

*А. П. ЮЦИС*

**НЕКОТОРЫЕ УТОЧНЕННЫЕ МЕТОДЫ  
КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОГО РАСЧЕТА  
АТОМА**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
*диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук*



*А. П. ЮЦИС*

НЕКОТОРЫЕ УТОЧНЕННЫЕ МЕТОДЫ  
КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОГО РАСЧЕТА  
АТОМА

*АВТОРЕФЕРАТ*

*диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук*

Диалектический материализм, поднятый на высшую ступень гениальными трудами В. И. Ленина и И. В. Сталина, способствовал советской физике в кратчайший срок стать передовой мировой наукой, удовлетворяющей запросы великого дела построения коммунизма. При повседневной помощи и заботе партии и правительства, за годы Советской власти советскими физиками создан целый ряд научных физических школ, среди которых видное место занимает Ленинградская школа академика Владимира Александровича Фока по квантовой механике многоэлектронного атома. Работы этой школы имеют решающее значение для развития квантовой механики атома. На работах этой школы основываются исследования, приведенные в данной работе.

\* \*

\*

К линейной комбинации определителей, выражающей волновую функцию всего атома, применяется теорема Лапласа таким образом, чтобы квантовые числа электронов остова находились в минорах, а квантовые числа валентных электронов — в их алгебраических дополнениях. С помощью видоизмененной таким способом волновой функции всего атома выражается полная энергия атома. Это выражение удобно в приближении полного разделения переменных и может быть успешно использовано в случае неполного разделения переменных.

Метод решения уравнений Фока в некоторой степени упрощается, и решаются уравнения Фока для конфигураций  $1s^2 2p^4$  и  $1s^2 2s 2p^3$  атома углерода. Вычисление энергии упрощается путем изменения порядка интегрирования в отдельных частях радиальных интегралов, которые происходят от интегралов, содержащих обратное расстояние. Вычисляются значения энергии оболочки  $2s 2p$  для конфигураций  $1s^2 2p^4$  и  $1s^2 2s 2p^3$  атома углерода при помощи приведенных решений уравнений Фока для этих конфигураций. Результаты показывают, что максимальная разность между теоретическими

и опытными данными не превышает 0.5% абсолютной величины полной энергии атома.

В целях облегчения теоретического определения расщепления термов интегрирование матричных элементов энергии спинового взаимодействия по угловым переменным сводится к интегрированию по тем же переменным интегралов попарного спинового взаимодействия между электронами. Результаты такого интегрирования для взаимодействия электронов  $n's - np$ ,  $np - n'p$  и  $np - np$  приводятся в форме таблиц. С помощью этих таблиц выражается триплетное расщепление для конфигураций  $sp$ ,  $p^2$  и  $p^4$  через радиальные интегралы. Из общих формул следует:

а. Подобно правилу Ляндэ для расщепления, даваемого взаимодействием спин-орбита (отношение интервалов в рассматриваемых случаях равно 2), можно для всех вышеупомянутых триплетов установить правило для расщепления, даваемого взаимодействием спин-спин, заключающееся в том, что отношение интервалов равняется  $-0.4$ .

б. Расщепление, даваемое взаимодействием спин-спин, в случае конфигураций  $sp$  и  $p^2$  имеет противоположные знаки, а в случае конфигураций  $p^2$  и  $p^4$  — одинаковые знаки. Ввиду обращенности триплета в конфигурации  $p^4$  расщепление, даваемое взаимодействием спин-спин, меняет абсолютные величины интервалов в триплетах конфигураций  $p^2$  и  $p^4$  в противоположных направлениях. Все это хорошо согласуется с опытными данными.

в. Расщепление, даваемое взаимодействием спин-орбита валентных электронов между собой, имеет одинаковый знак (минус) в триплетах конфигураций  $sp$ ,  $p^2$  и  $p^4$ . Остальная часть расщепления, даваемого взаимодействием спин-орбита, в конфигурации  $p^4$  имеет противоположный знак, нежели в конфигурациях  $sp$  и  $p^2$ . Последняя часть, будучи определяющей в расщеплении триплета в конфигурации  $p^4$ , обуславливает обращение триплета этой конфигурации.

