

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АТОМОВ В КОНФИГУРАЦИЯХ С ТРЕМЯ ОТКРЫТЫМИ ОБОЛОЧКАМИ В АЛГЕБРАИЧЕСКОМ ВАРИАНТЕ МЕТОДА ХАРТРИ – ФОКА

Аннотация. В рамках атомной теории Хартри – Фока – Рутана (метод Рутана – Багуса) выполнены высокоточные расчеты аналитических хартри-фоковских орбиталей и энергий атомов в возбужденных конфигурациях с тремя открытыми оболочками разной симметрии. Расчеты проводились в алгебраическом приближении с использованием в качестве базисных функций атомных орбиталей слэтеровского типа. Нелинейные параметры атомных орбиталей (орбитальные экспоненты) оптимизировались с помощью методов первого и второго порядка с высокой точностью. Благодаря этому удалось достичь точности выполнения вириального отношения 10^{-14} – 10^{-17} , а вычисленные энергии термов атомов близки к хартри-фоковскому пределу.

Ключевые слова: атомная орбиталь, метод Хартри – Фока, энергия, атом, открытая оболочка.

Abstract. According to the nuclear theory of Roothaan – Hartree – Fock theory (a method of Roothaan – Bagus) the authors have conducted high-precision calculations of analytical Hartree – Fock orbitals and energies of atoms in excited configurations with three open shells of different symmetry. Calculations have been performed in algebraic approach applying nuclear orbitals of Slater type as basic functions. Non-linear parameters (orbital exponents) have been optimised by means of methods of the first and second order with split-hair accuracy. Due to this method it is possible to reach precision in performance of the virial relation 10^{-14} – 10^{-17} , and the calculated energies of terms of atoms are close to Hartree – Fock limit.

Key words: atomic orbital, Hartree – Fock method, energy, atom, open shell.

Введение

Расчеты энергии и волновых функций атомов, необходимые для конкретных приложений, по-прежнему остаются актуальными, и интерес к таким расчетам со временем не ослабевает [1–7]. В случае тяжелых атомов подобные расчеты являются вполне выполнимыми на основе метода Хартри – Фока (ХФ). Уравнения ХФ удается решить численно практически для любых атомов [7, 8]. Ценность подобных расчетов заключается в нахождении с высокой точностью значений энергии термов, и эти результаты являются эталонными для аналитических (алгебраических) методов решения уравнений ХФ. Однако одноэлектронные функции, представляющие собой обширные таблицы, мало пригодны для хранения и последующего использования для конкретных приложений, если последние не были заложены в программу.

Существенно более удобным с точки зрения дальнейших приложений является алгебраический подход к решению уравнений Хартри – Фока, когда хартри-фоковские орбитали ищутся в аналитическом виде в форме разложения по функциям заданного вида – атомным орбиталям (АО). Выбор подходящего базиса АО как по размеру, так и по составу содержит большой произвол и зачастую требует многочисленных пробных расчетов. Именно благодаря этому произволу можно выбрать оптимальный базисный набор, с помо-

щью которого удается достичь хартри-фоковский предел рассчитываемой энергии и других свойств атомов.

1. Уравнения самосогласованного поля в методе Хартри – Фока – Рутана

В расчетах электронных оболочек атомов в алгебраическом приближении наибольшее распространение получила атомная теория Хартри – Фока – Рутана (ХФР) (метод Рутана – Багуса) [9], который применим для расчета атомов с любым числом открытых оболочек разной симметрии. Уравнения самосогласованного поля (ССП) в этом методе выводятся на основе выражения общего вида для энергии атома, в котором выполнено интегрирование по спин-угловым переменным. В связи с этим метод применим только для расчета энергии свободных атомов, которая не зависит от магнитного квантового числа электронов. Полученные в рамках этого метода аналитические хартри-фоковские орбитали можно использовать в расчетах электрической и динамической поляризуемостей, частот и сил осцилляторов электронных переходов [10–12].

Выражение для энергии (формула (12) из [9]) в алгебраическом приближении удобно записать с использованием полной матрицы плотности $\mathbf{D}_T^\lambda = \mathbf{D}_C^\lambda + \mathbf{D}_O^\lambda$ [13]

$$E = \sum_{\lambda} \left\{ Sp \mathbf{H}^{\lambda} \mathbf{D}_T^{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \left[Sp \mathbf{D}_T^{\lambda} \mathcal{P}^{(\lambda, \mu)} (\mathbf{D}_T^{\mu}) - \frac{(N_C^{\lambda} \mathbf{D}_T^{\lambda} - \mathbf{D}_T^{\lambda} \mathbf{S}^{\lambda} \mathbf{D}_T^{\lambda}) \mathcal{Q}^{(\lambda, \mu)} (N_C^{\mu} \mathbf{D}_T^{\mu} - \mathbf{D}_T^{\mu} \mathbf{S}^{\mu} \mathbf{D}_T^{\mu})}{(N_C^{\lambda} - N_O^{\lambda})(N_C^{\mu} - N_O^{\mu})} \right] \right\}, \quad (1)$$

