

**ВИЛЬНЮССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В. КАПСУКАСА**

На правах рукописи

Р. И. КАРАЗИЯ

**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ
МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОПЕРАТОРА ЭНЕРГИИ
ДЛЯ СЛОЖНЫХ АТОМОВ**

041 Теоретическая и математическая физика

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

ВИЛЬНЮССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В. КАПУКАСА

На правах рукописи

Р. И. КАРАЗИЯ

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ
МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОПЕРАТОРА ЭНЕРГИИ
ДЛЯ СЛОЖНЫХ АТОМОВ

041 Теоретическая и математическая физика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Институте физики и математики АН Литовской ССР.

Научный руководитель — академик АН Лит. ССР, доктор физико-математических наук, проф. **А. П. Юцис**.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук **В. К. Шугуров** и кандидат физико-математических наук доцент **В. И. Кавецкис**.

Ведущее высшее учебное заведение — Вильнюсский Государственный педагогический институт.

Автореферат разослан «.....» 1968 г.

Защита состоится **16 апреля** 1968 г. на заседании Объединенного ученого совета факультета физики и факультета математики и механики Вильнюсского Государственного университета имени В. Капсукаса по адресу: г. Вильнюс, ул. Партизану, 22, факультет физики, физическая ауд. № 103.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Университета (ул. Университето, 3).

Ученый секретарь ВГУ

За 40 лет, прошедших со времени возникновения квантовой механики, были созданы мощные методы теоретического изучения спектров. Значительный вклад в этой области представляют работы советских физиков во главе с В. А. Фоком. Широкое применение спектроскопии в различных областях исследований, в том числе при изучении лазеров и плазменных состояний, способствует дальнейшему развитию теории, созданию более эффективных методов и их применению к сложным атомам. Иногда успешно используются полуэмпирические методы. Однако теория не должна ограничиваться случаями, когда имеется экспериментальный материал. Поэтому важным является развитие чисто теоретических методов изучения атомных систем.

Главное место в теоретической спектроскопии занимают вопросы вычисления матричных элементов оператора энергии. Процесс вычисления в приближении центрального поля можно разделить на два этапа: 1) выражение матричных элементов через радиальные интегралы — нахождение орбитальных и спиновых частей; 2) получение радиальных волновых функций и вычисление радиальных интегралов.

Вычисления орбитальных и спиновых частей матричных элементов базируются на математическом аппарате неприводимых тензорных операторов и генеалогических коэффициентов, разработанном Дж. Раках и др. Применение в расчетах электронной вычислительной техники разрешает переходить к теоретическому изучению более сложных конфигураций и точнее учитывать релятивистские взаимодействия. Однако, выражения для матричных элементов операторов магнитных взаимодействий в случае двух и даже одной оболочки получаются довольно сложными и мало пригодными для практических вычислений. Эти трудности можно преодолеть путем введения единичных тензорных операторов методом, предложенным Дж. Раках.

Получение радиальных волновых функций связано с еще большими вычислительными трудностями. Уточненные методы расчета пока ограничиваются простейшими конфигураци-

ми, а в случае сложных атомов лучшими функциями остаются решения уравнений Хартри-Фока. Численный метод решения этих уравнений был разработан Д. Хартри и В. А. Фоком, М. И. Петрашень, а в дальнейшем развивался применительно к электронным вычислительным машинам Ш. Фрез, А. В. Ивановой, В. Ф. Братцевым и др. Однако, используемые алгоритмы обычно требуют значительного числа начальных оценок и предварительного вычисления коэффициентов, зависящих от терма, при радиальных интегралах. Их применение зависит от имеющихся исходных функций. Составленные у нас в стране две программы решения уравнений Хартри—Фока численным методом ограничиваются конфигурациями, содержащими не более 9 оболочек.