Вычисляется триплетное расщепление для ряда изоэлектронных атомов с конфигурациями  $1s2p$ ,  $1s^22s2p$  и  $1s^22p^2$  при помощи аналитических волновых функций и для основной конфигурации атома углерода при помощи численных волновых функций. Численные результаты позволяют заключить следующее:

а. Приближенные аналитические волновые функции дают результаты, достаточно точные для изучения хода триплетного расщепления в изоэлектронных атомах.

б. Триплетное расщепление основной конфигурации атома углерода, вычисленное при помощи волновых функций самоогласованного поля, хорошо совпадает с опытными данными (опытное расстояние между крайними компонентами триплета:  $42.3 \text{ см}^{-1}$ , а теоретическое:  $42.5$  при помощи фоковских волновых функций и  $41.7$  при помощи хартриевских волновых функций).

в. В изоэлектронных атомах, имеющих конфигурации  $1s2p$ ,  $1s^22s2p$  и  $1s^22p^2$ , относительное влияние взаимодействия спин-спин на расщепление уменьшается с возрастанием атомного номера. При этом оно больше в случае конфигурации  $1s2p$ , нежели для остальных конфигураций. В случае основной конфигурации атома углерода взаимодействие спин-спин по абсолютной величине незначительно.

г. Триплет гелия (конфигурация  $1s2p$ ) является обращенным из-за большого (по абсолютной величине) взаимодействия спин-орбита между электронами по сравнению с взаимодействием спинов с полем ядра. Взаимодействие спин-спин является главной причиной полуобращенности триплетов последующих атомов, имеющих конфигурацию  $1s2p$ .

д. Влияние взаимодействия спин-орбита обменного типа между электронами  $2s$  и  $2p$  на триплетное расщепление в изоэлектронных атомах, имеющих конфигурацию  $1s^22s2p$ , меняет знак при переходе от легких атомов к более тяжелым. В случае бериллия оно, как обычно, отрицательно, в случае иона бора практически исчезает, а далее становится положительным. В случае основной конфигурации атома углерода это влияние также положительно.

\* \*  
\*

С помощью одноконfigurационного приближения, при котором состояние атома описывается посредством одной определенной конфигурации, квантовая механика атома достигла больших успехов. Однако одноконfigurационное приближение оказалось недостаточным для разрешения ряда задач. Дальнейшее уточнение метода квантово-механического расчета атома осуществляется: а) при помощи включения взаимодействия конфигураций и б) методом неполного разделения переменных. При этом объединение этих двух способов в метод неполного разделения переменных с учетом взаимодействия конфигураций представляет большой интерес.

При учете взаимодействия конфигураций волновая функция всего атома выражается линейной комбинацией соответ-

ствующих одноконфигурационных волновых функций. При помощи такой волновой функции всего атома выражается полная энергия атома. К этому выражению энергии применяется метод Фока. В результате получаются уравнения Фока с наложением конфигураций, которым удовлетворяют одноэлектронные волновые функции при учете взаимодействия конфигураций.

Подробное изучение показывает, что эффект взаимодействия конфигураций нечувствителен к изменению волновых функций, при помощи которых он определяется. Это обстоятельство значительно облегчает практическое определение эффекта взаимодействия конфигураций. Кроме того, при помощи теоретических рассуждений и использовании опытных данных, можно заранее определить порядок величины эффекта взаимодействия отдельных конфигураций. Это позволяет установить, какие конфигурации следует включить для получения результатов с данной точностью.

Вычисления по включению взаимодействия конфигураций в случае атома углерода дали следующие результаты:

а. Последовательное включение взаимодействия конфигураций  $1s^2 2p^4$ ,  $1s^2 2s^2 2p^3 p$  и  $1s^2 2s 2p^2 3s$  изменяет энергию основной конфигурации в лучшую сторону. При этом главное влияние имеет конфигурация  $1s^2 2p^4$ .

б. Влияние взаимодействия конфигураций на энергию конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^3 p$  является незначительным. Однако ввиду малости разности между значениями энергии отдельных термов эффект взаимодействия конфигураций существенно изменяет эти разности.

