ηλεκτρονίων, όπου κάθε ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε μία κατάσταση κύριου κβαντικού αριθμού  $n$  και κβαντικού αριθμού της τροχιακής στροφορμής  $\ell$ . Στις διατάξεις τα ηλεκτρόνια κατανέμονται σε φλοιούς (που περιλαμβάνουν ηλεκτρόνια ίδιου  $n$ ) και υποφλοιούς (που περιλαμβάνουν ηλεκτρόνια ίδιου  $n$  και  $\ell$ ). Λαμβάνοντας υπ' όψιν και το spin των ηλεκτρονίων, η χωρητικότητα των υποφλοιών είναι ίση με  $2(2\ell+1)$  και των φλοιών ίση με  $2n^2$  [1]. Αποδεικνύεται ότι κάθε συμπληρωμένος (ή κλειστός) φλοιός και υποφλοιός δεν συνεισφέρει στη στροφορμή του ατόμου, η οποία καθορίζεται αποκλειστικά από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια, δηλαδή τα ηλεκτρόνια σθένους. Επιπλέον, υπάρχουν πολλές περιπτώσεις όπου το ενδιαφέρον επικεντρώνεται μόνον στις διατάξεις όπου διεγερμένα είναι αποκλειστικά τα ηλεκτρόνια σθένους. Αποδεικνύεται τότε ότι για τα ηλεκτρόνια αυτά η πυρηνική έλξη μαζί με τις αλληλεπιδράσεις με τα ηλεκτρόνια των αδρανών και «παγωμένων» κλειστών φλοιών και υποφλοιών μπορούν να αντικατασταθούν από τα λεγόμενα κεντρικά παραμετρικά δυναμικά, δηλαδή δυναμικά για τα οποία επιλέγεται μία κατάλληλη αναλυτική μορφή η οποία όμως εξαρτάται από ένα σύνολο παραμέτρων που πρέπει να προσδιοριστούν. Αυτή η προσεγγιστική μέθοδος έχει εφαρμοστεί κυρίως και με μεγάλη επιτυχία στις διατάξεις [...]  $n\ell$  των ατόμων των Αλκαλίων [15] με ένα ηλεκτρόνιο σθένους ([...] συμβολίζει τους κλειστούς φλοιούς και υποφλοιούς). Αγνοώντας την ενέργεια όλων των (υπο)φλοιών, η ενέργεια και η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου σθένους (άρα και του ατόμου) στην κατάσταση  $n\ell$  υπολογίζονται μέσω μιας μονοηλεκτρονιακής εξίσωσης Schrödinger, όπου η (2) αντικαθίσταται από μία μονοηλεκτρονιακή Χαμιλτονιανή που γράφεται ως,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{\text{core}}(\mathbf{a}_\ell; r) \quad (3)$$

με  $U_{\text{core}}(\mathbf{a}_\ell; r)$  το κεντρικό δυναμικό που εξαρτάται από το σύνολο των παραμέτρων  $\mathbf{a}_\ell = \{a_1^{(\ell)}, a_2^{(\ell)}, a_3^{(\ell)}, \dots\}$ . Αποδεικνύεται ότι η εξάρτηση των παραμέτρων από το  $\ell$  οδηγεί σε καλύτερη συμφωνία μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών ενεργειακών επιπέδων. Ο κύριος περιορισμός που τίθεται για τη μορφή του  $U_{\text{core}}$  είναι ότι κοντά στον πυρήνα ( $r \rightarrow 0$ ) θα πρέπει να συμπεριφέρεται ως  $-Z/r$ , ενώ σε μακρινές αποστάσεις ( $r \rightarrow \infty$ ) θα πρέπει να έχει τη μορφή  $-Z_{\text{eff}}/r$ , όπου  $Z_{\text{eff}} = N-1$  είναι το ενεργό φορτίο του ιόντος [14] που «βλέπει» το ηλεκτρόνιο σθένους ( $Z_{\text{eff}}=1$  για ουδέτερα άτομα,  $Z_{\text{eff}}=2$  για απλά φορτισμένα ιόντα κλπ). Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί με δύο τρόπους. Κατά τον πρώτο οι παράμετροι προσδιορίζονται από πρώτες αρχές, δηλαδή χωρίς τη χρήση πειραματικών δεδομένων, πχ μέσω της θεωρίας μεταβολών [1]. Κατά τον δεύτερο ημι-εμπειρικό τρόπο που θα ακολουθήσουμε εδώ, οι παράμετροι επιλέγονται έτσι ώστε να αναπαραγάγουν

όσο το δυνατόν πιστότερα τα πειραματικά ενεργειακά επίπεδα. Στην περίπτωση αυτή ενδιαφέρει κυρίως ο υπολογισμός των κυματοσυναρτήσεων που μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό άλλων παρατηρήσιμων μεγεθών όπως πχ. ο χρόνος ζωής των καταστάσεων και η ενεργός διατομή διέγερσής τους.

## 2.2 Άτομα με δύο ηλεκτρόνια σθένους: Οι δέσμιες καταστάσεις Rydberg των Αλκαλικών Γαιών

Η παραπάνω μέθοδος του παραμετρικού δυναμικού μπορεί και έχει επεκταθεί και για δύο ηλεκτρόνια σθένους έξω από κλειστούς (υπο)φλοιούς [24,15]. Τυπικό παράδειγμα αποτελούν οι Αλκαλικές Γαίες που σχηματίζουν την  $2^N$  ομάδα στοιχείων του περιοδικού πίνακα και των οποίων η θεμελιώδης διάταξη είναι της μορφής  $[...]n_g s^2$  ( $n_g=2,3,4,5$  και 6 για τα Be, Mg, Ca, Sr και Ba, αντίστοιχα). Η Χαμιλτονιανή στην περίπτωση αυτή γράφεται ως,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + U_{\text{core}}(\mathbf{a}_\ell; r_1) - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + U_{\text{core}}(\mathbf{a}_\ell; r_2) + \frac{1}{r_{12}} \quad (4)$$

και αποτελείται από δύο σφαιρικά συμμετρικές μονοηλεκτρονιακές Χαμιλτονιανές και τον όρο  $1/r_{12}$  που περιγράφει την άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων σθένους. Το δυναμικό  $U_{\text{core}}(\mathbf{a}_\ell; r_i)$  περιγράφει την αλληλεπίδραση αυτών των ηλεκτρονίων τόσο με τον πυρήνα όσο και με τα υπόλοιπα  $N-2$  ηλεκτρόνια. Κοντά στον πυρήνα τείνει και εδώ στη μορφή  $-Z/r_i$ , ενώ σε μακρινές αποστάσεις στην μορφή  $-Z_{\text{eff}}/r_i$ , με  $Z_{\text{eff}}=N-2$ .

Μέσω της (4) μπορούμε να χειριστούμε προσεγγιστικά τα άτομα των Αλκαλικών Γαιών με περίπου τον ίδιο τρόπο που μπορούμε να χειριστούμε και το άτομο του He ( $U_{\text{core}}(r_i)=-Z/r_i$  παντού στο χώρο), οπότε και μπορούμε να υπολογίσουμε τις κυματοσυναρτήσεις και τις ενεργειακές θέσεις των διατάξεων  $[...]n_1 \ell_1 n_2 \ell_2$ . Το πρόβλημα όμως συνεχίζει να είναι σχετικά περίπλοκο. Πρώτον, διότι τώρα έχουμε να κάνουμε με δύο μη-διακρίσιμα ηλεκτρόνια, οπότε και πρέπει, τουλάχιστον επί της αρχής, να θεωρήσουμε και φαινόμενα εναλλαγής. Δεύτερον, θα πρέπει να η συνολική κυματοσυνάρτηση να είναι αντισυμμετρική. Τρίτον, ο μη-σφαιρικά συμμετρικός όρος  $1/r_{12}$  δημιουργεί προβλήματα στη λύση των σχετικών εξισώσεων αλλά είναι υπεύθυνος και για την εμφάνιση του φαινομένου της αλληλεπίδρασης διατάξεων (όπου πολλές διατάξεις με διαφορετικά ποσοστά η κάθε μία συμμετέχουν στην κυματοσυνάρτηση μιας κατάστασης) [4-6 και 8-12]. Κάτω όμως από συγκεκριμένες συνθήκες το πρόβλημα επιδέχεται περαιτέρω απλοποίησης. Συγκεκριμένα, αυτό μπορεί να συμβεί όταν η αλληλεπίδραση

διατάξεων μπορεί να αγνοηθεί, έστω και προσεγγιστικά, και ο βαθμός διέγερσης των δύο ηλεκτρονίων είναι πολύ άνισος ( $n_2 \gg n_1$ ).

Η πρώτη από τις παραπάνω συνθήκες μας επιτρέπει να εργαστούμε με μία μόνο διάταξη. Στην παρούσα εργασία ενδιαφερόμαστε για τις δέσμιες διατάξεις όπου μόνο το ένα ηλεκτρόνιο είναι διεγερμένο, δηλαδή της μορφής [...]  $n_g s n \ell$  ( $n_1 = n_g, \ell_1 = s, n_2 = n, \ell_2 = \ell$ ) αν και κατά το παρελθόν η μεθοδολογία που θα αναπτυχθεί παρακάτω έχει εφαρμοστεί και σε περιπτώσεις με δύο διεγερμένα ηλεκτρόνια [16]. Σύμφωνα με τη δεύτερη συνθήκη ( $n \gg n_g$ ) το δεύτερο ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε μια υψηλά διεγερμένη κατάσταση και η πολύ άνιση διέγερση των δύο ηλεκτρονίων μας επιτρέπει να αγνοήσουμε την αντισυμμετρικοποίηση της κυματοσυνάρτησης. Επίσης, το δεύτερο ηλεκτρόνιο “βλέπει” ένα σφαιρικά συμμετρικό ιόν [...]  $n_g s$  φορτίου  $N-1$ . Η σφαιρική συμμετρία του ιόντος προέρχεται εδώ τόσο από τους κλειστούς (υπό)φλοιούς όσο και από το γεγονός ότι το άλλο ηλεκτρόνιο σθένους καταλαμβάνει ένα σφαιρικά συμμετρικό τροχιακό  $s$ . Συνεπώς, το πρόβλημα προσομοιάζει αρκετά με αυτό των Αλκαλίων, οπότε και ακολουθούμε τα δύο κύρια παρακάτω βήματα:

**(I)** Υπολογίζουμε τη ενέργεια και την ακτινική κυματοσυνάρτηση του ιόντος [...]  $n_g s$  που είναι ισοηλεκτρονικό των Αλκαλίων, δηλαδή του ηλεκτρονίου  $n_g s$  χωρίς την παρουσία του άλλου ηλεκτρονίου  $n \ell$ . Η Χαμιλτονιανή είναι της μορφής της (3) και η αντίστοιχη ακτινική εξίσωση Schrödinger (όπου η ακτινική κυματοσυνάρτηση δίνεται μέσω της σχέσης  $R=r^{-1}P$ ) γράφεται ως,

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_1^2} + U_{\text{core}}(\mathbf{a}_{\ell=0}; r_1) - E_{n_g s}^+ \right] P_{n_g s}^+(r_1) = 0. \quad (5)$$

Οι παράμετροι του δυναμικού  $U_{\text{core}}(\mathbf{a}_\ell; r_i)$  είναι επιλεγμένες έτσι ώστε να αναπαραγάγουν τα ενεργειακά επίπεδα του ιόντος, τόσο για την κατάσταση  $n_g s$  όσο και για ένα μεγάλο αριθμό καταστάσεων  $n_1 \ell_1$ .

**(II)** Επιλύουμε την ακτινική εξίσωση Schrödinger για το δεύτερο ηλεκτρόνιο  $n \ell$  λαμβάνοντας υπ’ όψιν φαινόμενα εναλλαγής και τον όρο  $1/r_{12}$ . Κατά τα πρότυπα της χρήσης του πολυπολικού αναπτύγματος αυτού του όρου στο άτομο του He [21], εδώ τον αντικαθιστούμε με δύο σφαιρικά συμμετρικούς όρους:

$$\frac{1}{r_{12}} \approx U_{\text{pen}}(r_2) + U_{\text{d}}(r_2). \quad (6)$$

Το δυναμικό  $U_{\text{pen}}$ , που ονομάζεται και ολοκλήρωμα Hartree, λαμβάνει υπόψη την εισχώρηση της κυματοσυνάρτησης του εξωτερικού ηλεκτρονίου στον χώρο που καταλαμβάνει το ηλεκτρόνιο  $n_g s$  και γράφεται ως,

$$U_{\text{pen}}(r_2) = \frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} (P_{n_g s}^+(r_1))^2 dr_1 + \int_{r_2}^{\infty} \frac{(P_{n_g s}^+(r_1))^2}{r_1} dr_1. \quad (7)$$

Προφανώς στην (7) χρησιμοποιείται η κυματοσυνάρτηση που προσδιορίστηκε μέσω της (5). Όσο για τον λεγόμενο διπολικό όρο  $U_d$ , αυτός γράφεται στη μορφή,

$$U_d(r_2) = -\frac{a_d}{2r_2^4} f_{\text{cutoff}}(r_c^\ell; r_2) \quad (8)$$

όπου  $a_d$  η διπολική πολωσιμότητα του ιόντος [...] $n_g s$ . Η τιμή που χρησιμοποιούμε μπορεί να προέρχεται είτε από υπολογισμούς είτε από μετρήσεις. Επειδή η μορφή  $a_d/2r_2^4$  είναι ασυμπτωτική και ισχύει αυστηρά σε μεγάλες αποστάσεις απαιτείται η χρήση της συνάρτησης αποκοπής  $f_{\text{cutoff}}(r_c^\ell; r_2)$  που μηδενίζει τον όρο αυτόν στο όριο  $r_2 \rightarrow 0$  [17]. Για τη συνάρτηση αποκοπής υπάρχουν αρκετές υποψήφιες αναλυτικές συναρτήσεις που μπορούν να επιλεγούν. Όποια μορφή και να επιλεγεί όμως, θα εξαρτάται οπωσδήποτε παραμετρικά από μία ακτίνα αποκοπής  $r_c^\ell$ . Στην πράξη συνδέουμε την ακτίνα αυτή με τη μέση τιμή της ακτίνας του ηλεκτρονίου  $n_g s$  που χρησιμεύει ως αρχική μας επιλογή. Έχουμε δηλαδή ότι,

$$r_c^\ell = \beta_\ell \langle r_1 \rangle_{n_g s} = \beta_\ell \int_0^{\infty} (P_{n_g s}^+(r_1))^2 r_1 dr_1 \quad (9)$$

και η παράμετρος που πρέπει να προσδιοριστεί με κάποιο κριτήριο είναι πλέον η  $\beta_\ell$ . Υπάρχουν και περιπλοκότερες και πιθανόν ακριβέστερες μορφές για τον διπολικό όρο μεταξύ των δύο ηλεκτρονίων σθένους [15], αλλά αυτός της σχέσης (8) θεωρείται πολύ ικανοποιητικός για υψηλά διεγερμένες καταστάσεις και μεγάλη διαφορά διέγερσης μεταξύ των δύο ηλεκτρονίων σθένους.