В представленной работе рассматриваются некоторые вопросы расчета матричных элементов оператора энергии в случае сложных атомов. В ней преследуются три взаимосвязанные цели: 1) учет магнитных взаимодействий «спин-спин» и «спин-орбита», систематизация расчета матричных элементов путем введения единичных тензорных операторов; 2) получение численных функций Хартри—Фока для сложных атомов; 3) применение электронной вычислительной техники при решении этих задач. Работа состоит из введения, двух глав, выводов, списка литературы и 4 приложений. Она написана на литовском языке.

В первой главе (66 страниц) получены выражения операторов взаимодействия «спин-спин» и «спин-орбита» через единичные тензоры и формулы для матричных элементов в случае одной и двух оболочек.

Взаимодействия «спин-спин» и «спин-орбита» обуславливают мультиплетное расщепление термов. Соответствующие операторы получаются из релятивистского уравнения Брейта. Полный оператор взаимодействия «спин-орбита» состоит из двух частей: 1) оператор взаимодействия, возникающего из-за движения электрона в электрическом поле ядра; 2) оператор, соответствующий межэлектронному взаимодействию. Поскольку вычисление матричных элементов первого оператора не представляет трудностей, в работе рассматривается только оператор межэлектронного взаимодействия.

Выражение операторов магнитных взаимодействий «спин-спин» и «спин-орбита» через единичные тензоры для эквивалентных электронов были получены Е. Хори и Ф. Иннес. В I главе представленной работы это выполнено для неэквивалентных электронов.

Выражение оператора через единичные тензоры позволяет оставить в формулах однооболочечные субматричные элементы оператора $V^{k_1 k_2}$, составленного из единичных тензоров, в неявной форме как и $3nj$ -коэффициенты и другие

стандартные величины. При работе вручную их можно брать из численных таблиц. При работе на электронной вычислительной машине они вычисляются по соответствующей стандартной подпрограмме.

Различные операторы взаимодействия имеют аналогичную структуру и это позволяет выразить их через единичные тензоры без конкретизации рангов и обозначений (раздел 1). В случае обменной части появляется суммирование по рангам. От матричных равенств можно переходить к операторным равенствам, которые имеют силу для класса функций, составленных из антисимметризованных произведений одноэлектронных функций. В разделе 2 с помощью математического аппарата неприводимых тензорных операторов получены выражения для матричных элементов операторов, действующих внутри оболочки и между оболочками. Выражение для двухэлектронного оператора суммируется по координатам электронов, и появляются операторы $V^{k_1 k_2}$. Если одна или обе оболочки заполнены полностью, получается ряд ограничений для рангов действующего оператора.

В разделе 3 общие формулы конкретизированы для оператора взаимодействия «спин-спин». В случае двух оболочек прямая часть матричного элемента диагональна относительно квантовых чисел старшинства v_1, v_1' и v_2, v_2' , однако для обменной части это не имеет места.

В разделе 4 рассматривается оператор взаимодействия «спин-орбита». Показано, что его можно разделить на 12 частей, каждая из которых представляет отдельный случай общего оператора. Рассмотрены связи между интегралами, разрешающие упростить формулы.

В разделе 5 приведены выражения для матричных элементов оператора взаимодействия «спин-орбита» в случае одной и двух оболочек. В них не появляются $3nj$ -коэффициенты более высокого порядка, чем $n=3$. Формулы вполне пригодны для программирования, а в простейших случаях могут быть вычислены и вручную, используя таблицы для матричных элементов $V^{k_1 k_2}$ и $9j$ -коэффициентов.

В последнем разделе этой главы описывается методика программирования спиновых и орбитальных частей матричных элементов. Она основана на представлении чисел в виде произведения степеней простых чисел. Это позволяет избежать переполнения машинных слов при вычислении множителей типа факториалов, а также получать результаты в точной и более удобной форме. Была составлена библиотека подпрограмм для вычисления матричных элементов, которая широко использовалась в практике. В частности, были составлены таблицы субматричных элементов $V^{k_1 k_2}$ для электронов f^2, f^3 и f^4 .

Во второй главе (31 страница) рассматривается методика решения уравнений Хартри—Фока, не зависящих от типа связи, численным методом, позволяющая составить универсальную программу решения этих уравнений. Обсуждается точность полученных функций и их пригодность в расчетах.