которое при варьировании автоматически приводит к единой матрице Фока. Здесь N_C^{λ} , N_O^{λ} – число электронов заполненных и открытых оболочек типа λ . В случае атомов в этой формуле индексы λ и μ эквивалентны орбитальному квантовому числу l . Матрицы $\left\{ \mathcal{P}^{(\lambda, \mu)} (\mathbf{D}) \right\}_{pq}$ и $\left\{ \mathcal{Q}^{(\lambda, \mu)} (\mathbf{D}) \right\}$ определены соотношениями

$$\left\{ \mathcal{P}^{(\lambda, \mu)} (\mathbf{D}) \right\}_{pq} = \sum_{r, s} \mathbf{D}_{rs} \left(\mathcal{J}_{\lambda pq, \mu rs}^0 - \frac{1}{2} \sum_{v=|\lambda-\mu|}^{\lambda+\mu} A_{v\lambda\mu} \mathcal{K}_{\lambda pq, \mu rs}^v \right);$$

$$\left\{ \mathcal{Q}^{(\lambda, \mu)} (\mathbf{D}) \right\} = \sum_{r, s} \mathbf{D}_{rs} \left(\sum_{v=0}^{2(\lambda, \mu)_{<}} J_{v\lambda\mu} \mathcal{J}_{\lambda pq, \mu rs}^v - \frac{1}{2} \sum_{v=|\lambda-\mu|}^{\lambda+\mu} K_{v\lambda\mu} \mathcal{K}_{\lambda pq, \mu rs}^v \right), \quad (2)$$

в которых коэффициенты $J_{v\lambda\mu}$ и $K_{v\lambda\mu}$ задают рассматриваемый терм, $A_{v\lambda\mu}$ – численные коэффициенты заданного вида [9]. Кулоновский $\mathcal{J}_{\lambda pq, \mu rs}^v$ и об-

менный $\mathcal{H}_{\lambda pq, \mu rs}^v$ интегралы вычислены с радиальными частями базисных функций (АО).

Задача состоит в нахождении минимума энергии (1) как функции многих переменных – элементов матриц плотности \mathbf{D}_C^λ и \mathbf{D}_O^λ и совокупности нелинейных параметров, от которых зависят АО (орбитальные экспоненты). Уравнения ССП можно получить из условия экстремума энергии $\delta E = 0$, где δE следует вычислять по формуле

$$\delta E = \sum_{\lambda} Sp \frac{\partial E}{\partial \mathbf{D}_T^\lambda} \delta \mathbf{D}_T^\lambda + \sum_i \frac{\partial E}{\partial \zeta_i} \delta \zeta_i, \quad (3)$$

где ζ_i – нелинейные параметры АО (орбитальные экспоненты). В расчетах атомов наиболее эффективным является базис АО слэтеровского (экспоненциального) типа, а в расчетах молекул – базис гауссовского типа. Производные в формуле (3) легко найти исходя из (1) [13]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{D}_T^\lambda} &= \mathbf{F}^\lambda = \mathbf{H}^\lambda + \sum_{\mu} \left\{ \mathcal{P}^{(\lambda, \mu)}(\mathbf{D}_T^\mu) + \frac{N_N^\lambda}{(N_C^\lambda - N_O^\lambda)} \mathcal{Q}^{(\lambda, \mu)}(\mathbf{D}_O^\mu) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(N_C^\lambda - N_O^\lambda)} \left[\mathbf{S}^\lambda \mathbf{D}_T^\lambda \mathcal{Q}^{(\lambda, \mu)}(\mathbf{D}_O^\mu) + \mathcal{Q}^{(\lambda, \mu)}(\mathbf{D}_O^\mu) \mathbf{D}_T^\lambda \mathbf{S}^\lambda \right] \right\}; \\ \frac{\partial E}{\partial \zeta_i} &= \sum_{\lambda} \frac{\partial E^\lambda}{\partial \zeta_i} = \sum_{\lambda} \left\{ Sp \mathbf{D}_T^\lambda \left(\nabla_i \mathbf{H}^\lambda \right) + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \left[Sp \mathbf{D}_T^\lambda \left(\nabla_i \mathcal{P}^{(\lambda, \mu)}(\mathbf{D}_T^\mu) \right) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - Sp \mathbf{D}_O^\lambda \left(\nabla_i \mathcal{Q}^{(\lambda, \mu)}(\mathbf{D}_O^\mu) \right) + 2 Sp \mathbf{D}_T^\lambda \mathcal{Q}^{(\lambda, \mu)}(\mathbf{D}_O^\mu) \mathbf{D}_T^\lambda \left(\nabla_i \mathbf{S}^\lambda \right) / (N_C^\lambda - N_O^\lambda) \right] \right\}, \end{aligned}$$

где $\nabla_i \mathbf{A} = \partial \mathbf{A} / \partial \zeta_i$.