Επιπρόσθετα, η συνθήκη  $n \gg n_g$  αναμένεται να οδηγεί σε πολύ ασθενή έως αμελητέα φαινόμενα εναλλαγής. Παρ' όλα αυτά λαμβάνουμε τουλάχιστον κατ' αρχήν τα φαινόμενα αυτά υπ' όψιν μέσω του όρου [14],

$$U_{\text{ex}}(r_2) = -\left[ \frac{3}{4\pi^2 r_2^2} \right]^{\frac{1}{3}} \left\{ \left[ (P_{n_g s}^+(r_2))^2 + 2(P_{n\ell}(r_2))^2 \right]^{\frac{1}{3}} - \left[ 2(P_{n\ell}(r_2))^2 \right]^{\frac{1}{3}} \right\}. \quad (10)$$

Εάν χρησιμοποιηθεί η (10) ως έχει η δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου  $n\ell$  θα εξαρτάται από την κυματοσυνάρτησή του  $P_{n\ell}$  την οποία προσπαθούμε να προσδιορίσουμε. Η λύση της αντίστοιχης ακτινικής εξίσωσης δυσκολεύει πολύ. Για τον λόγο αυτόν χρησιμοποιούμε μία επαναληπτική διαδικασία, κατά την οποία σε κάθε κύκλο το δυναμικό εναλλαγής γράφεται ως,

$$U_{\text{ex}}^{(k)}(r_2) = -\left[ \frac{3}{4\pi^2 r_2^2} \right]^{\frac{1}{3}} \left\{ \left[ (P_{n_g s}^+(r_2))^2 + 2(P_{n\ell}^{(k)}(r_2))^2 \right]^{\frac{1}{3}} - \left[ 2(P_{n\ell}^{(k)}(r_2))^2 \right]^{\frac{1}{3}} \right\}. \quad (11)$$



Ορίζοντας λοιπόν τη συνολική δυναμική ενέργεια κάθε κύκλου  $k$  ως,

$$U_{\text{tot}}^{(k)}(r_2) = U_{\text{core}}(\mathbf{a}_\ell; r_2) + U_{\text{pen}}(r_2) + U_{\text{d}}(\beta_\ell; r_2) + A_\ell U_{\text{ex}}^{(k)}(r_2) \quad (12)$$

λύνουμε την ακτινική εξίσωση Schrödinger για τον κύκλο  $k+1$ ,

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_2^2} + U_{\text{tot}}^{(k)}(r_2) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r_2^2} - E_{n\ell}^{(k+1)} \right] P_{n\ell}^{(k+1)}(r_2) = 0 \quad (13)$$

και η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου σταθεροποιηθεί η ενέργεια  $E_{n\ell}^{(k+1)}$  εντός κάποιας προκαθορισμένης ακρίβειας. Αξίζει να τονιστεί ότι στην (12) έχουμε εισάγει μία ακόμη παράμετρο  $A_\ell$  με την οποία μπορούμε να αυξομειώνουμε την ισχύ του όρου εναλλαγής, διότι από τη μία, όπως προαναφέρθηκε, αναμένουμε ασθενή ή αμελητέα φαινόμενα εναλλαγής για τις καταστάσεις Rydberg και, από την άλλη, έχει αποδειχθεί ότι υπάρχουν περιπτώσεις όπου οι εξισώσεις (10)-(13) υπερεκτιμούν το φαινόμενο και οδηγούν σε μη-αποδεκτά αποτελέσματα [14]. Σημειώνουμε ότι για  $A_\ell \neq 0$ , οι κυματοσυναρτήσεις διαδοχικών επιπέδων  $n\ell$ ,  $(n+1)\ell$ ,  $(n+2)\ell$  κλπ δεν είναι ορθογώνιες (παρ' όλο που μπορούν να είναι κανονικοποιημένες) οπότε και θα πρέπει να ορθογωνοποιηθούν με κάποια διαδικασία. Η ανάπτυξη της αριθμητικής μεθόδου που υλοποιεί το παραπάνω μοντέλο, καθώς και η επιλογή παραμέτρων, συναρτήσεων αποκοπής, διαδικασιών εκκίνησης των κύκλων, ορθογωνοποίησης κλπ, θα αναπτυχθούν στο επόμενο κεφάλαιο. Να σημειωθεί τέλος ότι μπορούμε κατά περίπτωση να αγνοήσουμε αλληλεπιδράσεις spin-τροχιάς και την αντισυμμετρικοποίηση εάν ο κβαντικός αριθμός  $n$  είναι αρκετά μεγάλος.

### 2.3 Διφωτονικές Μεταβάσεις

Γνωρίζουμε ότι κατά την αλληλεπίδραση ενός ατόμου με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία το άτομο μπορεί να απορροφήσει έναν αριθμό φωτονίων και να μεταβεί από μία κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας  $\Psi_i$ , σε μία κατάσταση υψηλότερης ενέργειας  $\Psi_f$ . Αποδεικνύεται ότι ο ρυθμός μετάβασης είναι ανάλογος της λεγόμενης ενεργού διατομής της  $\sigma$ , που με τη σειρά της είναι ανάλογη του τετραγώνου του μέτρου του στοιχείου πίνακα [1],

$$M_{i \rightarrow f} = \langle \Psi_f | \hat{T} | \Psi_i \rangle \quad (14)$$

όπου  $\hat{T}$  είναι ο τελεστής που αντιστοιχεί στον μηχανισμό που είναι υπεύθυνος για την μετάβαση. Από τους διάφορους όρους αλληλεπίδρασης ατόμου/ακτινοβολίας που μπορούν να προκαλέσουν μεταβάσεις, ο διπολικός όρος είναι ο ισχυρότερος [18]. Εάν χρησιμοποιηθεί το μοντέλο των δύο ηλεκτρονίων σθένους για τις Αλκαλικές Γαίες που αναπτύχθηκε προηγουμένως και αγνοηθεί η δυνατότητα διέγερσης των ηλεκτρονίων των εσωτερων (υπο)φλοιών, ο

αντίστοιχος διπολικός τελεστής για την απορρόφηση ενός φωτονίου γράφεται ως  $\hat{T} = \mathbf{d} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ , με  $\boldsymbol{\varepsilon}$  το μοναδιαίο διάνυσμα της πόλωσης του φωτός. Ειδικά όμως για διεγέρσεις ενός μόνο ηλεκτρονίου σθένους από τη θεμελιώδη κατάσταση που ενδιαφέρουν εδώ, δηλαδή για μεταβάσεις του τύπου  $[...]n_g s^2 \rightarrow [...]n_g s n \ell$ , ο όρος  $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_1$  που αφορά στο ηλεκτρόνιο σθένους που δεν διεγείρεται μπορεί να αγνοηθεί. Φυσικά, αυτή η δεύτερη προσέγγιση ισχύει αυστηρά όταν μπορεί να αγνοηθεί και η αλληλεπίδραση διατάξεων, οπότε και δεν χρειάζεται να ληφθούν υπ' όψη και διατάξεις με δύο διεγερμένα ηλεκτρόνια.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, λόγω της πολύ διαφορετικής διέγερσης των δύο ηλεκτρονίων ( $n \gg n_g$ ) και του ότι το μη-διεγερμένο ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει ένα σφαιρικά συμμετρικό τροχιακό, θεωρούμε ότι μπορούμε να αγνοήσουμε τη λεπτή υφή και την αντισυμμετρικοποίηση της κυματοσυνάρτησης των δύο ηλεκτρονίων (παρ' όλο που κατά των υπολογισμών των κυματοσυναρτήσεων έχουμε πιθανώς συμπεριλάβει τη δυναμική ενέργεια λόγω εναλλαγής). Λαμβάνοντας υπ' όψη και τις παραπάνω προσεγγίσεις, το πρόβλημα ανάγεται στις μεταβάσεις ενός ηλεκτρονίου (χωρίς spin). Αντί των ατομικών κυματοσυναρτήσεων  $\Psi$  μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις κυματοσυναρτήσεις  $\psi$  του ηλεκτρονίου αυτού, οπότε και το στοιχείο πίνακα της μετάβασής του από την αρχική κατάσταση  $\psi_i$  στην τελική κατάσταση  $\psi_f$  γράφεται ως,

$$M_{i \rightarrow f} = \langle \psi_f | \hat{T} | \psi_i \rangle \quad (15)$$

με  $\hat{T} = \mathbf{d} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_2 = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}$ . Θα υποθέσουμε εδώ ότι η ακτινοβολία είναι γραμμικά πολωμένη κατά τη διεύθυνση  $z$ , οπότε αυτός ο τελεστής της μετάβασης γράφεται ως,

$$\hat{T} = z = r \cos \theta = r \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} Y_1^0 \quad (16)$$

με  $Y_\ell^m$  να δηλώνει μία σφαιρική αρμονική. Στην πράξη αποδεικνύεται ότι εάν η δυναμική ενέργεια που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των  $\psi$  περιέχει διπολικούς όρους της μορφής (8) το ακτινικό μέρος του τελεστή της (16) πρέπει να μεταβληθεί σύμφωνα με τον παρακάτω κανόνα:

$$r \rightarrow r \left[ 1 - \frac{a_d(\omega)}{r^3} \sqrt{f_{\text{cutoff}}(r_c^\ell; r)} \right], \quad (17)$$

όπου  $a_d(\omega)$  είναι η δυναμική διπολική πολωσιμότητα του ατόμου υπολογισμένη στη συχνότητα  $\omega$  της μετάβασης και η συνάρτηση αποκοπής είναι η ίδια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των  $\psi$  και με κατάλληλη επιλογή της ακτίνας αποκοπής [33]. Οι επιλογές που έχουν γίνει στην εργασία μας θα αναφερθούν στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων. Προς το παρόν

όμως και για λόγους απλοστευσης, παρακάτω θα συνεχίσουμε να χρησιμοποιούμε μόνον το  $r$  αντί για την αντικατάσταση (17).

Σύμφωνα με τη θεωρία διαταραχών δεύτερης τάξης [19], η (15) ισχύει και για μεταβάσεις δύο φωτονίων, αλλά τότε η «αρχική» κατάσταση είναι στην πραγματικότητα μια ενδιάμεση δυνητική (virtual) κατάσταση  $\psi_i = \psi_v$ , η οποία κατά κανόνα δεν αντιστοιχεί σε πραγματική κατάσταση του ηλεκτρονίου. Η  $\psi_v$  ικανοποιεί την εξίσωση Dalgarno-Lewis, που είναι μία διαφορική εξίσωση Schrödinger με πηγή [19,20],

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + U(r) - E_v \right] \psi_v = -\hat{T} \psi_g \quad (18)$$

όπου

$$\psi_g = |n_g s\rangle = r^{-1} P_{n_g s}(r) Y_0^0 \quad (19)$$

είναι η κυματοσυνάρτηση της θεμελιώδους (πραγματικά αρχικής) κατάστασης του ηλεκτρονίου σθένους που πραγματοποιεί την μετάβαση,  $U(r)$  είναι ένα κατάλληλο σφαιρικά συμμετρικό δυναμικό (όπως πχ αυτό της (12)) και

$$E_v = E_g + \omega = \frac{E_{n\ell} - E_g}{2} \quad (20)$$

είναι η ενέργεια της δυνητικής κατάστασης (ενέργεια  $E_g$  της θεμελιώδους συν την ενέργεια ενός φωτονίου). Όπως δείχνει και η δεύτερη ισότητα της (20), η ενέργεια αυτή είναι ίση με το μισό της διαφοράς μεταξύ της ενέργειας  $E_{n\ell}$  της τελικής κατάστασης  $\psi_f = |n\ell\rangle$  και της  $E_g$  (ισχύει δηλαδή ότι  $E_{n\ell} - E_g = 2\omega$ ). Γίνεται φανερό ότι η εξίσωση Dalgarno-Lewis πρέπει να λυθεί για κάθε μία τελική κατάσταση.

Για την απλοποίηση και επίλυση της εξίσωσης Dalgarno-Lewis αναπτύσσουμε τη δυνητική κατάσταση ως,

$$\psi_v = r^{-1} \sum_{\ell', m'} P_{v\ell' m'}^{(1)} Y_{\ell'}^{m'} \quad (21)$$

και αντικαθιστούμε την έκφραση αυτή στην (18), οπότε χρησιμοποιώντας και την (19) έχουμε,

$$\sum_{\ell', m'} \left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + U(r) + \frac{\ell'(\ell'+1)}{2r^2} - E_v \right] P_{v\ell' m'}^{(1)} Y_{\ell'}^{m'} = -r \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} Y_1^0 P_{n_g s}(r) Y_0^0. \quad (22)$$

Στη συνέχεια, δρώντας στη παραπάνω εξίσωση από αριστερά με τον τελεστή  $\int d\Omega (Y_{\ell_o}^{m_o})^*$  ( $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ ) προκύπτει ότι,

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + U(r) + \frac{\ell_o(\ell_o+1)}{2r^2} - E_v \right] P_{v\ell_o m_o}^{(1)} = -A_{\ell_o}^{m_o} r P_{n_g s} \quad (23)$$

με τον γωνιακό παράγοντα να γράφεται ως,

$$A_{\ell_0}^{m_0} = \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} \int (Y_{\ell_0}^{m_0})^* Y_1^0 Y_0^0 d\Omega = \frac{1}{3^{1/2}} \delta_{1\ell_0} \delta_{0m_0}. \quad (24)$$

Για τη δεύτερη ισότητα της (24) χρησιμοποιήθηκε ότι  $Y_0^0 = (4\pi)^{-1/2}$  και η ορθογωνιότητα των σφαιρικών αρμονικών, ενώ έχουμε εισάγει και το γνωστό σύμβολο  $\delta_{ij}$  του Kronecker. Από την (22) που οδηγεί στο ολοκλήρωμα (24) προκύπτουν δηλαδή οι κανόνες επιλογής,

$$\Delta\ell = \pm 1 \ \& \ \Delta m = 0 \quad (25)$$

που περιορίζουν τις δυνατές τιμές των  $\ell_0$  και  $m_0$ . Για τις επιτρεπτές τιμές  $\ell_0=1$  και  $m_0=0$  η (23) μπαίνει στην τελική της μορφή,

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + U(r) + \frac{1}{r^2} - E_v \right] P_{v10}^{(1)} = -\frac{1}{3^{1/2}} r P_{n_g s}. \quad (26)$$

Η λύση  $P_{v10}^{(1)}$  της (26) περιγράφει ένα «κύμα-ρ» που θα πρέπει να καθετοποιηθεί ως προς όλες της κυματοσυναρτήσεις των συμπληρωμένων υποφλοιών  $p$  (εάν υπάρχουν). Η λεπτομέρεια αυτή θα συζητηθεί στο επόμενο κεφάλαιο μαζί με την αριθμητική λύση της (26). Η συνολική δυνητική κατάσταση γράφεται ως

$$\psi_v = r^{-1} P_{v10}^{(1)} Y_1^0. \quad (27)$$

Γράφοντας τώρα την τελική κατάσταση ως,

$$\psi_f = r^{-1} P_{n\ell} Y_{\ell}^m \quad (28)$$

το ζητούμενο στοιχείο πίνακα (15) (για τον ίδιο προφανώς τελεστή της μετάβασης (16)), δίνεται από τη σχέση,

$$M_{ms \xrightarrow{2\omega} n\ell} = \langle \psi_v | \hat{T} | \psi_{n\ell} \rangle = \int \psi_v^* \hat{T} \psi_{n\ell} dV = A_{\ell}^m \int P_{v10}^{(1)} r P_{n_f, \ell_f} dr \quad (29)$$

όπου ο νέος γωνιακός παράγοντα γράφεται ως,

$$A_{\ell}^m = \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} \int (Y_1^0)^* Y_1^0 Y_{\ell}^m d\Omega. \quad (30)$$

Κάνοντας χρήση των ιδιοτήτων των σφαιρικών αρμονικών καθώς και την θεωρία των 3j-symbols [14], προκύπτουν οι ίδιοι κανόνες επιλογής (25). Έτσι, κατά την διφωτονική μετάβαση με γραμμικά πολωμένο φως έχουμε κατ' αρχήν ότι  $m=0$ . Προκύπτει επίσης ότι από μία αρχική κατάσταση  $n_{gs}$  μπορούν να διεγερθούν τελικές καταστάσεις με  $\ell=0$  ή  $2$ , δηλαδή καταστάσεις  $ns$  και  $nd$ . Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο υπολογισμός και η σύγκριση των δύο αυτών στοιχείων πίνακα για μια εκτεταμένη περιοχή τιμών του  $n$  στην περιοχή  $n \sim 30$ .