в. Включение взаимодействия конфигураций в случае конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^3 p$  дает не только правильную последовательность термов, но даже и достаточно точные численные значения разностей между термами. При одноконфигурационном приближении разность  $^3P - ^3S$  отрицательна, а при включении взаимодействия конфигураций она становится положительной, как того требуют и опытные данные.

Вычисления по определению эффекта взаимодействия конфигураций в атомах типа бериллия дали следующие результаты:

а. Значительное влияние на энергию основной конфигурации проявляет лишь конфигурация  $1s^2 2p^2$ , а влияние более высоких конфигураций является ничтожным.

б. Эффект взаимодействия конфигураций с  $-0.042$  ат. ед. (нейтральный бериллий) увеличивается до  $-0.10$  ат. ед. (чет-

тырехкратный ион кислорода). Вследствие этого теоретические результаты значительно улучшаются, и разности между опытными и теоретическими значениями энергии становятся практически одинаковыми для всех изоэлектронных атомов типа бериллия.

в. Энергия оболочки  $2s$  основного состояния атома бериллия, вычисленная при помощи волновых функций самосопряженного поля Фока с поправкой на взаимодействие конфигураций, различается от опытного значения лишь на  $0.016$  ат. ед.

г. Включение взаимодействия конфигураций не подтверждает стабильности основного состояния отрицательного иона лития. Ориентировочные расчеты показывают, что отрицательные ионы натрия и калия являются стабильными.

На примере триплета основной конфигурации атома углерода показывается, что взаимодействие конфигураций имеет заметное влияние на теоретически определяемое расщепление.

Учет взаимодействия конфигураций при теоретическом определении силы линии показал, что включение взаимодействия конфигураций  $1s^2 2s^2$  и  $1s^2 2p^2$  уменьшает силу линии перехода  $2s^2(^1S) - 2s 2p(^1P)$  на  $35-40\%$ , а силу линии перехода  $2s 2p(^1P) - 2p^2(^1S)$  увеличивает, по крайней мере, вдвое.

Разрабатывается способ применения теории Фока, Веселова и Петрашень неполного разделения переменных к двум эквивалентным  $p$ -электронам. Вычисления проведены с разными поправочными множителями. Из результатов следует:

а. Поправочный множитель должен содержать расстояние между электронами. Введение косинуса угла между радиусами-векторами электронов в поправочный множитель в любой форме (в простой или в форме скалярного произведения радиусов-векторов) не оправдывается.

б. Эффект неполного разделения переменных, будучи незначительным для терма  $^3P$ , увеличивается при переходе к терму  $^1D$  и от последнего к терму  $^1S$ .

в. В случае основной конфигурации атома углерода эффект неполного разделения переменных для термов  $^3P$  и  $^1D$  гораздо меньше эффекта взаимодействия конфигураций, а для терма  $^1S$  оба эффекта являются величинами одного и того же порядка, как и в случае основного состояния атома бериллия.

Метод неполного разделения переменных объединяется



с включением взаимодействия конфигураций. Расчеты для атома бериллия дали следующие результаты:

а. Эффект взаимодействия конфигураций, определенный при помощи волновой функции с неполным разделением переменных, для основного состояния бериллия составляет  $-0.0063$  ат. ед. (против  $-0.042$  при полном разделении переменных). Эффект неполного разделения переменных с учетом взаимодействия конфигураций составляет  $-0.051$  ат. ед.

б. Значение энергии оболочки  $2s$  основного состояния бериллия, определенное при помощи волновых функций самосогласованного поля Фока и поправленное на неполное разделение переменных с учетом взаимодействия конфигураций, отличается от экспериментального значения энергии лишь на  $0.006$  ат. ед. Этот факт показывает, что неполное разделение переменных с учетом взаимодействия конфигураций и при использовании волновых функций самосогласованного поля Фока представляет значительное уточнение метода квантово-механического расчета атома.

С помощью метода неполного разделения переменных рассматривается возможность двухэлектронных переходов в двухэлектронных спектрах и устанавливаются соответствующие правила отбора.