Уравнения Хартри—Фока получаются при варьировании выражения для энергии относительно одноэлектронных радиальных волновых функций $P(n|l|r)$ и представляют систему интегро-дифференциальных уравнений. А. Юцис и Я. Визбарайте предложили опускать в уравнениях члены, зависящие от типа связи, которые имеют тот же порядок величины, что и не учитываемые члены магнитных взаимодействий. Получаются уравнения, не зависящие от типа связи, которые выгодно отличаются от других модификаций уравнений Хартри—Фока, дающих один набор радиальных функций для данной конфигурации, тем, что они не требуют предварительного вычисления коэффициентов при радиальных интегралах для разных термов. Это обстоятельство является очень удобным при решении уравнений с помощью электронной вычислительной машины (раздел 7).

Применение метода самосогласованного поля позволяет разбить систему уравнений на отдельные дифференциальные уравнения второго порядка. В разделе 8 рассматривается введение приближенных радиальных функций. Введение логарифмической переменной разрешает пользоваться постоянным шагом во всем интервале изменения функций, что значительно упрощает вычисления интегралов.

В разделе 9 обсуждаются различные численные методы решения дифференциального уравнения: метод Нумерова, метод прогонки и разложения искомой функции в ряд. Они дополняют друг друга и одновременное их использование позволяет вычислять функции как нейтральных, так и возбужденных атомов. Ортогональность радиальных функций обеспечивается путем введения недиагональных множителей Лагранжа (раздел 10). Важным является выбор исходных функций. Оказалось, что хорошее начальное приближение представляют функции универсального потенциала Гашпара.

На основе этой методики была составлена универсальная программа решения уравнений Хартри—Фока численным методом, позволяющая получать радиальные функции в случае конфигураций, содержащих до 19 оболочек, при разных степенях возбуждения и ионизации. Программа не требует предварительных оценок и иных данных, кроме значений атомного номера, степени ионизации и квантовых чисел оболочек.

В разделе 12 рассматривается точность и пригодность в расчетах решений уравнений Хартри—Фока, не зависящих

от типа связи. Эти решения впервые были получены с помощью электронной вычислительной машины. Погрешности вычислений незначительны, и это позволило оценить погрешности, появляющиеся из-за пренебрежения вытекаемыми членами. Из полученных результатов следует, что целесообразно ограничиться решениями уравнений, не зависящих от типа связи, вычисление и использование которых значительно проще, чем точных функций Хартри—Фока.

В приложении I представлен библиографический указатель численных таблиц матричных элементов операторов взаимодействий «спин-спин» и «спин-орбита», охватывающий 1949—1967 годы. В приложении II приведены коэффициенты при радиальных интегралах в выражении постоянной спин-орбитальной связи, соответствующие взаимодействию между незаполненной и заполненными оболочками. В приложении III сопоставляются радиальные интегралы, значения энергии и параметры, полученные при использовании функций, не зависящих от типа связи, с соответствующими величинами для других модификаций уравнений Хартри—Фока. В приложении IV приведены таблицы радиальных интегралов и параметров волновых функций для 33 атомов группы железа в случае конфигураций $3d^N 4s$, $3d^N 4p$ и $3d^N$. Таблицы использовались при теоретическом изучении энергетических спектров этих атомов.

Основные результаты диссертации опубликованы в Литовском физическом сборнике 5, 49—61 (1965); 6, 5—16 (1966); 6, 479—486 (1966); 6, 487—496 (1966); 7, 5—26 (1967); в книге Р. И. Каразия, Я. И. Визбарайте, З. Б. Рудзикас и А. П. Юцис «Таблицы для расчета матричных элементов операторов атомных величин», Москва, ВЦ, 1967; в книге «Математика, физика, кибернетика» (материалы научной конференции молодых ученых Литовской ССР), Вильнюс, 1967, 87—89 стр. Результаты докладывались на IX и X республиканских конференциях физиков и обсуждались на семинарах физиков-теоретиков г. Вильнюса.