### 3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗΣ ΕΠΙΛΥΣΗΣ

#### 3.1 Αριθμητική επίλυση της ακτινικής εξίσωσης Schrödinger

Η γενική μορφή της ακτινικής εξίσωσης Schrödinger που απαιτείται να λυθεί στην παρούσα εργασία γράφεται ως,

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + U_{\text{eff}}(r) - E \right] P(r) = 0. \quad (31)$$

όπου

$$U_{\text{eff}}(r) = U(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \quad (32)$$

είναι το ενεργό δυναμικό. Ο μόνος περιορισμός που τίθεται για τη μορφή της ακτινικής δυναμικής ενέργειας  $U(r)$  είναι ότι κοντά στον πυρήνα ( $r \rightarrow 0$ ) θα πρέπει να συμπεριφέρεται ως  $-Z/r$ , (με  $Z$  το πλήρες πυρηνικό φορτίο) ενώ σε μακρινές αποστάσεις ( $r \rightarrow \infty$ ) θα πρέπει να έχει επίσης τη μορφή δυναμικού Coulomb  $-Z_{\text{eff}}/r$ , με  $Z_{\text{eff}}$  το ενεργό φορτίο του ιόντος που «βλέπει» το ηλεκτρόνιο στην κατάσταση που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση  $P(r)$ . Εδώ ενδιαφερόμαστε για τις δέσμιες καταστάσεις που υποστηρίζει η  $U(r)$  και ως αποτέλεσμα της αναμενόμενης συμπεριφοράς της σε μακρινές αποστάσεις, η ενέργεια  $E < 0$  (που θα πρέπει να προσδιοριστεί μαζί με την αντίστοιχη  $P(r)$ ) μπορεί πάντα να γραφεί στην μορφή του τύπου του Rydberg (σε ατομικές μονάδες),

$$E = -\frac{Z_{\text{eff}}^2}{2\nu^2} \quad (33)$$

όπου εδώ η ενέργεια  $E=0$  αντιστοιχεί στο κατώφλι ιονισμού. Στην (33)  $\nu$  είναι ο ενεργός κβαντικός αριθμός ο οποίος εδώ θεωρείται ως μία *συνεχής μεταβλητή*. Για ένα δεδομένο ενεργειακό επίπεδο με κύριο κβαντικό αριθμό  $n$  ισχύει ότι  $\nu_n = n - \mu$ , με  $\mu$  την κβαντική ατέλεια. Για μία σειρά επιπέδων σταθερού  $\ell$ , η  $\mu$  είναι συνήθως σταθερή ή μεταβάλλεται αργά κοντά στο κατώφλι ως συνάρτηση της ενέργειας (ή του  $\nu$ ) και μόνον για τα χαμηλά μέλη της σειράς μπορεί να εμφανίζει δραστικές μεταβολές. Συνεπώς, παρόλο που ο  $\nu$  δεν είναι ακέραιος ακολουθεί γενικά τη συμπεριφορά του  $n$  και η θέση των ενεργειακών επιπέδων είναι με καλή προσέγγιση περιοδική ως προς αυτόν με περίοδο μονάδα, ακόμη και κοντά στο κατώφλι όπου το φάσμα είναι πολύ πυκνό. Η χρήση λοιπόν του  $\nu$  αντί της  $E$  μας επιτρέπει την προσεγγιστική αλλά αρκετά ακριβή πρόβλεψη των τιμών εκκίνησης για τις θέσεις των ενεργειακών επιπέδων, καθώς και τη λύση της (31) για πολύ μεγάλες τιμές του  $n$ .

Η (31) είναι μία δευτεροβάθμια διαφορική εξίσωση οπότε και η λύση της απαιτεί δύο αρχικές συνθήκες, μία για την  $P(r)$  και μία για την παράγωγό της  $dP/dr=P'(r)$ . Εφόσον ενδιαφερόμαστε για δέσμιες καταστάσεις, η  $P(r)$  πρέπει να μηδενίζεται στον μηδέν και το άπειρο [21],

$$P(0)=0 \text{ \& } P(r \rightarrow \infty)=0. \quad (34)$$

Στην πράξη, η εκκίνηση της αριθμητικής επίλυσης της (31) με τη συνθήκη  $P(0)=0$  και ανεξάρτητα της αρχικής συνθήκης για την  $P'(r)$  οδηγεί στην μηδενική λύση για κάθε τιμή της ακτίνας  $r$ . Συνεπώς πρέπει να εκκινήσουμε από μία τιμή  $r_{\text{init}}>0$  και να χρησιμοποιήσουμε την αναμενόμενη συμπεριφορά της  $P(r)$  για μικρές τιμές του  $r$  που, λόγω της επικράτησης του φυγόκεντρου όρου στην περιοχή αυτή, γράφεται ως,

$$P(r) \underset{r \rightarrow 0}{\propto} r^{\ell+1} \quad (35)$$

και μας δίνει και τη συμπεριφορά της πρώτης παραγώγου  $P'(r) \underset{r \rightarrow 0}{\propto} (\ell+1)r^{\ell}$ . Ακόμη και στην περίπτωση αυτή όμως, αποδεικνύεται στην πράξη ότι η αριθμητική ολοκλήρωση της (31) από το μηδέν έως το «άπειρο» εμφανίζει αστάθειες και αντί να έχουμε μηδενισμό της  $P(r)$  σε μεγάλες αποστάσεις έχουμε αντίθετα τον απειρισμό της. Αυτό συμβαίνει διότι η (31) έχει δύο λύσεις, οι οποίες για  $r \rightarrow \infty$  γράφονται ως,

$$P(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \exp\left[\pm \frac{Z_{\text{eff}} r}{\nu}\right] \quad (36)$$

λόγω της επικράτησης του όρου της  $E$  σε μεγάλες αποστάσεις. Όλες οι αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης της (31) οδηγούνται «αυτόματα» προς τη λύση μεγαλύτερου πλάτους (που αντιστοιχεί στο θετικό πρόσημο) [14]. Για να αποφύγουμε αυτές της αστάθειες την επιλύουμε και προς τις δύο κατευθύνσεις («προς τα έξω»-outward και «προς τα μέσα»-inward) και οι δύο λύσεις συγκρίνονται και η συνέχειά τους ελέγχεται σε κάποια ακτίνα συνταιριάσματος  $r_{\text{match}}$ . Στην πραγματικότητα η απαιτούμενη συνέχεια τόσο της  $P(r)$  όσο και της  $P'(r)$  συγχωνεύονται στη συνέχεια της λογαριθμικής παραγώγου της κυματοσυνάρτησης,  $d[\log(P)]/dr=P'(r)/P(r)$ . Τέλος, οι αρχικές συνθήκες της «προς τα έξω» ολοκλήρωσης βασίζονται στην (35) και της «προς τα μέσα» ολοκλήρωσης (από κάποια αρχική ακτίνα  $r_{\text{max}}>r_{\text{match}}$ ) στην (36), προφανώς χρησιμοποιώντας το αρνητικό πρόσημο.

Μετά από κάποιους πειραματισμούς καταλήξαμε στις παρακάτω επιλογές για τις ακτίνες και τις αρχικές συνθήκες των μη-κανονικοποιημένων συναρτήσεων  $\tilde{P}(r)$  και των πρώτων

παραγώγων τους  $\tilde{P}'(r)$ . Η ακτίνα εκκίνησης  $r_{\text{init}}$  της «προς τα έξω» επίλυσης δίνεται από τη σχέση,

$$r_{\text{init}} = r_{\text{st}}^{\frac{1}{\ell+1}} \text{ με } r_{\text{st}} = 10^{-7} \text{ ατομικές μονάδες.} \quad (37)$$

Για  $\ell=0$  έχουμε  $r_{\text{init}} = r_{\text{st}}$ . Η επιλογή της (37) λαμβάνει υπ' όψη ότι για  $\ell>0$  ο φυγόκεντρος όρος αυξάνεται σε μέγεθος καθώς μεγαλώνει ο κβαντικός αριθμός  $\ell$ , οπότε και η κυματοσυνάρτηση αποκτά σημαντικό πλάτος σε όλο και μεγαλύτερες αποστάσεις. Επακόλουθα και η αριθμητική ολοκλήρωση μπορεί να ξεκινήσει από μεγαλύτερες αποστάσεις  $r_{\text{init}} > r_{\text{st}}$  ώστε να μειωθεί ο χρόνος εκτέλεσής της. Όσο για τις αρχικές μη-κανονικοποιημένες συναρτήσεις, η (34) βρέθηκε να είναι ισοδύναμη (δίνει την ίδια λογαριθμική παράγωγο) με τις ακόλουθες αρχικές συνθήκες,

$$\tilde{P}_{\text{out}}(r_{\text{init}}) = r_{\text{init}} \text{ \& } \tilde{P}'_{\text{out}}(r_{\text{init}}) = (\ell + 1). \quad (38)$$

Η ακτίνα  $r_{\text{match}}$  μέχρι την οποία πραγματοποιείται η «προς τα έξω» επίλυση γράφεται ως,

$$r_{\text{match}}(\nu) = c_m \cdot r_+(\nu) \quad (39)$$

όπου  $r_+$  είναι η ακτίνα του πλέον απομακρυσμένου κλασικού σημείου αντιστροφής που υπολογίζεται (αριθμητικά) ως η μεγαλύτερη πραγματική ρίζα της εξίσωσης,

$$U_{\text{eff}}(r_+) - E = 0 \quad (40)$$

και αντιστοιχεί στη δεδομένη τιμή της ενέργειας όπου πραγματοποιείται η επίλυση. Όσο για τον παράγοντα  $c_m$ , αυτός επιλέχθηκε να είναι ελαφρά μεγαλύτερος από την μονάδα ( $c_m=1.01$ ) ώστε να είναι σίγουρο ότι στην ακτίνα  $r_{\text{match}}$  η  $\tilde{P}_{\text{out}}$  δεν ταλαντώνεται πλέον (δεν έχει άλλους κόμβους).

Η ακτίνα εκκίνησης  $r_{\text{max}}$  της «προς τα μέσα» επίλυσης επιλέγεται έτσι ώστε η κυματοσυνάρτηση  $\tilde{P}_{\text{in}}(r_{\text{max}})$  να είναι μικρότερη κατά έναν παράγοντα  $\lambda=10^{-10}$  σε σχέση με την  $\tilde{P}_{\text{in}}(r_+)$  όπως αυτό προβλέπεται από την (39). Η απαίτηση αυτή οδηγεί στη σχέση,

$$r_{\text{max}}(\nu) = r_+(\nu) - \frac{\nu}{Z_{\text{eff}}} \cdot \log[\lambda]. \quad (41)$$

Οι αντίστοιχες αρχικές συνθήκες (ισοδύναμες με την έκφραση (38)) για τις μη-κανονικοποιημένες συναρτήσεις γράφονται ως,

$$P_{\text{in}}(r_{\text{max}}) = 1 \text{ \& } P'_{\text{in}}(r_{\text{max}}) = -\frac{Z_{\text{eff}}}{\nu}. \quad (42)$$

Για κάθε λύση της (31) στα διαστήματα  $[r_{\text{init}} \rightarrow r_{\text{match}}]$  (εύρεση  $\tilde{P}_{\text{out}}, \tilde{P}'_{\text{out}}$ ) και  $[r_{\text{max}} \rightarrow r_{\text{match}}]$  ( $\tilde{P}_{\text{in}}, \tilde{P}'_{\text{in}}$ ) ορίζουμε τη συνάρτηση,

$$f(\nu) = \text{sign}\left[\tilde{P}_{\text{in}}(\nu; r_{\text{match}})\right] \cdot \left[ \frac{\tilde{P}'_{\text{out}}(\nu; r_{\text{match}})}{\tilde{P}_{\text{out}}(\nu; r_{\text{match}})} - \frac{\tilde{P}'_{\text{in}}(\nu; r_{\text{match}})}{\tilde{P}_{\text{in}}(\nu; r_{\text{match}})} \right] \quad (43)$$

μέσω της οποίας ελέγχεται η σύγκλιση. Συγκεκριμένα, κάθε ρίζα της συνάρτησης  $f(\nu)$  μας δίνει και τη θέση  $\nu_n$  ενός ενεργειακού επιπέδου με κύριο κβαντικό αριθμό  $n$  και με την αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση να έχει  $n-\ell-1$  κόμβους στο διάστημα  $[r_{\text{init}}, r_{\text{max}}]$  (εξαιρουμένων των άκρων). Ο δε παράγοντας με το πρόσημο στον ορισμό (43) εισάγεται ώστε η  $f(\nu)$  να μην υφίσταται αλλαγές προσήμου στους πιθανούς απειρισμούς της, οι οποίοι διαφορετικά δεν θα μπορούσαν να διακριθούν από τις πραγματικές ρίζες κατά την αριθμητική μέθοδο αναζήτησής τους. Εν γένει, η συνάρτηση η  $f(\nu)$  έχει αρκετές ρίζες και ψάχνουμε να βρούμε εκείνη που αντιστοιχεί στην κατάσταση ενδιαφέροντος. Συνεπώς, αναζητούμε την ρίζα γύρω από το σημείο για το οποίο θα ισχύει  $\nu = n - \mu_{\ell, \text{exp}}$  όπου το  $\mu_{\ell, \text{exp}}$  αντιστοιχεί στην πειραματική κβαντική ατέλεια στο όριο ιονισμού (που στην περίπτωσή μας δίνεται στον πίνακα 1).

Τέλος, από τη στιγμή που το επιθυμητό (σύμφωνα με τον αναμενόμενο αριθμό κόμβων) επίπεδο  $(n, \ell)$  έχει βρεθεί, η συνολική κυματοσυνάρτηση κανονικοποιείται μέσω της σχέσης,

$$P_{n\ell}(r) = \frac{1}{|C|} \tilde{P}(r) \quad (44)$$

όπου ο παράγοντας κανονικοποίησης δίνεται από το ολοκλήρωμα

$$C^2 = \int_{r_{\text{init}}}^{r_{\text{match}}} \tilde{P}_{\text{out}}^2(r) dr + \int_{r_{\text{match}}}^{r_{\text{max}}} \left[ \frac{\tilde{P}_{\text{out}}(r_{\text{match}})}{\tilde{P}_{\text{in}}(r_{\text{match}})} \tilde{P}_{\text{in}}(r) \right]^2 dr \quad (45)$$

που υπολογίζεται αριθμητικά και περιλαμβάνει και το ταίριασμα πλατών και προσήμου μεταξύ εξωτερικού και εσωτερικού τμήματος μέσω της αντικατάστασης,

$$\tilde{P}_{\text{in}}(r) \Big|_{r \geq r_{\text{match}}} \rightarrow \frac{\tilde{P}_{\text{out}}(r_{\text{match}})}{\tilde{P}_{\text{in}}(r_{\text{match}})} \tilde{P}_{\text{in}}(r). \quad (46)$$

Να αναφέρουμε τέλος ότι η αριθμητική επίλυση της ακτινικής εξίσωσης Schrödinger πραγματοποιείται με αλγόριθμους μεταβλητού βήματος [22] που υπερτερούν κατά πολύ σε σχέση με αυτούς του σταθερού βήματος. Αντίστοιχοι είναι και οι αλγόριθμοι ολοκλήρωσης, όπως και η αριθμητική εύρεση των ριζών [23].