Принимая во внимание, что $\delta \mathbf{D}_T^\lambda = \delta \mathbf{D}_C^\lambda + \delta \mathbf{D}_O^\lambda$, учтем дополнительные условия, налагаемые на вариации $\delta \mathbf{D}_C^\lambda$ и $\delta \mathbf{D}_O^\lambda$, которые следуют из свойств ортонормировки орбиталей, записанных в терминах матриц плотности:

$$\mathbf{D}_C^\lambda \mathbf{S}^\lambda \mathbf{D}_C^\lambda = N_C^\lambda \mathbf{D}_C^\lambda, \quad \mathbf{D}_O^\lambda \mathbf{S}^\lambda \mathbf{D}_O^\lambda = N_O^\lambda \mathbf{D}_O^\lambda, \quad \mathbf{D}_C^\lambda \mathbf{S}^\lambda \mathbf{D}_O^\lambda = \mathbf{D}_O^\lambda \mathbf{S}^\lambda \mathbf{D}_C^\lambda = 0, \quad \lambda = 0, 1, 2, \dots$$

Техника учета этих условий основана на разбиении матриц $\delta \mathbf{D}_C^\lambda$ и $\delta \mathbf{D}_O^\lambda$ на положительные и отрицательные проекции [13]:

$$\delta \mathbf{D}_C^\lambda = \left(\delta \mathbf{D}_C^\lambda \right)_- + \left(\delta \mathbf{D}_C^\lambda \right)_+, \quad \delta \mathbf{D}_O^\lambda = \left(\delta \mathbf{D}_O^\lambda \right)_{(-)} + \left(\delta \mathbf{D}_O^\lambda \right)_{(+)},$$

где

$$\left(\delta \mathbf{D}_C^\lambda \right)_- = \left[\left(\delta \mathbf{D}_C^\lambda \right) \mathbf{S}^\lambda \mathbf{D}_C^\lambda + \mathbf{D}_C^\lambda \mathbf{S}^\lambda \left(\delta \mathbf{D}_C^\lambda \right) - \frac{2}{N_C^\lambda} \mathbf{D}_C^\lambda \mathbf{S}^\lambda \left(\delta \mathbf{D}_C^\lambda \right) \mathbf{S}^\lambda \mathbf{D}_C^\lambda \right] / N_C^\lambda, \quad (4, a)$$

$$(\delta \mathbf{D}_C^0)_+ = -\mathbf{D}_C^\lambda \delta \mathbf{S}^\lambda \mathbf{D}_C^\lambda / N_C^\lambda = -\sum_i \mathbf{D}_C^\lambda (\nabla_i \mathbf{S}^\lambda) \mathbf{D}_C^\lambda \delta \zeta_i / N_C^\lambda. \quad (4,6)$$

Проекция матрицы $\delta \mathbf{D}_O^\lambda$ вычисляются аналогично, если произвести замену $D_C^\lambda \rightarrow D_O^\lambda$, $N_C^\lambda \rightarrow N_O^\lambda$. С учетом этого формула (3) примет вид

$$\begin{aligned} \delta E = \sum_\lambda \left\{ Sp \delta \mathbf{D}_C^\lambda (\mathbf{F}^\lambda)^- + Sp \delta \mathbf{D}_O^\lambda (\mathbf{F}^\lambda)^{(-)} + \right. \\ \left. + \sum_i \left[\frac{\partial E^\lambda}{\partial \zeta_i} - Sp \nabla_i \mathbf{S}^\lambda \left(\frac{\mathbf{D}_C^\lambda \mathbf{F}^\lambda \mathbf{D}_C^\lambda}{N_C^\lambda} + \frac{\mathbf{D}_O^\lambda \mathbf{F}^\lambda \mathbf{D}_O^\lambda}{N_O^\lambda} \right) \right] \delta \zeta_i \right\}, \quad (5) \end{aligned}$$