### 3.2 Ακτινική εξίσωση Schrödinger για το ιόν $Mg^+$ & τη θεμελιώδη του κατάσταση

Η επίλυση της (31) στην περίπτωση του  $Mg^+$  ακολουθεί τα βήματα που περιγράφηκαν παραπάνω. Στη θέση της δυναμικής ενέργειας  $U(r)$ , χρησιμοποιούμε την αναλυτική παραμετρική σχέση [15],

$$U_{\text{core}}(\mathbf{a}_\ell; r) = -\frac{1}{r} \left\{ 2 + (Z-2)e^{-a_1 r} + a_2 r e^{-a_3 r} \right\} - \frac{a_{\text{cp}}}{2r^4} f(r_c^\ell; r) \quad (47)$$

μέσω της οποίας προσομοιάζουμε τους κλειστούς φλοιούς και υποφλοιούς του  $Mg^{2+}$ . Η (47) ενσωματώνει την επιθυμητή συμπεριφορά για το  $Mg^+$  με ατομικό αριθμό  $Z=12$  και  $Z_{\text{eff}}=2$ , ενώ με  $a_{\text{cp}}=0.49$  ατομικές μονάδες συμβολίζεται η πειραματικά μετρημένη διπολική πολωσιμότητα του  $Mg^{2+}$ . Για τη συνάρτηση αποκοπής  $f(r_c^\ell; r)$ , που εξαρτάται από την ακτίνα αποκοπής  $r_c^\ell$  η οποία διαφοροποιείται ανάλογα με τον κβαντικό αριθμό της τροχιακής στροφορμής, έχουμε χρησιμοποιήσει δύο εκφράσεις. Η πρώτη, που προτείνεται στη βιβλιογραφία [17], γράφεται ως,

$$f_1(r_c^\ell; r) = 1 - e^{-\left(\frac{r}{r_c^\ell}\right)^6}. \quad (48)$$

Η χρήση της μορφής αυτής προκάλεσε κάποιες αστάθειες στη λύση της (31) (κυρίως για τις καταστάσεις του ατόμου) και για τον λόγο αυτόν χρησιμοποιήθηκε και η δεύτερη μορφή,

$$f_2(r_c^\ell; r) = \frac{r^6}{\sqrt{r^{12} + (r_c^\ell)^{12}}} \quad (49)$$

που δεν προκάλεσε προβλήματα παρ' όλο που έχει παρόμοια συμπεριφορά με αυτή της (48) (γι' αυτό άλλωστε και επιλέχθηκε). Οι τιμές της ακτίνας αποκοπής  $r_c^\ell$  είναι διαφορετικές για καθεμία από τις δύο συναρτήσεις. Επίσης, κατά τον έλεγχο της (47) παρατηρήσαμε ότι έπρεπε και οι παράμετροι  $a_{1-3}$  να μεταβληθούν λίγο σε σχέση με αυτές που δίνονται στην αναφορά [24], ώστε να επιτευχθεί καλύτερη ακρίβεια τόσο για την ενεργειακή θέση της θεμελιώδους κατάστασης  $3s$  για την οποία ενδιαφερόμαστε εδώ, όσο και για τις θέσεις των διεγερμένων καταστάσεων  $n\ell$  του ιόντος γενικά. Μάλιστα απαιτήθηκε η διαφοροποίηση των παραμέτρων για  $\ell=2$  και  $\ell=3$  ενώ στην αναφορά [24] το σετ ήταν κοινό για αυτές τις δύο τιμές του  $\ell$ . Οι παράμετροι  $\mathbf{a}_\ell$  και οι ακτίνες αποκοπής για την κάθε συνάρτηση αποκοπής στις οποίες τελικά καταλήξαμε δίνονται στους Πίνακες 2 και 3 αντίστοιχα.

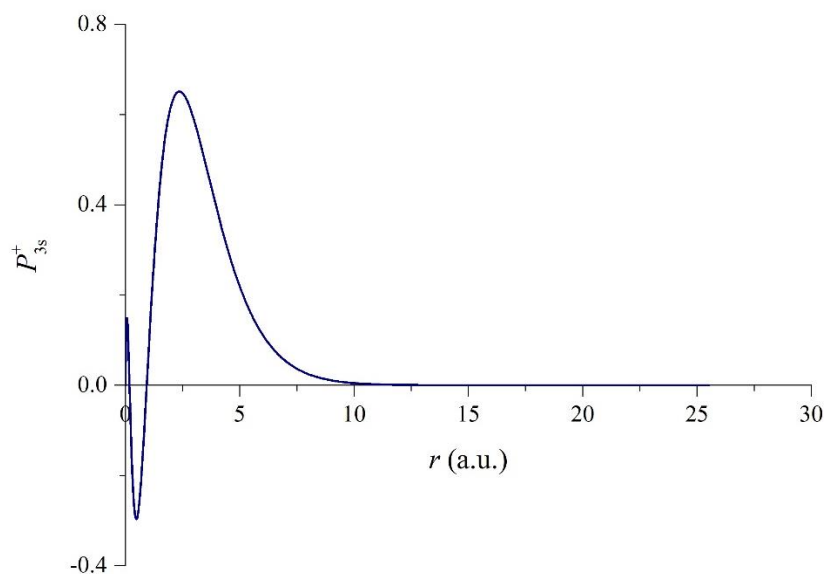
Πίνακας 2. Οι σταθερές  $\mathbf{a}_\ell$  που χρησιμοποιούνται στο παραμετρικό δυναμικό  $U_{\text{core}}(\mathbf{a}_\ell; r)$ , σχέση (47).

$\ell$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
0	4.51367	11.81954	2.97141
1	4.71475	10.71581	2.59888
2	2.99158	7.69976	4.32245
$\geq 3$	2.99158	7.69976	7.89890

Πίνακας 3 Οι σταθερές  $r_c^\ell$  που χρησιμοποιούνται στο παραμετρικό δυναμικό  $U_{\text{core}}(\mathbf{a}_\ell; r)$ , για τις συναρτήσεις αποκοπής (48) και (49).

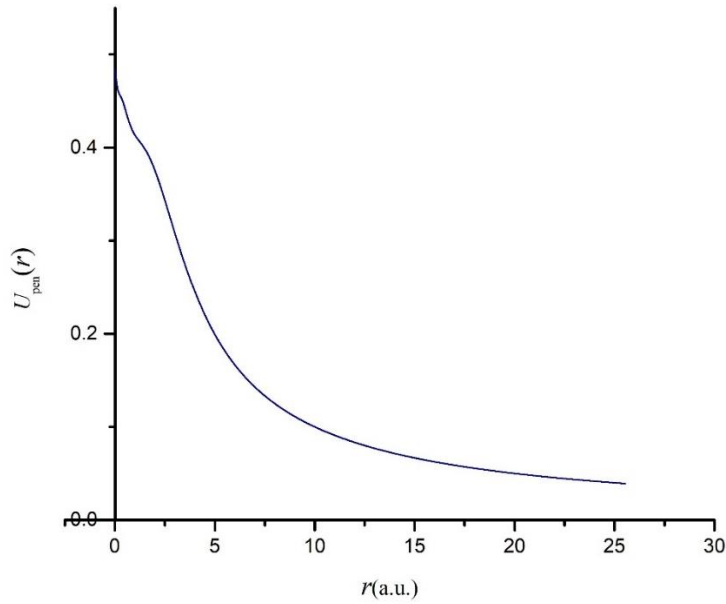
$\ell$	$r_c^\ell$	
	$f_1$	$f_2$
0	1.44631	1.47496
1	1.70990	1.69
2	1.73093	1.791
$\geq 3$	2.07712	2.345

Οι παραπάνω παράμετροι εγγυώνται ότι η λύση της (31) για τη θεμελιώδη κατάσταση του  $\text{Mg}^+$  αναπαράγει με μεγάλη ακρίβεια την πειραματική τιμή ( $\nu_{3s}=1.90253$  [7], ενώ ο υπολογισμός ξεκινά με αρχική τιμή την  $\nu=1.5$ ), και με οποιαδήποτε συνάρτηση αποκοπής ((48) ή (49)). Από τη λύση αυτή έχουμε πλέον διαθέσιμη και την αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση  $P_{3s}^+(r)$  που είναι σχεδιασμένη στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5. Η ακτινική κυματοσυνάρτηση της θεμελιώδους κατάστασης του  $\text{Mg}^+$ ,  $P_{3s}^+$ .

Η  $P_{3s}^+(r)$  εμπλέκεται στον υπολογισμό των όρων δυναμικής ενέργειας του επόμενου βήματος που αφορά στις καταστάσεις  $3sn\ell$ . Συγκεκριμένα, υπολογίζουμε το ολοκλήρωμα Hartree δηλαδή το απωστικό δυναμικό  $U_{pen}$  χρησιμοποιώντας τον ορισμό (7) και το αποτέλεσμα του υπολογισμού φαίνεται στο Σχήμα 6. Σημειώστε ότι το κάτω όριο του πρώτου ολοκληρώματος είναι το μηδέν αλλά αντικαθίσταται από το  $r_{init}$ , ενώ το άνω όριο του δεύτερου ολοκληρώματος είναι το άπειρο αλλά αντικαθίσταται από το  $r_{max}$ .



Σχήμα 6. Το δυναμικό  $U_{pen}$ .

Η γνώση της  $P_{3s}^+(r)$  απαιτείται και για τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας εναλλαγής  $U_{ex}$  και το θέμα αυτό θα συζητηθεί λεπτομερέστερα παρακάτω. Τέλος, υπολογίστηκε και η μέση τιμή της ακτίνας στην κατάσταση  $3s$  του ιόντος,

$$\langle r_1 \rangle_{3s} = \int_{r_{init}}^{r_{max}} (P_{3s}^+(r_1))^2 r_1 dr_1 = 2.78414 \text{ ατομικές μονάδες} \quad (50)$$

η οποία θα χρησιμοποιηθεί για τον ορισμό της ακτίνας αποκοπής για τη συνάρτηση δυναμικής ενέργειας  $U_d$  (δείτε τη σχέση (9) όπου η ακτίνα  $\langle r_1 \rangle_{3s}$  πολλαπλασιάζεται με μια παράμετρο  $\beta_\ell$  η οποία είναι διαφορετική για κάθε  $\ell$  αλλά παραμένει σταθερή για το σύνολο των καταστάσεων μιας σειράς).

### 3.3 Ακτινική εξίσωση Schrödinger για τις καταστάσεις $3sn\ell$ του Mg

Εφόσον έχει υπολογιστεί η κυματοσυνάρτηση του ιόντος και τα επιμέρους δυναμικά μπορεί τώρα να επιλυθεί η ακτινική εξίσωση Schrödinger ως προς την κυματοσυνάρτηση  $P_{n\ell}$  και την αντίστοιχη ενέργεια μιας διεγερμένης κατάστασης  $3sn\ell$  του εξωτερικού ηλεκτρονίου. Η κύρια διαδικασία επίλυσης είναι ίδια με αυτήν που περιγράφηκε παραπάνω, με τις όποιες διαφοροποιήσεις να αφορούν στο δυναμικό εναλλαγής  $U_{\text{ex}}$ . Συγκεκριμένα, κατά την εκκίνηση της λύσης η συνολική ακτινική δυναμική ενέργεια γράφεται ως,

$$U_{\text{tot}}^{(0)}(r) = U_{\text{core}}(\mathbf{a}_\ell; r) + U_{\text{pen}}(r) + U_d(\beta_\ell; r) + A_\ell U_{\text{ex}}^{(0)}(r) \quad (51)$$

με το αρχικό δυναμικό «εναλλαγής» να δίνεται από τη σχέση,

$$U_{\text{ex}}^{(0)}(r) = - \left[ \frac{3(P_{3s}^+(r))^2}{4\pi^2 r^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (52)$$

που περιέχει μόνον την κυματοσυνάρτηση του ιόντος. Μετά την πρώτη λύση ξεκινά η επαναληπτική διαδικασία που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (δείτε σχέσεις (10)-(12)). Για την συνάρτηση αποκοπής του όρου  $U_d$  χρησιμοποιήθηκε η σχέση (49) η οποία, σε αντίθεση με την (48), δεν δημιούργησε κανένα πρόβλημα αστάθειας. Οι σταθερές  $\beta_\ell$  και  $A_\ell$  επιλέγονται με κριτήριο την πιστότερη αναπαραγωγή του ενεργειακού φάσματος την εκάστοτε σειράς  $3sn\ell$  σταθερού  $\ell$  και μεταβλητού  $n$ . Περισσότερες πληροφορίες θα δοθούν για κάθε σειρά ξεχωριστά στη συζήτηση των αποτελεσμάτων του επόμενου κεφαλαίου.

Υπενθυμίζουμε ότι λόγω της εξάρτησης της δυναμικής ενέργειας από τη ίδια την κυματοσυνάρτηση μέσω του όρου  $U_{\text{ex}}^{(k)}(r)$  (σχέση (10)), οι κυματοσυναρτήσεις διαδοχικών επιπέδων  $3sn\ell$ ,  $3s(n+1)\ell$ ,  $3s(n+2)\ell$  κλπ δεν είναι ορθογώνιες (παρ' όλο που μπορούν να είναι κανονικοποιημένες). Παραθέτουμε παρακάτω τη διαδικασία ορθοκανονικοποίησης της κυματοσυνάρτησης της κατάστασης  $n$ , ως προς όλες τις χαμηλότερα διεγερμένες και ήδη ορθοκανονικοποιημένες κυματοσυναρτήσεις από κάποιον αρχικό κύριο κβαντικό αριθμό  $n_0$  έως και τον αριθμό  $n-1$ . Θα χρησιμοποιήσουμε τον συμβολισμό  $P_{n\ell}$  για μία κανονικοποιημένη αλλά μη-ορθογώνια κυματοσυνάρτηση και τον συμβολισμό  $\bar{P}_{n\ell}$  για μία ορθοκανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση. Σε κάθε βήμα  $k$  της επαναληπτικής διαδικασίας που οδηγεί στην λύση της  $P_{n\ell}^{(k)}$ , η αντίστοιχη της ορθοκανονική κυματοσυνάρτηση γράφεται ως

$$\bar{P}_{n\ell}^{(k)} = \frac{1}{\sqrt{1 - \sum_{i=n_0}^{n-1} (c_{n\ell i\ell}^{(k)})^2}} \left[ P_{n\ell}^{(k)} - \sum_{i=n_0}^{n-1} c_{n\ell i\ell}^{(k)} \bar{P}_{i\ell} \right] \quad (53)$$

όπου οι λεγόμενοι πολλαπλασιαστές Lagrange [25] δίνονται από τα ολοκληρώματα,

$$c_{n\ell i\ell}^{(k)} = \int \bar{P}_{i\ell} P_{n\ell}^{(k)} dr. \quad (54)$$

Επακόλουθα, για τον υπολογισμό του όρου εναλλαγής της επόμενης επανάληψης χρησιμοποιείται η  $\bar{P}_{n\ell}^{(k)}$  αντί για την  $P_{n\ell}^{(k)}$ , οπότε, αντί της (10), έχουμε,

$$U_{\text{ex}}^{(k)} = -\left(\frac{3}{4\pi^2 r^2}\right)^{1/3} \left\{ \left( (P_{3s}^+)^2 + 2(\bar{P}_{n\ell}^{(k)})^2 \right)^{1/3} - \left( 2(\bar{P}_{n\ell}^{(k)})^2 \right)^{1/3} \right\} \quad (55)$$

και η διαδικασία επαναλαμβάνεται με τον τρόπο αυτόν μέχρι και τη σύγκλιση που θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί όταν ο ενεργός κβαντικός αριθμός  $\nu_n^{(k+1)}$  σταθεροποιηθεί ως προς κάποιο δεκαδικό του ψηφίο (συγκεκριμένα στο τέταρτο). Μετά την τελευταία λύση της εξίσωσης Schrödinger όπου έχει επιτευχθεί η σύγκλιση, η (53) χρησιμοποιείται για μια τελευταία φορά και μαζί με την ενέργεια σώζεται και η τελική κυματοσυνάρτηση  $\bar{P}_{n\ell}$ . Ο λόγος για τον οποίο κανονικοποιούμε κατά τη διαδικασία της λύσης και όχι μετά από αυτήν είναι ότι η ορθοκανονικοποίηση επηρεάζει την τελική τιμή της ενέργειας. Το μειονέκτημά της είναι όμως είναι ότι η εύρεση της  $\bar{P}_{n\ell}$  απαιτεί την γνώση όλων των προηγούμενων κυματοσυναρτήσεων  $\bar{P}_{n_0\ell} - \bar{P}_{n-1\ell}$  συνεπώς για κάθε δεδομένο σετ παραμέτρων (όπως η  $\beta_\ell$  και η  $A_\ell$ ) απαιτείται η λύση για το σύνολο των καταστάσεων της σειράς, από τη χαμηλότερη δυνατή (που πιθανόν να μη μας ενδιαφέρει) ως και την υψηλότερη που ενδιαφέρει.

### 3.4 Αριθμητική επίλυση της ακτινικής εξίσωσης Dalgarno-Lewis

Η ακτινική εξίσωση Dalgarno-Lewis (26) απαιτεί για τη λύση της τη γνώση (i) της κυματοσυνάρτησης  $P_{n_s s} = \bar{P}_{3s}$  και της ενέργειας  $E_{3s}$ , (ii) τις ενέργειες  $E_{n\ell}$  των τελικών καταστάσεων  $n \approx 20-40$  και  $\ell=0,2$  για την εύρεση (μαζί με την  $E_{3s}$ ) της συχνότητας  $\omega$  (σχέση (20)) και (iii) τις αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις  $\bar{P}_{n\ell}$  για τον υπολογισμό των τελικών στοιχείων πίνακα (29). Για τον τελεστή  $r$  στο δεξιό μέλος της (26) υιοθετείται η αντικατάσταση (17). Στη θέση της δυναμικής ενέργειας  $U(r)$  υιοθετήθηκε αρχικά η (12) και η ίδια επαναληπτική διαδικασία όπως και για τη λύση της εξίσωσης Schrödinger για τις καταστάσεις  $3sn\ell$  (αυτή τη φορά με κριτήριο σύγκλισης τη σταθεροποίηση των στοιχείων πίνακα (29)). Παρατηρήθηκε όμως ότι όρος

εναλλαγής δεν επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα και για τον λόγο αυτόν δεν χρησιμοποιήθηκε τελικά, έτσι ώστε να επιταχυνθεί η λύση της (26). Τέλος, κάθε λύση  $P_{v10}^{(1)}$  καθετοποιείται ως προς την  $P_{2p}$  που αντιστοιχεί στον κλειστό υποφλοιό  $2p$ , όπου δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί μετάβαση από την  $3s$ , αλλά η παραμετρική δυναμική ενέργεια  $U(r)$  στην (26) υποστηρίζει αυτό το ενεργειακό επίπεδο. Η καθετοποίηση αυτή επιτυγχάνεται ως εξής:

$$\bar{P}_{v10}^{(1)} = P_{v10}^{(1)} - cP_{2p}, \quad c = \int P_{v10}^{(1)} P_{2p} dr. \quad (56)$$

Επιπλέον, εφόσον η ποιότητα της  $P_{2p}$  που παράγεται μέσω της  $U(r)$  δεν μπορεί να ελεγχθεί, στη θέση της χρησιμοποιείται η αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση που υπολογίστηκε μέσω του προγράμματος των Hermann-Skilmann [29]. Στοιχεία για το πρόγραμμα αυτό θα δοθούν στην επόμενη ενότητα.

Πρέπει να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι το πρόγραμμα επίλυσης της (26) δεν αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία αλλά προϋπήρχε και απλώς χρησιμοποιήθηκε με τις παραπάνω συνθήκες και στοιχεία εισόδου. Η μεθοδολογία λύσης διαφέρει από αυτή που περιγράφηκε παραπάνω για την εξίσωση Schrödinger και η οποία στην περίπτωση της εξίσωσης Dalgarno-Lewis συναντά πολλές δυσκολίες, κυρίως με τις απαιτούμενες αρχικές συνθήκες [19]. Πολύ περιληπτικά, το διαθέσιμο πρόγραμμα βασίζεται στη διάκριτη αναπαράσταση των διαφόρων τελεστών στη βάση που αποτελείται από  $N$  ιδιοδιανύσματα του τελεστή της θέσης (discrete variable representation, DVR [26]). Το πλεονέκτημα της αναπαράστασης αυτής είναι ότι οι όροι δυναμικής ενέργειας αναπαρίστανται από διαγώνιους πίνακες  $\langle r_i | U | r_j \rangle \approx U(r_i) \delta_{ij}$ . Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται η εκδοχή της DVR με το όνομα Fourier Grid Method (FGM) που συσχετίζει την παραπάνω βάση με επίπεδα κύματα στον χώρο των ορμών [22], οπότε και ο τελεστής της κινητικής ενέργειας  $\hat{K} = \frac{1}{2} (d^2 / dr^2)$ , γράφεται ως,

$$K_{ii} = \frac{\pi^2}{6\Delta r^2} \left[ 1 - \frac{3}{2\pi^2 i^2} \right] \quad (57a)$$

$$K_{ij} = \frac{1}{\Delta r^2} \left[ \frac{(-1)^{i-j}}{(i-j)^2} - \frac{(-1)^{i+j}}{(i+j)^2} \right], \quad i \neq j. \quad (56b)$$

Ο υπολογισμός πραγματοποιείται στο ακτινικό διάστημα  $[0, R]$ , με  $R = N \cdot \Delta r$ , για το οποίο δεν απαιτείται να δοθούν σαφείς αρχικές συνθήκες, μια και οι συνθήκες (34) απλώς υπονοούνται στα άκρα του διαστήματος αυτού. Ακόμη, έχει αποδειχθεί ότι για καλύτερη ακρίβεια υπολογισμού σε συνδυασμό με σχετικά μικρό χρόνο επίλυσης απαιτείται και η αλλαγή μεταβλητής [27],

$$r(x) = R x^k, \quad 0 \leq x \leq 1 \quad \& \quad k \geq 2. \quad (58)$$

Ο νέος τελεστής της κινητικής ενέργειας  $\hat{K}_x = \frac{1}{2}(d^2/dx^2)$  έχει πάλι την μορφή (57) με τη αντικατάσταση  $\Delta r \rightarrow \Delta x$ , όπου  $\Delta x = 1/(N-1)$  (τα σημεία  $x_i$  είναι ισαπέχοντα). Μετά από όλα τα παραπάνω το πρόβλημα ανάγεται σε ένα γραμμικό σύστημα εξισώσεων που σε μορφή πινάκων γράφεται ως,

$$\mathbf{A} \mathbf{y}_{v10}^{(1)} = \mathbf{W} \quad (59)$$

και έχει λύση το διάνυσμα-στήλη  $\mathbf{y}_{v10}^{(1)}$  της βοηθητικής συνάρτησης  $y_{v10}^{(1)}$  που συνδέεται με την  $P_{v10}^{(1)}(r)$  μέσω της σχέσης  $P_{v10}^{(1)}(r(x)) = k^{1/2} x^{(k-1)/2} y_{v10}^{(1)}(x)$ . Τα στοιχεία του πίνακα  $\mathbf{A}$  και του διανύσματος στήλης  $\mathbf{W}$  δίνονται από τις σχέσεις,

$$A_{ij} = K_{x,ij} + \left[ \frac{k^2 - 1}{8x_i^2} + R^2 k^2 x_i^{2(k-1)} \left( U(r(x_i)) + \frac{1}{2r^2(x_i)} - E_v \right) \right] \delta_{ij} \quad (60)$$

και

$$W_i = -\frac{1}{\sqrt{3}} R^2 k^{3/2} x_i^{3(k-1)/2} r(x_i) \left[ 1 - \frac{a_d(\omega)}{r^3(x_i)} \sqrt{f_{\text{cutoff}}(r_c^\ell; r(x_i))} \right] P_{3s}(r(x_i)). \quad (61)$$

Τέλος, τα στοιχεία πίνακα που αφορούν δύο κυματοσυναρτήσεις  $P_1$  και  $P_2$  που είναι γνωστές στα  $N$  επιλεγμένα σημεία και έναν τελεστή  $g(r)$  που είναι συνάρτηση της ακτίνας, ανάγονται σε απλά αθροίσματα της μορφής,

$$\int_0^R P_1 g(r) P_2 dr = R \int_0^1 x^{2(k-1)} y_1 g(r(x)) y_2 dx \approx R k^2 \Delta x \sum_{i=1}^N x_i^{2(k-1)} y_1(x_i) g(x_i) y_2(x_i). \quad (62)$$

Μετά από αρκετές δοκιμές, βρέθηκε ότι για  $k=3$  και  $N=1024$  τα αποτελέσματα σταθεροποιούνται (δεν μεταβάλλονται με αύξηση των δύο αυτών παραμέτρων). Η μέγιστη ακτίνα  $R$  επιλέγεται όπως και η ακτίνα  $r_{\max}$  για τη λύση της εξίσωσης Schrödinger (βλέπε σχέσεις(39)-(41)) χρησιμοποιώντας την ενέργεια  $E_v$ . Για τη δυναμική διπολική πολωσιμότητα  $a_d(\omega)$  χρησιμοποιήθηκε η τιμή 33.8 ατομικές μονάδες της βιβλιογραφίας [28] και για τη συνάρτηση αποκοπής η σχέση (49). Η επιλογή της ακτίνας αποκοπής σε αυτή την εργασία θα συζητηθεί εκτενέστερα παρακάτω.

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 4.1 Κυματοσυνάρτηση $P_{3s}^+(r)$ του ιόντος και $P_{3s}(r)$ του ατόμου.

Η διαδικασία επίλυσης της εξίσωσης Schrödinger για την εύρεση της κυματοσυνάρτησης και της αντίστοιχης ενεργειακής ιδιοτιμής αφορά στην επιλογή των κατάλληλων πολλαπλασιαστικών παραγόντων για την ακτίνα αποκοπής και το δυναμικό εναλλαγής αλλά και στην επιλογή της συνάρτησης αποκοπής που θα επιφέρει πιο σταθερά και ακριβή αποτελέσματα. Ωστόσο, ειδικά για την βασική κατάσταση του ατόμου, δηλαδή για την κυματοσυνάρτηση  $P_{3s}(r)$ , πρέπει τόσο η ενέργεια της κατάστασης  $3s^2$  να είναι σε καλή συμφωνία με το πείραμα όσο και η μορφή της κυματοσυνάρτησης να είναι η ακριβέστερη δυνατή (εάν εξαιρέσουμε βεβαίως την κατά 7% ανάμειξη της με την κατάσταση  $3p^2$  [7]). Αυτό είναι σημαντικό διότι θεωρούμε διφωτονικές μεταβάσεις όπου η  $3s^2$  είναι η αρχική κατάσταση, συνεπώς η  $P_{3s}(r)$  και η  $E_{3s}$  είναι απαραίτητες τόσο για τον υπολογισμό της δυνητικής κατάστασης κατά την επίλυση της εξίσωσης Dalgarno-Lewis, αλλά και για τον υπολογισμό της ενέργειας αυτής (σχέσεις (18) και (20)).

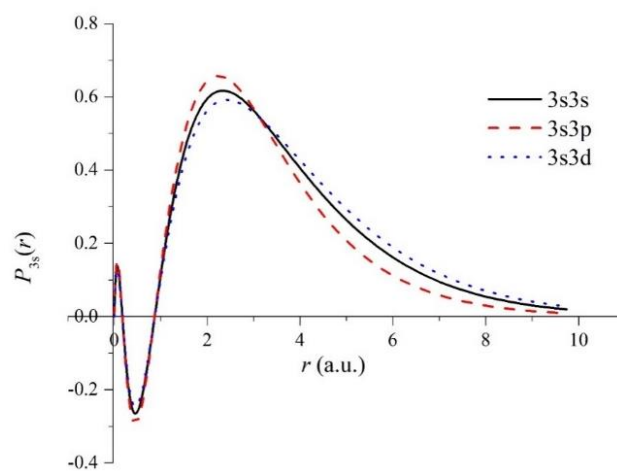
Για τον υπολογισμό της  $P_{3s}(r)$  του ατόμου χρησιμοποιούμε το παραμετρικό δυναμικό που δίνεται από την σχέση (47), και ως συνάρτηση αποκοπής την σχέση (48) με τις σταθερές να δίνονται αντίστοιχα από τους Πίνακες 2 και 3. Στην ολική δυναμική ενέργεια δεν συνεισφέρει ο όρος εναλλαγής [14]. Συνεπώς, για την αναπαραγωγή της πειραματικής ενέργειας της συγκεκριμένης κατάστασης από την εξίσωση Schrödinger αρκεί να μεταβάλουμε μόνον τη σταθερά  $\beta_e$ . Η πειραματική τιμή της κβαντικής ατέλειας για την κατάσταση  $3s^2$  σύμφωνα με τα δεδομένα του NIST [7] ισούται με  $\mu_{3s}=1.66607$ . Η σταθερά που δίνει ακριβώς αυτήν την τιμή ισούται με  $\beta_e=1.3326$ .

Οι ακτινικές κυματοσυναρτήσεις των δύο ισοδύναμων ηλεκτρονίων μίας διάταξης  $ns^2$  αναμένεται να είναι ίδιες, όμως αυτό είναι κάτι που εν γένει δεν συμβαίνει σε μεθόδους όπως η παρούσα όπου γίνεται διαχωρισμός «εσωτερικού» και «εξωτερικού» ηλεκτρονίου. Αυτό που μας ενδιαφέρει εδώ είναι η αξιοπιστία της κυματοσυνάρτησης του «εξωτερικού» ηλεκτρονίου. Για να την ελέγξουμε χρησιμοποιήσαμε τον κώδικα Herman-Skillman [29] που παρότι έχει δημιουργηθεί αρκετά χρόνια πριν εξακολουθεί να θεωρείται σχετικά αξιόπιστος για τις θεμελιώδεις και τις χαμηλά διεγερμένες καταστάσεις. Βασίζεται στην θεωρία του αυτοσυνεπούς πεδίου (Self-consistent Field) και αποτελεί έναν κώδικα για τον υπολογισμό των κυματοσυναρτήσεων κάθε ενός ηλεκτρονίου σε ένα πολυηλεκτρονιακό άτομο ή ιόν. Ο κώδικας έχει αναπτυχθεί ώστε να λύνει τις εξισώσεις Hartree-Fock προσεγγιστικά, χρησιμοποιώντας συναρτήσεις οριζουσών (Har-



tree-Fock-Slater method). Συγκεκριμένα, η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει το πολυηλεκτρονικό άτομα αντικαθίσταται από μια ορίζουσα Slater και αποτελεί μια καλή προσέγγιση για άτομα με κλειστούς φλοιούς. Στην περίπτωση υπολογισμού κυματοσυναρτήσεων για άτομα ή ιόντα με μη-συμπληρωμένους φλοιούς τα φαινόμενα εναλλαγής λαμβάνονται υπόψη κατά προσέγγιση.

Ως ένα πρώτο βήμα ελέγχου όμως χρησιμοποιήσαμε το συγκεκριμένο πρόγραμμα για τον υπολογισμό των καταστάσεων  $3s3s$ ,  $3s3p$  και  $3s3d$ , και οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις  $3s$  φαίνονται στο σχήμα 7. Σημειώνεται ότι για την  $3s3s$  το πρόγραμμα παράγει μόνον μία κοινή κυματοσυνάρτηση  $3s$ .

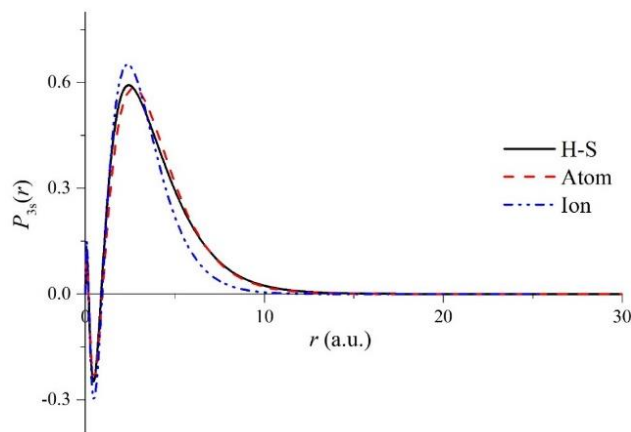


Σχήμα 7. Η μορφή των κυματοσυναρτήσεων  $3s$ , όπως παράγονται από τον κώδικα των Herman-Skillman κατά τον υπολογισμό των καταστάσεων  $3s3s$  (μαύρη καμπύλη),  $3s3p$  (κόκκινη καμπύλη) και  $3s3d$  (μπλε καμπύλη).