где минус-проекция $(\mathbf{F}^\lambda)^-$ вычисляется по формуле (4,а), в которой следует переставить местами матрицы \mathbf{D}_C^λ и \mathbf{S}^λ . Аналогично определяется минус-проекция $(\mathbf{F}^\lambda)^{(-)}$. В выражении (5) вариации $\delta \mathbf{D}_C^\lambda$, $\delta \mathbf{D}_O^\lambda$ и $\delta \zeta_i$ являются независимыми и из условия $\delta E = 0$ находим систему уравнений:

$$(\mathbf{F}^\lambda)^- = 0, \quad (\mathbf{F}^\lambda)^{(-)} = 0; \quad (6,а)$$

$$\frac{\partial E^\lambda}{\partial \zeta_i} - \frac{1}{N_C^\lambda} Sp (\nabla_i \mathbf{S}^\lambda) \mathbf{D}_C^\lambda \mathbf{F}^\lambda \mathbf{D}_C^\lambda - \frac{1}{N_O^\lambda} Sp (\nabla_i \mathbf{S}^\lambda) \mathbf{D}_O^\lambda \mathbf{F}^\lambda \mathbf{D}_O^\lambda = 0. \quad (6,б)$$

Уравнения ССП (6,а) можно переписать в форме коммутационных соотношений:

$$\mathbf{F}^\lambda \mathbf{D}_C^\lambda \mathbf{S}^\lambda = \mathbf{S}^\lambda \mathbf{D}_C^\lambda \mathbf{F}^\lambda, \quad \mathbf{F}^\lambda \mathbf{D}_O^\lambda \mathbf{S}^\lambda = \mathbf{S}^\lambda \mathbf{D}_O^\lambda \mathbf{F}^\lambda.$$

Здесь \mathbf{F}^λ – единая матрица Фока в методе Рутана – Багуса, с использованием которой уравнения ССП (6,а) для орбитальных коэффициентов заполненных и открытых оболочек в форме задачи на собственные значения имеют вид [13]

$$\mathbf{F}^\lambda \mathbf{C}_i^\lambda = \varepsilon_i^\lambda \mathbf{S}^\lambda \mathbf{C}_i^\lambda, \quad (7)$$

индекс i нумерует орбитали заполненных и открытых оболочек.

Уравнения (6,б) представляют собой необходимые условия минимума энергии как функции орбитальных экспонент, левая часть которого означает полную производную $\frac{dE}{d\zeta_i}$ (градиент).

Достаточным условием минимума энергии является положительная определенность матрицы вторых производных $d^2 E / d\zeta_i d\zeta_j$, выражение которой также можно найти. В конкретных расчетах вычисление точной второй

производной энергии по орбитальным экспонентам представляет собой очень сложную задачу, но ее можно решить более простым способом. С достаточной точностью вторую производную можно вычислить численным дифференцированием точной первой производной [13].

2. О решении уравнений Хартри – Фока – Рутана

Решение уравнений Хартри – Фока в алгебраическом приближении сводится к решению двух взаимосвязанных задач – непосредственно решению уравнений ССП для орбитальных коэффициентов, представляющих собой обобщенную задачу на собственные значения, и к нахождению оптимальных значений нелинейных параметров АО, обеспечивающих минимум рассчитываемой энергии атома. Уравнения ССП (7) традиционно решаются циклическим методом Рутана путем диагонализации матриц Фока методом Якоби. Условия сходимости циклического метода Рутана при решении уравнений ССП теоретически не доказаны и на практике сходимость существенно зависит от начальных значений орбитальных экспонент, которые выбираются достаточно произвольно. Кроме того, сходимость метода Рутана зависит также от выбора начальных значений для орбитальных коэффициентов занятых орбиталей, которые в нашей программе для удобства берутся равными нулю. Однако для некоторых атомов с таким начальным приближением циклический метод с очень высокой степенью согласования может не сходиться, и тогда используются матрицы плотности, полученные для предыдущего атома или другого терма этого атома. В программе в качестве критерия окончания циклического процесса используется равенство нулю (с точностью 10^{-11} – 10^{-13})

производной $\frac{\partial E}{\partial \mathbf{D}_T^\lambda}$, которая представляет собой необходимое условие минимума энергии как функции матрицы плотности и означает выполнение уравнений (6,а) с заданной точностью.

Существенно более сложной задачей является высокоточная оптимизация орбитальных экспонент АО слэтеровского типа, которые использовались в наших расчетах. Традиционно для оптимизации орбитальных экспонент используются методы прямой минимизации (методы нулевого порядка), например метод сопряженных направлений Пауэлла [2, 14]. Как правило, эти методы эвристические по своей природе и имеют слабое математическое обоснование [15]. Важным качеством таких методов является слабая чувствительность к начальному приближению оптимизируемых параметров. Однако эти методы имеют достаточно медленную сходимость, дают низкую точность и требуют больших затрат машинного времени. Большой проблемой при реализации прямых методов является выбор критерия остановки счета, данная проблема в таких методах строго не может быть решена в принципе. Конкретные расчеты атомов, выполненные с использованием прямых методов, позволяют получить вириальное отношение с точностью всего 10^{-6} – 10^{-8} [1, 2, 14].

Другое дело – применение для оптимизации орбитальных экспонент методов минимизации первого и второго порядков, основанных на использовании выражений для $\frac{dE}{d\zeta_i}$ и $\frac{d^2E}{d\zeta_i d\zeta_j}$ [13]. В таких алгоритмах имеется строгий критерий окончания счета – необходимое условие минимума энергии

$\frac{dE}{d\zeta_i} = 0$. Методы первого порядка, основанные на знании явного вида только

$\frac{dE}{d\zeta_i}$, в случае нашей задачи имеют слабую сходимость (например, метод

наискорейшего спуска), поэтому потребовался выход за рамки этих методов. На базе точных первых производных энергии (6,б) можно построить алгоритмы второго порядка, в которых матрица вторых производных энергии (матрица Гессе) заменяется на ее аппроксимацию. Такие методы называются квазиньютоновскими и относятся к методам переменной метрики. В наших расчетах [13] наиболее эффективным из них оказался метод Муртага – Саджента [16]. Скорость сходимости данного метода существенно выше, чем градиентных методов, хотя оба они используют только $\frac{dE}{d\zeta_i}$. Нако-

нец, было показано, что особенно высокую скорость сходимости имеет метод Ньютона, даже если матрица Гессе вычисляется не по точной формуле, а пу-

тем численного дифференцирования $\frac{dE}{d\zeta_i}$. На каждом шаге итерационного

процесса проверяется положительная определенность матрицы Гессе и в случае отсутствия таковой принимаются меры по восстановлению положительной определенности. В итоге была использована многоуровневая схема оптимизации орбитальных экспонент, позволяющая выполнить оптимизацию с любой наперед заданной точностью (в программе окончание счета происходит

при $\frac{dE}{d\zeta_i} = 10^{-12} - 10^{-14}$ а. е.):

- с помощью прямого метода (Нелдера и Мида [15]) достаточно произвольно выбранные орбитальные экспоненты оптимизируются с точностью $10^{-2} - 10^{-4}$;

- на полученных экспонентах запускается квазиньютоновский метод (Муртага – Саджента) и градиент $\frac{dE}{d\zeta_i}$ доводится до значения $10^{-8} - 10^{-10}$;

- далее расчет ведется по методу Ньютона вплоть до достижения желаемой точности (в наших расчетах $10^{-12} - 10^{-14}$). Для проведения столь глубокой оптимизации ζ_i требуется решение уравнений ССП (7) с аналогичной точностью. При этом вириальное отношение выполняется с высокой точностью ($10^{-14} - 10^{-17}$). В ряде случаев первый пункт расчетной схемы можно пропустить, сразу запустив метод Муртага – Саджента. При использовании методов оптимизации нулевого порядка, например [1–6, 14, 17], вириальное отношение выполняется с точностью $10^{-6} - 10^{-8}$ или его значение авторами вообще умалчивается, что затрудняет сравнение результатов, полученных разными авторами.

3. Результаты и обсуждение

Применяя последовательно вышеизложенный алгоритм, мы получали такой базис, добавление в который АО любого типа уже не давало заметного улучшения энергии. Данный способ требует большого числа пробных расче-

тов, но получаемый базис является достаточно полным. Следует признать, что решение уравнений Хартри – Фока в алгебраическом приближении с высокой точностью для тяжелых атомов представляет собой достаточно сложную задачу. Полученные в результате оптимизационных расчетов энергии атомов с тремя открытыми оболочками приведены в табл. 1 и 2. Для сравнения в таблицы включены данные для энергии атомов, вычисленные другими авторами в результате численного решения уравнений Хартри – Фока [5]. Данные для атомов Y-Rh с тремя открытыми оболочками $4d^{Nd}5s^15p^1$ -типа получены впервые нами.