Στο σχήμα παρατηρούμε αρχικά ότι οι κυματοσυναρτήσεις διαφέρουν μεταξύ τους παρ' όλο που αναφέρονται ονομαστικά στο ίδιο τροχιακό, γεγονός που αναμένεται όταν αλλάζουν τα χαρακτηριστικά του άλλου ηλεκτρονίου σθένους (υπολογισμός τύπου «relaxed core» [14]). Παρατηρούμε όμως ότι οι τρεις κυματοσυναρτήσεις μηδενίζονται για τις ίδιες τιμές του  $r$ . Επίσης για αποστάσεις κοντά στο μηδέν ( $r < 1.5$  a.u.), οι λοβοί τους εμφανίζονται στις ίδιες περίπου θέσεις. Ωστόσο γενικά το (κατ' απόλυτη τιμή) ύψος των λοβών τους είναι διαφορετικό. Η κατάσταση  $3s3d$  αντιστοιχεί στο μικρότερο ύψος από όλες ενώ στο μεγαλύτερο ύψος αντιστοιχεί η κατάσταση  $3s3p$ . Στη τελευταία περίπτωση μάλιστα η κυματοσυνάρτηση φθίνει πιο γρήγορα από ότι οι άλλες δύο για  $r \rightarrow \infty$ .

Σε ένα δεύτερο βήμα ελέγχου, στο σχήμα 8, βλέπουμε τις κυματοσυναρτήσεις  $3s$ , όπως παράγονται από τον κώδικα των Herman-Skillman κατά τον υπολογισμό της κατάστασης  $3s3s$  αλλά και από την παρούσα μεθοδολογία για το άτομο και το ιόν. Και εδώ οι κόμβοι όλων των

κυματοσυναρτήσεων πρακτικά συμπίπτουν. Το πλάτος των λοβών όμως της κυματοσυνάρτησης του ιόντος είναι μεγαλύτερο από τα αντίστοιχα των δύο κυματοσυναρτήσεων του ατόμου. Επιπλέον, η κυματοσυνάρτηση του ιόντος φθίνει πιο γρήγορα προς το μηδέν για  $r \rightarrow \infty$  (λόγω του μεγαλύτερου ενεργού φορτίου του διπλά φορτισμένου ιόντος και τον υπολογισμό της κυματοσυνάρτησης απουσία απώσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων σθένους).



Σχήμα 8. Οι κυματοσυναρτήσεις  $P_{3s}(r)$  του ατόμου όπως παράγονται από τον κώδικα των Herman-Skillman κατά τον υπολογισμό της κατάστασης  $3s3s$  (μαύρη καμπύλη) και κατά την παρούσα εργασία (κόκκινη καμπύλη), συγκρινόμενες με την κυματοσυνάρτηση του ιόντος,  $P_{3s}^+(r)$  επίσης της παρούσας εργασίας (μπλε καμπύλη).

Από την άλλη, η κυματοσυνάρτηση  $3s$  της κατάστασης  $3s3s$  του ατόμου του μαγνησίου που προκύπτει από την παρούσα μεθοδολογία συμφωνεί ικανοποιητικά με την αντίστοιχη που είναι υπολογισμένη από τον κώδικα Herman-Skillman. Οι λοβοί των δύο συναρτήσεων έχουν πρακτικά το ίδιο πλάτος και για αποστάσεις κοντά στο μηδέν ( $r < 1.5$  a.u.) εμφανίζονται και στις ίδιες περίπου θέσεις (ακτίνες). Η κύρια διαφορά των δύο συναρτήσεων επικεντρώνεται στις θέσεις του εξώτερου και πιο έντονου λοβού ( $2.5 < r < 5$  a.u.), όπου ο λοβός της κυματοσυνάρτησης Herman-Skillman εμφανίζεται σε ελαφρά μικρότερη ακτίνα. Τέλος, για  $r > 5$  οι δύο κυματοσυναρτήσεις φθίνουν εκθετικά κατά τον ίδιο τρόπο (λόγω του ίδιου ενεργού φορτίου στους δύο υπολογισμούς). Περαιτέρω, πιο ποσοτική σύγκριση μεταξύ τους μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της σύγκρισης των στοιχείων πίνακα διφωτονικής διέγερσης, τα οποία, όπως θα δούμε παρακάτω, θα υπολογιστούν χρησιμοποιώντας και τις δύο κυματοσυναρτήσεις.

## 4.2 Η σειρά $1S$

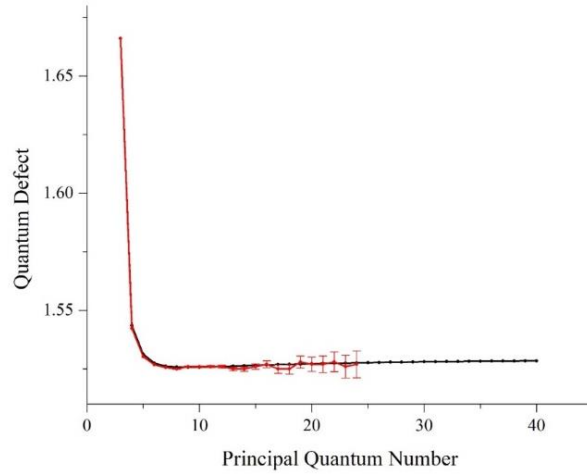
Στο παρόν εδάφιο, παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα που αφορούν στον προσδιορισμό των κυματοσυναρτήσεων και των αντίστοιχων ιδιοτιμών τους για το σύνολο των καταστάσεων  $3sns$ , με τιμές του κύριου κβαντικού αριθμού  $n=4-40$ . Για όλη την σειρά (εκτός της κατάστασης  $3s$ ,

όπως αναφέρθηκε προηγουμένως) χρησιμοποιούμε τη συνάρτηση αποκοπής που δίνεται από την σχέση (49) και τις σταθερές που δίνονται από τους Πίνακες 2 και 3. Για τις καταστάσεις  $n=4-40$  πρέπει να συμπεριληφθεί και ο όρος εναλλαγής και να βρεθεί ένας συνδυασμός των σταθερών  $A_\ell, \beta_\ell$  που θα δίνει τόσο τη σωστή συμπεριφορά της κβαντικής ατέλειας ως συνάρτηση του  $n$ , όσο και την τιμή της κβαντικής ατέλειας κοντά στο κατώφλι ιονισμού που φαίνεται στον πίνακα 1.

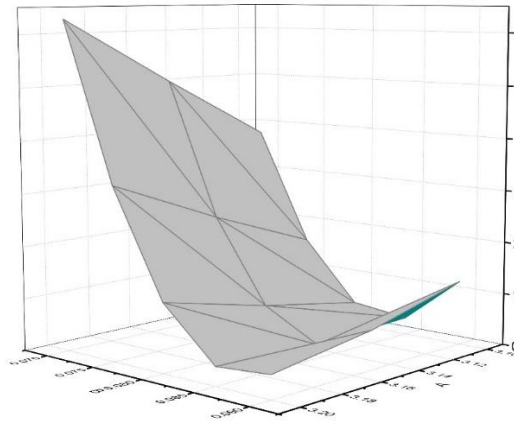
Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα του σχήματος 3, η τιμή της κβαντικής ατέλειας θα πρέπει αρχικά να μειώνεται με την αύξηση του κύριου κβαντικού αριθμού, έπειτα να φτάνει σε ένα ελάχιστο και τέλος για μεγάλα  $n$  να σταθεροποιείται. Έπειτα από δοκιμές, παρατηρήθηκε ότι αν δεν συμπεριληφθεί ο όρος εναλλαγής στο ολικό δυναμικό η συμπεριφορά της κβαντικής ατέλειας είναι ακριβώς αντίθετη από το πείραμα, δηλαδή η τιμή της αυξάνεται με την αύξηση του κύριου κβαντικού αριθμού και έπειτα σταθεροποιείται. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας μια σταθερά  $A_\ell$  κοντά στην μονάδα (δηλαδή αν συμπεριλάβουμε εξ ολοκλήρου τα φαινόμενα εναλλαγής) η κβαντική ατέλεια έχει τιμές απαράδεκτα μεγάλες ( $>1.7$ ) ανεξάρτητα από την επιλογή του παράγοντα  $\beta_\ell$ . Συγκεκριμένα, για τιμές  $A_\ell > 0.1$  η κβαντική ατέλεια συναρτήσει του  $n$  ακολουθεί την αναμενόμενη μορφή, όμως οι τιμές είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές στο όριο ιονισμού ( $>1.6$ ). Επομένως, η συνεισφορά του δυναμικού εναλλαγής πρέπει να είναι μικρή ( $A_\ell < 0.1$ ) ώστε τα αποτελέσματα να βρίσκονται σε μία κατ' αρχήν συμφωνία με το πείραμα.

Από την άλλη, ο διπολικός όρος αποκόπτεται και τείνει στο μηδέν για ακτίνες μικρότερες της ακτίνας αποκοπής. Με την αύξηση του πολλαπλασιαστικού παράγοντα  $\beta_\ell$  η ακτίνα αποκοπής μεγαλώνει και το πλάτος και η σημασία του διπολικού δυναμικού μικραίνει. Αυξάνοντας, λοιπόν, την  $\beta_\ell$  βλέπουμε ότι η τιμή της κβαντικής ατέλειας μειώνεται ώσπου για  $\beta_\ell \approx 3$  φτάνει κοντά σε τιμές που αναμένονται από το πείραμα [13].

Το σχήμα 9, δείχνει την κβαντική ατέλεια συναρτήσει του κύριου κβαντικού αριθμού. Η κόκκινη καμπύλη αφορά στις καταστάσεις για κύριο κβαντικό αριθμό  $n=3-7$  από τα αποτελέσματα του NIST [7] ενώ τα υπόλοιπα σημεία είναι τα πειραματικά δεδομένα από την αναφορά [13] μαζί με τα σφάλματά τους. Η μαύρη καμπύλη είναι τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την παρούσα μεθοδολογία με τους πολλαπλασιαστικούς παράγοντες να είναι ίσοι με  $\beta_\ell=3.15$  και  $A_\ell=0.085$ .



Σχήμα 9. Η κβαντική ατέλεια συναρτήσει του κύριου κβαντικού αριθμού για τη σειρά  $^1S$  του Mg. Η κόκκινη καμπύλη αφορά στα πειραματικά δεδομένα ( $n=3-7$  από το NIST [7] τα υπόλοιπα από [13]). Η μαύρη καμπύλη είναι τα αποτελέσματα του παρόντος υπολογισμού.



Σχήμα 10. Η συνάρτηση λάθους για την σειρά  $^1S_0$  που ελαχιστοποιείται για  $\beta_r=3.15$  και  $A_r=0.085$ .

Για την εύρεση των τιμών των δύο παραμέτρων χρησιμοποιήσαμε την ακόλουθη συνάρτηση λάθους,

$$\chi^2 = \sum_{i=n_i}^{n_f} \left[ \frac{\mu_{\text{the},i} - \mu_{\text{exp},i}}{\sigma(\mu_{\text{exp},i})} \right]^2. \quad (63)$$

που ορίζεται μέσω των πειραματικών και υπολογισμένων κβαντικών ατελειών για το εύρος ενεργειακών επιπέδων από  $n_i$  έως  $n_f$  (εδώ από  $n=19-25$ ). Στην πράξη, υπολογίσαμε την σειρά εισάγοντας διάφορους συνδυασμούς σύμφωνα με τα παραπάνω και επιλέχθηκε αυτός επειδή ελαχιστοποιεί αυτήν την συνάρτηση λάθους όπως φαίνεται και στο Σχήμα 10.

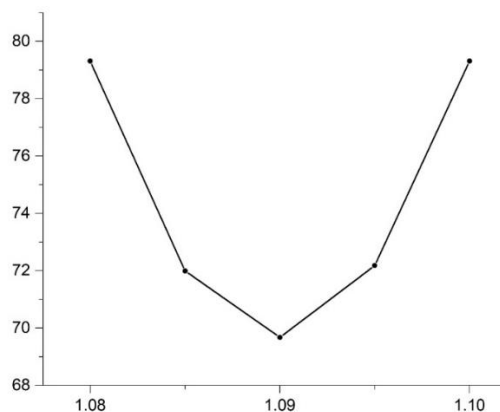
Παρατηρούμε ότι για μικρά  $n$  οι υπολογισμένες τιμές ταυτίζονται με τις πειραματικές. Για μεγάλα  $n$  η τιμή της κβαντικής ατέλειας σχεδόν σταθεροποιείται, δηλαδή στο διάστημα  $30 < n < 40$  υπάρχει μια μικρή αύξηση στην κβαντική ατέλεια περίπου στο πέμπτο δεκαδικό ψηφίο για κάθε αύξηση του κύριου κβαντικού αριθμού κατά μία μονάδα. Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο

παράρτημα στον πίνακα (4) όπου καταγράφονται οι υπολογισμένες τιμές της κβαντικής ατέλειας ως προς το  $n$ .

### 4.3 Η σειρά $^1D$

Για τον υπολογισμό των κυματοσυναρτήσεων που αφορούν στη σειρά  $^1D$  χρησιμοποιούμε το  $U_{\text{core}}(r)$  με την συνάρτηση αποκοπής να δίνεται από την σχέση (49) και τις σταθερές που δίνονται στους Πίνακες 2 και 3. Για την συγκεκριμένη σειρά απαιτείται επίσης ένας συνδυασμός από τις παραμέτρους  $\beta_\ell$  και  $A_\ell$  που θα δίνει τόσο την αναμενόμενη συμπεριφορά της κβαντικής ατέλειας συναρτήσει του κύριου κβαντικού αριθμού όσο και την αναμενόμενη τιμή της στο όριο του ιονισμού.

Αρχικά εξετάσαμε πόσο σημαντική είναι η συνεισφορά του όρου εναλλαγής. Στην περίπτωση όπου μηδενίσουμε τον όρο παρατηρούμε ότι η μορφή της κβαντικής ατέλειας με τον κύριο κβαντικό αριθμό έχει αντίθετη συμπεριφορά από την αναμενόμενη, δηλαδή αντί να

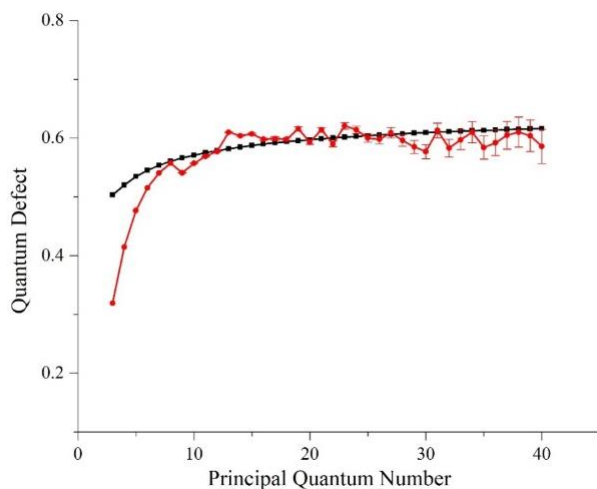


Σχήμα 11. Η συνάρτηση λάθους για την σειρά  $^1D_2$  που ελαχιστοποιείται για συντελεστή της ακτίνας αποκοπής ίσο με  $\beta_\ell=1.09$ .

αυξάνεται με την αύξηση του  $n$ , μειώνεται. Επιπλέον, η τιμή της κβαντικής ατέλειας είναι αρκετά μικρότερη από την πειραματική ( $\sim 0.32$ ). Με την αύξηση του παράγοντα  $A_\ell$ , βλέπουμε ότι η κβαντική ατέλεια έχει την αναμενόμενη συμπεριφορά και καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο όρος εναλλαγής πρέπει να συμμετέχει εξ ολοκλήρου στο ολικό δυναμικό ( $A_\ell=1$ ).