Таблица 1

Сравнение рассчитанных (а. е.) в алгебраическом приближении значений энергии атомов Sc–Ni с тремя открытыми оболочками $3d^{Nd}4s^14p^1$ -типа с данными численного решения уравнений Хартри – Фока

Конфигурация атома		Параметр	Численное значение
21 Sc	[Ar]3d ¹ 4s ¹ 4p ¹ (⁴ F)	<i>T.E</i>	759,700622994082911
		<i>K.E</i>	759,700622994082958
		<i>P.E</i>	1519,40124598816587
		<i>U/T + 2</i>	2,1(-18)
		<i>T.E^a</i>	759,700623
22 Ti	[Ar]3d ² 4s ¹ 4p ¹ (⁵ G)	<i>T.E</i>	848,372272345411041
		<i>K.E</i>	848,372272345411011
		<i>P.E</i>	1696,74454469082205
		<i>U/T + 2</i>	-1,4(-17)
		<i>T.E^a</i>	848,372273
23 V	[Ar]3d ³ 4s ¹ 4p ¹ (⁶ G)	<i>T.E</i>	942,851303617011978
		<i>K.E</i>	942,851303617012010
		<i>P.E</i>	1885,70260723402399
		<i>U/T + 2</i>	3,3(-17)
		<i>T.E^a</i>	942,851304
25 Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ¹ 4p ¹ (⁸ P)	<i>T.E</i>	1149,82705689962773
		<i>K.E</i>	1149,82705689962787
		<i>P.E</i>	2299,65411379925560
		<i>U/T + 2</i>	-6,5(-17)
		<i>T.E^a</i>	1149,827058
26 Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ¹ 4p ¹ (⁷ D)	<i>T.E</i>	1262,40361656886867
		<i>K.E</i>	1262,40361656886850
		<i>P.E</i>	2524,80723313773717
		<i>U/T + 2</i>	-2,2(-16)
		<i>T.E^a</i>	1262,403618
27 Co	[Ar]3d ⁷ 4s ¹ 4p ¹ (⁶ F)	<i>T.E</i>	1381,35622339477343
		<i>K.E</i>	1381,35622339477328
		<i>P.E</i>	2762,71244678954672
		<i>U/T + 2</i>	-1,1(-16)
		<i>T.E^a</i>	1381,356226
28 Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ¹ 4p ¹ (⁵ G)	<i>T.E</i>	1506,79787195283829
		<i>K.E</i>	1506,79787195286599
		<i>P.E</i>	3013,59574390570428
		<i>U/T + 2</i>	1,8(-14)
		<i>T.E^a</i>	1506,797875

Таблица 2

Рассчитанные (а. е.) в алгебраическом приближении энергии атомов Y–Rh с тремя открытыми оболочками $4d^{Nd}5s^15p^1$ -типа

Конфигурация атома		Параметр	Численное значение
39 Y	[Kr]4d ¹ 5s ¹ 5p ¹ (⁴ F)	T.E	3331,65920248460181
		K.E	3331,65920248460217
		P.E	6663,31840496920399
		U/T + 2	1,0(-16)
40 Zr	[Kr]4d ² 5s ¹ 5p ¹ (⁵ G)	T.E	3538,97424042552964
		K.E	3538,97424042552859
		P.E	7077,94848085105822
		U/T + 2	3,0(-16)
41Nb	[Kr]4d ³ 5s ¹ 5p ¹ (⁶ G)	T.E	3753,53370367425193
		K.E	3753,53370367425040
		P.E	7507,06740734850232
		U/T + 2	-4,1(-16)
43 Tc	[Kr]4d ⁵ 5s ¹ 5p ¹ (⁸ P)	T.E	4204,76637000578629
		K.E	4204,76637000578842
		P.E	8409,53274001157471
		U/T + 2	-4,1(-16)
44 Ru	[Kr]4d ⁶ 5s ¹ 5p ¹ (⁷ D)	T.E	4441,46540234801667
		K.E	4441,46540234802064
		P.E	8882,93080469603731
		U/T + 2	9,0(-16)
45 Rh	[Kr]4d ⁷ 5s ¹ 5p ¹ (⁶ F)	T.E	4685,75878077752308
		K.E	4685,75878077752114
		P.E	9371,51756155504422
		U/T + 2	-4,2(-16)
46 Pd	[Kr]4d ⁸ 5s ¹ 5p ¹ (⁵ G)	T.E	4937,72536682913386
		K.E	4937,72536682913309
		P.E	9875,45073365826695
		U/T + 2	-1,6(-16)

Примечание. **T.E** – полная энергия; **K.E** – кинетическая энергия; **-P.E** – потенциальная энергия; **U/T + 2** – точность выполнения теоремы вириала; **-T.E^a** – полная энергия, найденная путем численного решения уравнений Хартри – Фока [5]; [Ar] – $1s^22s^22p^63s^23p^6$; [Kr] – [Ar]4s²4p⁶.

В плане сравнения результатов наших расчетов с результатами численного решения уравнений Хартри – Фока [5] можно сказать следующее: приведенные в [5] значения энергии с точностью 9–10 значащих цифр будут обоснованными, если теорема вириала выполняется с точностью 10^{-11} – 10^{-12} , которую численные методы не дают [8]. Поэтому в приведенных в работе [5] значениях энергии последние 1–2 цифры являются результатом накопления ошибок округления. Выполненные в работе расчеты демонстрируют огромные возможности ньютоновских методов оптимизации в решении уравнений Хартри – Фока в алгебраическом приближении.

При проведении нами оптимизации базисных функций АО атомов с тремя открытыми оболочками было обращено внимание на то, что можно добиться практически линейной зависимости оптимизированных орбитальных экспонент ξ_i однотипных АО от заряда ядра атомов в методе ХФР. Нали-

чие линейных зависимостей позволяет непосредственно получать волновые функции для любого атома с достаточной точностью без оптимизации орбитальных экспонент АО. В качестве примера на рис. 1 представлены линейные зависимости орбитальных экспонент (АО) s -типа от заряда ядра Z атома. Такую же линейную зависимость имеют орбитальные экспоненты АО p - и d -типа. Полученные зависимости имеют не только теоретический интерес, но и очевидную практическую ценность.

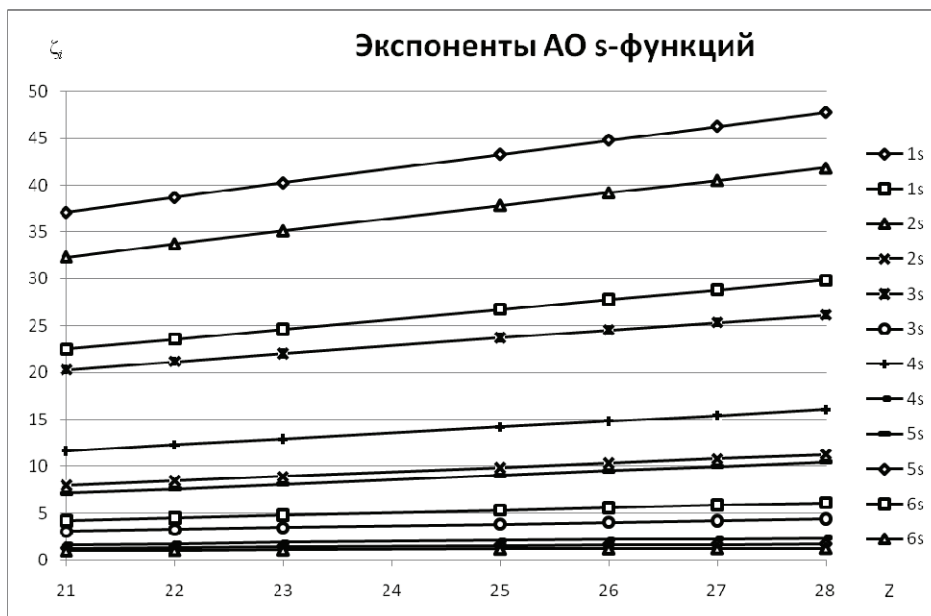


Рис. 1. Зависимость экспонент АО ζ_i s -функций последовательности атомов Y–Rh (Z 39–46) с тремя открытыми оболочками $4d^{Nd}5s^15p^1$ -типа от заряда ядра

Изложенный метод решения уравнений Хартри – Фока в алгебраическом приближении позволяет выполнить расчет любого атома периодической системы с высокой точностью с использованием персонального компьютера средней мощности. При этом никаких ограничений по числу открытых оболочек (разной симметрии) и размеру используемого базисного набора в программе не заложено.

Список литературы

1. **Bunge, C. F.** Roothaan – Hartree – Fock ground-state atomic wave functions / C. F. Bunge, J. A. Barrientos, A. V. Bunge // Phys. Rev. A. – 1992. – V. 46. – P. 3691–3696.
2. **Koga, T.** Roothaan – Hartree – Fock wave functions for atoms with $Z \leq 54$ / T. Koga, H. Tatewaki, A. J. Thakkar // Phys. Rev. A. – 1993. – V. 47, № 5. – P. 4510–4512.
3. **Tatewaki, H.** Numerical Hartree – Fock energies of low-lying excited states of neutral atoms with $Z \leq 18$ / H. Tatewaki, T. Koga, Y. Sakai, A. J. Thakkar // J. Chem. Phys. – 1994. – V. 101, № 6. – P. 4945–4948.
4. **Tatewaki, H.** Numerical Hartree-Fock energies of low-lying excited states of neutral atoms with $19 \leq Z \leq 36$ / H. Tatewaki, T. Koga // Chem. Phys. Lett. – 1994. – V. 228, № 6. – P. 562–567.
5. **Tatewaki, H.** Valence $4p$ functions for the first-row transition metal atoms / H. Tatewaki, T. Koga // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 105, № 6. – P. 55–61.