Αν θέσουμε την πολλαπλασιαστική σταθερά του  $r_c^\ell$  ίση με την μονάδα, η κβαντική ατέλεια παίρνει τιμές λίγο παραπάνω από εκείνες στο όριο ιονισμού που δίνονται στον Πίνακα 2. Από την άλλη, αν αυξήσουμε την σταθερά  $\beta_\ell \approx 3$  τότε παρατηρούμε ότι η κβαντική ατέλεια για την περιοχή ενδιαφέροντος έχει τιμές λίγο χαμηλότερες, περίπου στο  $\mu_\ell \approx 0.40$ . Επομένως, η σταθερά  $\beta_\ell$  πρέπει να αυξηθεί και να πάρει τιμές γύρω από το  $\beta_\ell=1.1$ . Υπολογίστηκαν αρκετά σετ σε αυτή

την περιοχή και επιλέχθηκε η σταθερά  $\beta_c=1.09$ , διότι αυτή είναι η τιμή που ελαχιστοποιεί την συνάρτηση λάθους για τις τιμές του κύριου κβαντικού αριθμού  $n=20-40$ , όπως βλέπουμε και στο Σχήμα 11.



Σχήμα 12. Η κβαντική ατέλεια συναρτήσεως του κύριου κβαντικού αριθμού για την σειρά  $^1D$ , όπως υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία (μαύρη καμπύλη) και τα πειραματικά δεδομένα  $n=3-8$  από το NIST [7] και  $n=9-40$  από [13] (κόκκινη καμπύλη).

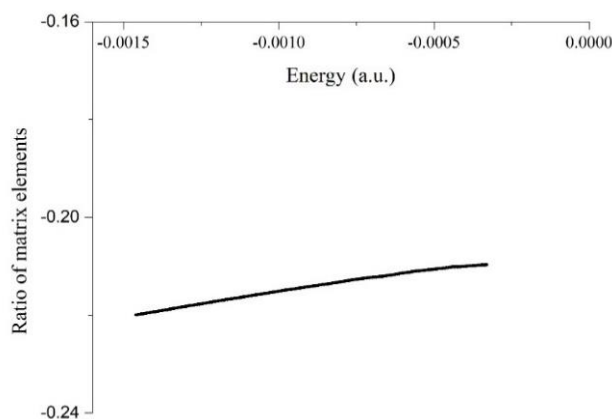
Στο Σχήμα 12 βλέπουμε την κβαντική ατέλεια συναρτήσεως του κύριου κβαντικού αριθμού για την σειρά  $^1D$ . Η κόκκινη καμπύλη για  $n=3-8$  είναι τα πειραματικά δεδομένα από το NIST ενώ τα υπόλοιπα αφορούν τα πειραματικά δεδομένα από την αναφορά [13] μαζί με το σφάλμα κάθε τιμής. Η μαύρη καμπύλη είναι τα αποτελέσματα όπως υπολογίστηκαν από την παρούσα εργασία. Όπως φαίνεται, για μικρές τιμές του  $n$  υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ πειραματικών και υπολογισμένων τιμών της κβαντικής ατέλειας. Αυτό εξηγείται και από το γεγονός ότι η περιοχή αυτή είναι ιδιαίτερα διαταραγμένη από την κατάσταση  $3p^2 \ ^1D_2$ . Η πειραματική καμπύλη αυξάνεται απότομα μέχρι να πάρει μια σταθερή τιμή περίπου στο  $n=20$  και έπειτα. Από την άλλη, η θεωρητική καμπύλη παρουσιάζει μια μικρή αύξηση ως το  $n=10$  ενώ για τις υπόλοιπες τιμές του κύριου κβαντικού αριθμού υπάρχει μια αύξηση της κβαντικής ατέλειας στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο, όπως μπορεί πιο εύκολα να παρατηρηθεί από τον πίνακα (5) στο παράρτημα.

#### 4.4 Στοιχεία πίνακα

Για τον υπολογισμό των στοιχείων πίνακα χρειαζόμαστε την κυματοσυνάρτηση της θεμελιώδους  $P_{3s}$ , τις τελικές κυματοσυναρτήσεις  $P_{n\ell}$  καθώς και τις ενέργειες τους. Αρχικά εξετάσαμε την ακρίβεια της μεθόδου υπολογισμού των στοιχείων πίνακα μεταβάλλοντας τους αριθμούς  $k$  και  $N$  (σχέσεις (60)-(62)). Έπειτα, από δοκιμές παρατηρήσαμε ότι δεν υπάρχουν διαφορές αν θέσουμε το  $k=4$  ή  $k=3$ , και καμία διαφορά με την αλλαγή της τιμής του  $N$  για

$N \geq 1024$ . Συνεπώς όλα τα αποτελέσματα έχουν υπολογιστεί θέτοντας  $k=3$  και  $N=1024$ . Ακόμη, επειδή υπάρχει μια φαινομενικά μικρή διαφοροποίηση μεταξύ της κυματοσυνάρτησης της θεμελιώδους που έχει υπολογιστεί μέσω της παρούσας μεθοδολογίας και μέσω του κώδικα Herman-Skillman, όπως είδαμε και στο σχήμα 8, τα στοιχεία πίνακα υπολογίζονται δύο φορές χρησιμοποιώντας την αντίστοιχη κάθε φορά αρχική συνάρτηση  $P_{3s}$ .

Ξεκινήσαμε τον υπολογισμό των στοιχείων πίνακα χωρίς να κάνουμε την αντικατάσταση (17), δηλαδή με τον διπολικό τελεστή της μετάβασης να είναι ίσος με  $rg(r)=r$  ( $g(r)=1$ ). Στο σχήμα 13 φαίνεται ο λόγος των στοιχείων πίνακα για τη διφωτονική διέγερση στις καταστάσεις  $nd$  ως προς αυτά για τις καταστάσεις  $ns$ . Χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση  $P_{3s}$  που υπολογίστηκε με την παρούσα μεθοδολογία. Για να επιτευχθεί η διαίρεση σημείο-προς-σημείο χρησιμοποιήθηκε παρεμβολή μεταξύ των υπολογισμένων σημείων. Βλέπουμε, ότι τα δύο είδη στοιχείων πίνακα είναι διαφορετικού προσήμου και, το κυριότερο, προβλέπεται ότι τα στοιχεία πίνακα για διεγέρσεις στις καταστάσεις  $ns$  είναι μεγαλύτερα από αυτά στις καταστάσεις  $nd$ . Αυτό είναι τελείως αντίθετο με ότι έχει καταγραφεί πειραματικά (σχήμα 4).



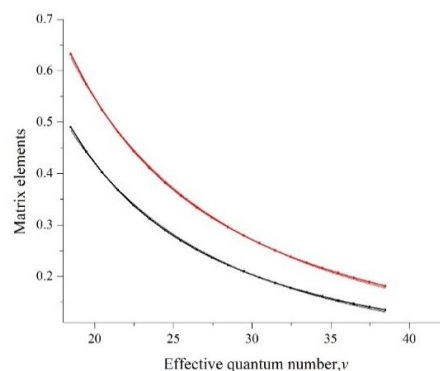
Σχήμα 13. Ο λόγος των διφωτονικών στοιχείων πίνακα  $\langle 3s|T^{(2)}|nd\rangle/\langle 3s|T^{(2)}|ns\rangle$  συναρτήσει της ενέργειας, χωρίς τη χρήση της αντικατάστασης (17).

Η παρατήρηση αυτή φαίνεται να επιβεβαιώνει την άποψη που βρίσκουμε στη βιβλιογραφία ότι αν εισάγουμε διπολικούς όρους και τη συνάρτηση αποκοπής για τον υπολογισμό των κυματοσυναρτήσεων θα πρέπει να τους εισάγουμε και κατά τον υπολογισμό των στοιχείων πίνακα [30,31]. Αυτό βέβαια έπρεπε να επιβεβαιωθεί και με νέους υπολογισμούς όπου θα χρησιμοποιείται και η αντικατάσταση (17).

Το πρώτο βήμα κατά το υπολογισμό με την αντικατάσταση (17) είναι η επιλογή της ακτίνας αποκοπής. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία θα πρέπει να επιλεγεί η μέση τιμή των αντίστοιχων ακτίνων των καταστάσεων που εμπλέκονται στην μετάβαση [31]. Εδώ έχουμε δύο μεταβάσεις, μία από την  $3s$  στην δυνητική κατάσταση  $|nr\rangle$  και μία από αυτήν την κατάσταση στις τελικές καταστάσεις  $ns$  και  $nd$ . Ο συντελεστής για την κατάσταση  $3s$  είναι  $\beta_l=1.3326$  και για τις

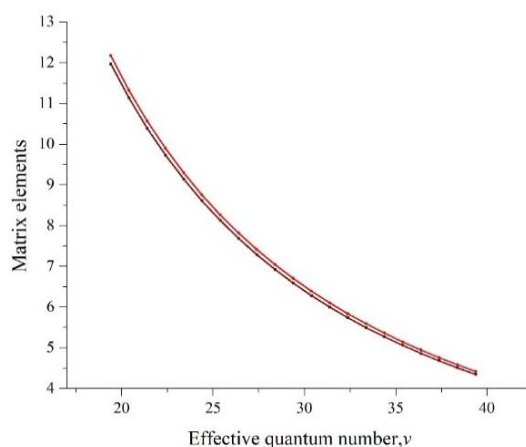
καταστάσεις  $nd$  είναι  $\beta_i=1.09$ . Ο συντελεστής  $\beta_i \sim 3$  των καταστάσεων  $ns$  είναι τόσο μεγάλος που ακυρώνει την αντικατάσταση (17) (δηλαδή σχεδόν μηδενίζει τον διπολικό όρο) και επανερχόμαστε στην προηγούμενη απαράδεκτη περίπτωση του σχήματος 13. Τέλος, δυστυχώς για τις καταστάσεις  $np$  δεν υπήρξε κάποιος συνδυασμός των πολλαπλασιαστικών συντελεστών που να δώσει την σωστή συμπεριφορά των ενεργειακών επιπέδων με την ενέργεια, οπότε και δεν κατορθώσαμε να προσδιορίσουμε τον αντίστοιχο συντελεστή  $\beta_i$ . Από τον πίνακα 3 όμως παρατηρούμε ότι οι ακτίνες για τις (ιοντικές) καταστάσεις  $np$  και  $nd$  είναι πολύ παρόμοιες. Αποφασίσαμε λοιπόν να χρησιμοποιήσουμε την μέση τιμή του συντελεστή της σειράς  $^1D$  και της θεμελιώδους  $3s$ , δηλαδή  $\beta_i=1.21$ .

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών που περιλαμβάνουν την αντικατάσταση (17) φαίνονται στα σχήματα 14-16. Ο υπολογισμός των στοιχείων πίνακα πραγματοποιείται για όλες τις τελικές καταστάσεις όπου οι κυματοσυναρτήσεις τους είναι διαθέσιμες από τον κώδικα που αναπτύχθηκε εδώ, αλλά τα αποτελέσματα των γραφημάτων αφορούν στις καταστάσεις με κύριο κβαντικό αριθμό  $n=20-40$  (στο παράρτημα βρίσκονται αναλυτικά οι πίνακες με όλα τα δεδομένα, πίνακες (6)-(7)). Στα σχήματα 14 και 15 βλέπουμε τα στοιχεία πίνακα συναρτήσεως του ενεργού κβαντικού αριθμού  $\nu$ . Ο λόγος που χρησιμοποιούμε τον  $\nu$  είναι γιατί θέλουμε να ελέγξουμε ότι τα στοιχεία πίνακα είναι πράγματι ανάλογα του παράγοντα  $\nu^b$  με  $b=-3/2$ , όπως αναμένεται [32]. Στο σχήμα 14, βλέπουμε τα στοιχεία πίνακα των μεταβάσεων στις καταστάσεις  $ns$ . Παρατηρούμε ότι χρησιμοποιώντας την  $P_{3s}$  του κώδικα Herman-Skillman τα στοιχεία πίνακα είναι 30% μικρότερα από εκείνα που έχουν υπολογιστεί με την παρούσα μεθοδολογία, που είναι αναμενόμενο εφόσον οι τιμές των στοιχείων πίνακα είναι μικρότερες της μονάδας. Όμως και οι δύο καμπύλες έχουν την αναμενόμενη μορφή, ο εκθέτης παίρνει την τιμή  $b=-1.75$ , δηλαδή η απόκλιση είναι της τάξης περίπου του 17% αντίστοιχα, από την αναμενόμενη τιμή.



Σχήμα 14 Στοιχεία πίνακα συναρτήσεως του ενεργού κβαντικού αριθμού για την μετάβαση  $3s^2$  σε  $3sns$ , χρησιμοποιώντας ως αρχική κατάσταση την κυματοσυνάρτηση  $3s$  που προκύπτει από τον κώδικα Herman-Skillman (μαύρη καμπύλη) και την κυματοσυνάρτηση που προκύπτει από την παρούσα εργασία (κόκκινη καμπύλη).

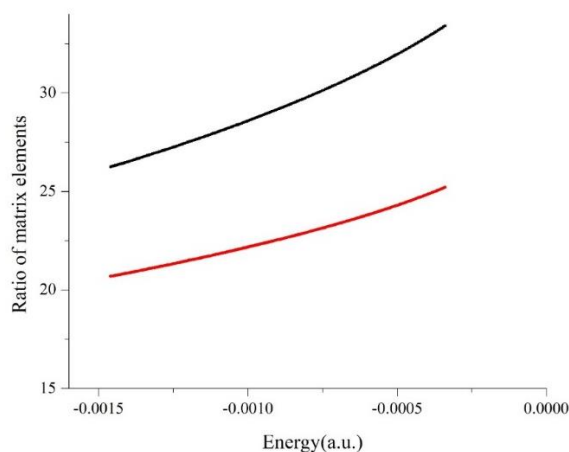




Σχήμα 15. Στοιχεία πίνακα συναρτήσεως του ενεργού κβαντικού αριθμού για την μετάβαση  $3s^2$  σε  $3snd$ , χρησιμοποιώντας ως αρχική κατάσταση την κυματοσυνάρτηση που προκύπτει από τον κώδικα Herman-Skillman (μαύρη καμπύλη) και την κυματοσυνάρτηση που προκύπτει από την παρούσα εργασία (κόκκινη καμπύλη).

Στο σχήμα 15, βλέπουμε τα στοιχεία πίνακα των μεταβάσεων στις καταστάσεις  $nd$  για τα δύο σύνολα υπολογισμών (Herman Skillman και παρούσα εργασία). Όπως φαίνεται στο σχήμα, τα στοιχεία πίνακα με αρχική κατάσταση την Herman Skillman είναι και εδώ μικρότερα, κατά περίπου 2%. Προσαρμογή στη σχέση σταθερά  $\nu^b$  δίνει  $b=1.43$  και για τα δύο σύνολα, η απόκλιση της οποίας είναι της τάξης 5%.

Από τα σχήματα 14 και 15, παρατηρούμε τώρα ότι τα στοιχεία πίνακα διέγερσης στις τελικές καταστάσεις  $ns$  και  $nd$  έχουν το ίδιο πρόσημο και ότι τα τελευταία έχουν (πολύ) μεγαλύτερες τιμές. Αυτή η συμπεριφορά συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα. Το γεγονός ότι υπάρχει διαφοροποίηση στα στοιχεία πίνακα που προκύπτουν από τις δύο αρχικές καταστάσεις, δείχνει ότι και ο λόγος των στοιχείων πίνακα  $\langle 3s | \hat{T}^{(2)} | nd \rangle / \langle 3s | \hat{T}^{(2)} | ns \rangle$  θα είναι διαφορετικός. Αυτό μπορούμε να το δούμε στο σχήμα 16, όπου έχει υπολογιστεί ο λόγος αυτός. Η διαφοροποίηση του λόγου για τις δύο αρχικές καταστάσεις  $P_{3s}$  είναι της τάξης του 23%, ποσοστό που πρέπει να θεωρηθεί ίσο με την απροσδιοριστία της παρούσας μεθόδου. Σημειώνεται, ότι ο λόγος των στοιχείων πίνακα για τις συγκεκριμένες μεταβάσεις είναι πιο αξιόπιστος από τα ίδια τα στοιχεία που υπολογίζονται για μια σειρά, γιατί, όπως έχει αναφερθεί, με τον υπολογισμό του λόγου απαλλασσόμαστε από το ποσοστό της  $3p^2 \ ^1S_0$  στη θεμελιώδη κατάσταση.



Σχήμα 16. Ο λόγος των στοιχείων πίνακα  $\langle 3s|T^{(2)}|nd\rangle/\langle 3s|T^{(2)}|ns\rangle$  συναρτήσει της ενέργειας χρησιμοποιώντας ως αρχική κατάσταση την κυματοσυνάρτηση 3s Herman Skillman (μαύρη καμπύλη) και την κυματοσυνάρτηση  $P_{3s}$  της παρούσας εργασίας (κόκκινη καμπύλη).

Τέλος, τα διφωτονικά στοιχεία πίνακα αντικατοπτρίζουν τις μονοφωτονικές μεταβάσεις  $\langle nr|T^{(1)}|ns\rangle$  και  $\langle nr|T^{(1)}|nd\rangle$ . Είναι γνωστό ότι οι μεταβάσεις  $p \rightarrow d$  είναι ισχυρότερες από τις μεταβάσεις  $p \rightarrow s$ , γεγονός που έχει να κάνει με τους λεγόμενους «propensity rules»[33]. Οι κανόνες αυτοί δεν αφορούν το γωνιακό τμήμα της κυματοσυνάρτησης αλλά το ακτινικό και δεν αποδεικνύονται αυστηρά. Επίσης προβλέπουν ποιοτικά τη συμπεριφορά των στοιχείων πίνακα και των εξαρτώμενων από αυτά μεγεθών, αλλά δεν μπορούν να προσφέρουν ποσοτικές προβλέψεις. Από την άλλη, φαίνεται ότι η ποσοτική πρόβλεψη του σχήματος 16 συμφωνεί ποιοτικά με το σχήμα 4, ειδικά αν συνυπολογιστεί το γεγονός ότι στο τελευταίο οι καταστάσεις  $ns$  δεν παρατηρούνται πειραματικά για  $n > 20$ , ενώ είναι πιθανόν να υφίστανται και φαινόμενα κορεσμού.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία αναπτύξαμε μια μεθοδολογία για τον υπολογισμό κυματοσυναρτήσεων και των αντίστοιχων ιδιοτιμών της ενέργειας για άτομα με δύο ηλεκτρόνια σθένους και την εφαρμόσαμε στο άτομο του Μαγνησίου. Συγκεκριμένα, η μεθοδολογία βασίζεται στην χρήση ακτινικών παραμετρικών δυναμικών, όπου η δυναμική ενέργεια στην εξίσωση Schrödinger αντικαθίσταται από καθαρά ακτινικούς όρους έτσι, ώστε να είναι εύκολη η αριθμητική επίλυση. Χρησιμοποιήσαμε το παραμετρικό δυναμικό που δίνεται στην αναφορά [24], διαφοροποιώντας κάποιες από τις παραμέτρους ώστε να επιτύχουμε καλύτερη ακρίβεια στην αναπαραγωγή των πειραματικών ενεργειακών επιπέδων. Το πρόβλημα αριθμητικής επίλυσης της εξίσωσης Schrödinger χωρίστηκε σε δυο μέρη: το πρώτο αφορά στον υπολογισμό της κυματοσυνάρτησης του ιόντος,  $P_{3s}^+(r)$ , ενώ το δεύτερο αφορά στην αναπαραγωγή του φάσματος των ενεργειακών επιπέδων σύμφωνα με την αναφορά [13], συγκεκριμένα στον υπολογισμό των κυματοσυναρτήσεων και των ενεργειών των καταστάσεων  $3sn\ell$ ,  $\ell=0,2$  με  $n\leq 40$ . Για να το επιτύχουμε αυτό, εισαγάγαμε δύο πολλαπλασιαστικούς παράγοντες με τους οποίους ελέγχουμε την συνεισφορά των φαινομένων εναλλαγής καθώς και τα διπολικά φαινόμενα. Για την σειρά  $^1S$ , η αναπαραγωγή των ενεργειακών επιπέδων είναι σε συμφωνία με τα αντίστοιχα την αναφοράς [13], ενώ για την σειρά  $^1D$ , τα μικρότερα μέλη της διαφοροποιούνται, που πιθανών να σχετίζεται με την ανάμιξη διατάξεων, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία, όλη η σειρά διαταράσσεται σε έντονο βαθμό και συγκεκριμένα οι καταστάσεις για  $n\leq 18$  [11].

Στην συνέχεια, έχοντας στην διάθεση μας τις κυματοσυναρτήσεις υπολογίσαμε τα στοιχεία πίνακα για τις διφωτονικές μεταβάσεις  $3s^2 \xrightarrow{2\omega} 3sn\ell$  ( $\ell=0$  &  $2$  και  $n=20-40$ ), δηλαδή τα  $\langle 3s|\hat{T}^{(2)}|nd\rangle$  και  $\langle 3s|\hat{T}^{(2)}|ns\rangle$ , με  $\hat{T}^{(2)}$  να συμβολίζει τον διπολικό τελεστή της διφωτονικής μετάβασης. Στη πράξη, αντί για αυτόν τον τελεστή εφαρμόζουμε μία ισοδύναμη διαδικασία εύρεσης της δυνητικής κατάστασης στην οποία «διεγείρεται» η θεμελιώδης και οι μεταβάσεις περιγράφονται τελικά από τα μονοφωνικά στοιχεία πίνακα μεταξύ της δυνητικής και των τελικών καταστάσεων. Για τον υπολογισμό των στοιχείων πίνακα είναι απαραίτητη η μορφή της κυματοσυνάρτησης  $P_{3s}$  της θεμελιώδους, κι έτσι για τον έλεγχο της αξιοπιστίας της μεθόδου, υπολογίσαμε δύο σύνολα αποτελεσμάτων: ένα χρησιμοποιώντας την κυματοσυνάρτηση που προέκυψε από την παρούσα μεθοδολογία και ένα χρησιμοποιώντας αυτή που προκύπτει μέσω του κώδικα Herman-Skillman [29]. Τα στοιχεία πίνακα που υπολογίστηκαν για διεγέρσεις σε καταστάσεις  $ns$  είναι μεγαλύτερα κατά 30% όταν γίνεται χρήση της θεμελιώδους κατάστασης από

την παρούσα εργασία, ενώ τα στοιχεία πίνακα για διεγέρσεις σε καταστάσεις  $nd$  είναι πρακτικά τα ίδια.

Τέλος, υπολογίσαμε τον λόγο των στοιχείων πίνακα  $\langle 3s|\hat{T}^{(2)}|nd\rangle/\langle 3s|\hat{T}^{(2)}|ns\rangle$ , χρησιμοποιώντας ξανά τις δύο κυματοσυναρτήσεις,  $P_{3s}$ , και βρήκαμε ότι καταρχήν βρίσκεται σε μια ποιοτική συμφωνία με το πείραμα. Συγκεκριμένα, τα στοιχεία πίνακα για διεγέρσεις στις καταστάσεις  $nd$  είναι κατά πολύ μεγαλύτερα από εκείνα σε καταστάσεις  $ns$ . Όπως ήταν αναμενόμενο, υπάρχει διαφορά στον λόγο χρησιμοποιώντας ως αρχική κατάσταση την μορφή που προκύπτει χρησιμοποιώντας την Herman-Skillman, κατά ένα ποσοστό της τάξης 23%, εφόσον υπήρχε διαφοροποίηση των επιμέρους στοιχείων πίνακα. Επιπλέον, ο λόγος των στοιχείων πίνακα είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα της αναφοράς [13]. Αυτή η διαφοροποίηση, των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με το πείραμα, μπορεί να ερμηνευτεί, αρχικά, σημειώνοντας ότι στα πειραματικά δεδομένα δεν παρατηρήθηκαν τα στοιχεία πίνακα για  $n>20$  στην σειρά  $^1S$ , ώστε να είναι ξεκάθαρη η τιμή του λόγου των στοιχείων πίνακα, και έπειτα πρέπει να διερευνηθεί η συνεισφορά των διπολικών φαινομένων όπου φάνηκε ότι τα αποτελέσματα είναι αρκετά ευαίσθητα όταν συμπεριλαμβάνεται είτε εξ ολοκλήρου είτε εν μέρει, ο διπολικός όρος.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Πίνακας 4. Αποτελέσματα για την σειρά  $^1S$ .

<i>ns states</i>			
$n$	$\mu_\ell$	$\nu$	$E$ (au)
20	1.52724	18.4728	-0.00147
21	1.52735	19.4726	-0.00132
22	1.52745	20.4725	-0.00119
23	1.52754	21.4725	-0.00108
24	1.52763	22.4724	-0.00099
25	1.52771	23.4723	-0.00091
26	1.52779	24.4722	-0.00083
27	1.52786	25.4721	-0.00077
28	1.52793	26.4721	-0.00071
29	1.52799	27.472	-0.00066
30	1.52805	28.472	-0.00062
31	1.5281	29.4719	-0.00058
32	1.52815	30.4718	-0.00054
33	1.5282	31.4718	-0.0005
34	1.52825	32.4717	-0.00047
35	1.5283	33.4717	-0.00045
36	1.52834	34.4717	-0.00042
37	1.52838	35.4716	-0.0004
38	1.52842	36.4716	-0.00038
39	1.52845	37.4715	-0.00036
40	1.52849	38.4715	-0.00034

Πίνακας 5. Αποτελέσματα για την σειρά  $^1D$ .

<i>nd states</i>			
$n$	$\mu_\ell$	$\nu$	$E$ (au)
20	0.597254	19.4027	-0.00133
21	0.598816	20.4012	-0.0012
22	0.600273	21.3997	-0.00109
23	0.601636	22.3984	-0.001
24	0.602914	23.3971	-0.00091
25	0.604116	24.3959	-0.00084
26	0.605248	25.3948	-0.00078
27	0.606318	26.3937	-0.00072
28	0.60733	27.3927	-0.00067
29	0.608289	28.3917	-0.00062
30	0.6092	29.3908	-0.00058
31	0.610067	30.3899	-0.00054
32	0.610893	31.3891	-0.00051
33	0.61168	32.3883	-0.00048
34	0.612446	33.3876	-0.00045
35	0.613164	34.3868	-0.00042
36	0.613852	35.3861	-0.0004
37	0.61451	36.3855	-0.00038
38	0.615143	37.3849	-0.00036
39	0.615749	38.3843	-0.00034
40	0.616333	39.3837	-0.00032

Πίνακας 6. Στοιχεία πίνακα για την μετάβαση  $\langle 3s/T^{(2)}|ns \rangle$ .

s		
$\nu$	H-S	Present method
19.4726	0.44248	0.57356
20.4725	0.40211	0.52354
21.4725	0.3677	0.48063
22.4724	0.33797	0.44329
23.4723	0.31218	0.41081
24.4722	0.28962	0.38218
25.4721	0.26969	0.35681
26.4721	0.252	0.33419
27.472	0.23621	0.31392
28.472	0.22204	0.29566
29.4719	0.20927	0.27916
30.4718	0.1977	0.26415
31.4718	0.1872	0.25049
32.4717	0.17762	0.238
33.4717	0.16883	0.22651
34.4717	0.16077	0.21594
35.4716	0.15334	0.20619
36.4716	0.1465	0.19719
37.4715	0.14015	0.18881
38.4715	0.13425	0.18103

Πίνακας 7. Στοιχεία πίνακα για την μετάβαση  $\langle 3s/T^{(2)}|nd \rangle$ .

d		
$\nu$	H-S	Present method
20.4012	11.1315	11.32132
21.3997	10.38881	10.56647
22.3984	9.72757	9.89433
23.3971	9.1356	9.29255
24.3959	8.60292	8.75102
25.3948	8.12144	8.2615
26.3937	7.68448	7.81722
27.3927	7.28635	7.41239
28.3917	6.92224	7.04216
29.3908	6.58826	6.70256
30.3899	6.28091	6.38998
31.3891	5.99727	6.10153
32.3883	5.73483	5.83463
33.3876	5.49193	5.58759
34.3868	5.26557	5.35736
35.3861	5.05467	5.1416
36.3855	4.85779	4.94256
37.3849	4.67356	4.75522
38.3843	4.50106	4.57958
39.3837	4.33911	4.41498

1. Bransden B H and Joachain C J, *Physics of Atoms and Molecules* (ISBN-13: 978-0582444010), Longman Group Limited (1983).
2. Safronova M S, Budker D, DeMille D, Kimball D F J, Derevianko A and Clark C W, *Reviews of Modern Physics* **90**, 025008 (2018).
3. Theodosiou C E and Federman S R, *The Astrophysical Journal*, **257**, 470 (1999).
4. Bradley D J, Ewart P, Nicholas J V and Shah J R D, *J. Phys. B* **8**, 2934 (1975).
5. Lu K T, *J. Opt. Soc. Am.* **64**, 706 (1974).
6. Mendoza C, *J. Phys. B* **14**, 397 (1981).
7. NIST, Mg I, Mg II. NIST Atomic Spectra Database Levels (Online)  
[http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html)
8. Osanai Y, Noro T and Sasaki F, *J. Phys. B* **22**, 3631 (1989).
9. Zhang J and Lu K T, *J. Phys. B* **20**, 5065 (1987).
10. Shao Y L, Fotakis C and Charalambidis D, *Phys. Rev. A* **48**, 3636 (1993).
11. Jonsson G, Kroll S, Persson A and Svanberg S, *Phys. Rev. A* **30**, 2429 (1984).
12. Beigang R and Schmidt D, *Phys. Lett.* **87A**, 12 (1981).
13. Rafiq M, Kalyar M A and Baig M A, *J. Phys. B* **40**, 3181 (2007).
14. Cowan R D, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, (1981).
15. Aymar M, Greene C H and Luc-Koenig E, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 1015 (1996).
16. Cohen S, Camus P and Bolovinos A, *J. Phys. B: At. Mol. Phys* **38**, S1 (2005).
17. Norcross DW, *Phys. Rev. A* **7**, 606 (1973).
18. Hameed S, *J. Phys. B* **5**, 746 (1972).
19. Langhoff P W, Epstein S T and Karplus M, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 602 (1972).
20. Toma E S and Muller H G, *J. Phys. B* **35**, 3435 (2002).
21. Bethe H A and Salpeter E E, *Quantum mechanics of One- and two-electron atoms*, Springer Verlag, Berlin (1957).
22. Cohen S and Themelis S, *J. Chem Phys.* **124**, 134106 (2006).
23. Press W H, Teukolsky S A, Vetterling W T and Flannery B P, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing, 1st Edition*, ISBN 0-521-30811-9 (1986).
24. Luc-Koenig E, Lyras A, Lecomte J-M and Aymar M, *J. Phys. B* **30**, 5213 (1997).
25. Hibbert A, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 1217 (1975).
26. John C L and Carrington T, *Advances in Chemical Physics* **114**, 263 (2000).

- 
27. Lemoine D, *Chemical Physics Letters* **320**, 492–498 (2000).
  28. Hamonou L and Hibbert A, *J. Phys. B* **41**, 245004 (2008).
  29. Herman F and Skillman S, *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hall Inc., New Jersey, (1963).
  30. Norcross D W and Seaton M J, *J. Phys. B* **9**, 2983 (1976).
  31. Mitroy J, Safronova M S and Clark S W, *J. Phys. B* **43**, 202001 (2010).
  32. Cohen S and Camus P, *J. Phys. B* **29**, 4323 (1996).
  33. Fano U, *Phys. Rev. A* **32**, 617 (1985).