6. **Bunge, C. F.** Slater-type orbital expansions and expectation values for $Z = 2-54$ / C. F. Bunge, J. A. Barrientos, A. V. Bunge // *At. Data and Nucl. Data Tables*. – 1993. – V. 53. – P. 113–162.
7. **Koga, T.** Chemically reliable uncontracted Gaussian-type basis sets for atoms H to Lr / T. Koga, H. Tatewaki, T. Shimazaki // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 328. – P. 473–482.
8. **Froese-Fisher, C.** The Hartree-Fock Method for Atoms / C. Froese-Fisher. – New York, Wiley, 1977.
9. **Roothaan, C. C. J.** Atomic Self-Consistent Field Calculation by the Expansion Method / C. C. J. Roothaan, P. S. Bagus // *Method in computational physics*. – New-York : Academic Press. – 1963. – V. 2. – P. 47–94.
10. **Малыханов, Ю. Б.** Расчет спектроскопических характеристик атомов группы железа в приближении Хартри – Фока – Рутана / Ю. Б. Малыханов, И. Н. Еремкин // Труды XXIV Съезда по спектроскопии. – Троицк : Тривант, 2010. – Т. 2. – С. 515–516.
11. **Малыханов, Ю. Б.** Расчет оптической поляризуемости атомов с двумя открытыми оболочками в приближении Хартри – Фока / Ю. Б. Малыханов, И. Н. Еремкин // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2008. – Т. 75, № 4. – С. 458–462.
12. **Малыханов, Ю. Б.** Расчет коэффициентов векторной связи для атомов с одной и двумя открытыми оболочками в приближении Хартри – Фока / Ю. Б. Малыханов, И. Н. Еремкин // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2011. – Т. 78, № 3. – С. 325–332.
13. **Малыханов, Ю. Б.** Расчеты энергий возбужденных состояний атомов с открытой оболочкой в приближении Хартри – Фока / Ю. Б. Малыханов, С. А. Романов // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2005. – Т. 72, № 3. – С. 292–299.
14. **Koga, T.** Improved Roothaan – Hartree – Fock wave functions for atoms and ions with $N \leq 54$ / T. Koga, S. Watanabe, K. Kanayama, R. Yasuda // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 103, № 8. – P. 3000–3005.
15. **Гуснин, С. Ю.** Минимизация в инженерных расчетах на ЭВМ. Библиотека программ / С. Ю. Гуснин, Г. А. Омелянов, Г. В. Резников и др. – М. : Машиностроение, 1981. – 120 с.
16. **Murtagh, B. A.** Variable metric gradient method for minimization procedures / B. A. Murtagh, R. W. H. Sargent // *Comput. J.* – 1970. – V. 13, № 1. – P. 185–190.
17. **Koga, T.** Roothaan – Hartree – Fock wave functions for ions with $Z \leq 54$ / T. Koga, H. Seki, A. J. Thakkar and H. Tatewaki // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 1993. – V. 26. – P. 2529–2532.

Малыханов Юрий Борисович

доктор физико-математических наук,
профессор, кафедра физики и методики
обучения физике, Мордовский
государственный педагогический
институт им. М. Е. Евсевьева (г. Саранск)

E-mail: malykhanov@mail.ru

Malykhanov Yury Borisovich

Doctor of physical and mathematical
sciences, professor, sub-department
of physics and physics teaching methods,
Mordovia State Pedagogical Institute
named after M. E. Evseyev (Saransk)

Евсеев Сергей Васильевич

начальник редакционно-издательского
центра, Мордовский государственный
педагогический институт
им. М. Е. Евсевьева (г. Саранск)

E-mail: evsey2006@yandex.ru

Evseyev Sergey Vasylyevich

Director of editorial and publishing center,
Mordovia State Pedagogical Institute
named after Evseyev (Saransk)

Еремкин Игорь Николаевич

кандидат физико-математических наук,
инженер, ОАО «Орбита» (г. Саранск)

E-mail: erylomkin@mail.ru

Eryomkin Igor Nikolaevich

Candidate of physical and mathematical
sciences, engineer, "Orbita" plc. (Saransk)

УДК 539.192

Малыханов, Ю. Б.

Расчет энергии атомов в конфигурациях с тремя открытыми оболочками в алгебраическом варианте метода Хартри – Фока / Ю. Б. Малыханов, С. В. Евсеев, И. Н. Еремкин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2011. – № 3 (19). – С. 120–130.