

О ТОЧНОСТИ МЕТОДА ХАРТРИ – ФОКА В РАСЧЕТАХ АТОМОВ И ИОНОВ

Аннотация.

Актуальность и цели. В ряде областей физики необходимо знание свойств не только нейтральных атомов, но и их высокоионизованных состояний. Это обусловлено некоторыми специфическими свойствами, возникающими в многократно ионизованных системах. Одной из основных задач при исследовании свойств атомов и ионов является вычисление их полной энергии в стационарных состояниях. Энергию основного состояния атома или его иона можно вычислить, экспериментально определив все потенциалы ионизации атома. Это очень сложная экспериментальная задача. В связи с этим особую актуальность приобретают теоретические расчеты энергии атомов и ионов, которые практически можно выполнить для любого атома и иона в рамках метода Хартри – Фока. Целью данной работы является установление уровня эффективности применения метода Хартри – Фока в расчетах энергии атомов и ионов.

Материалы и методы. Сравнение теоретически рассчитанных значений энергии для атомов от Н до Си и всех их ионов позволит объективно оценить точность метода Хартри – Фока, который изначально носит приближенный характер. В данной работе авторами выполнены расчеты в алгебраическом приближении Хартри – Фока энергии атомов ($21 \leq Z \leq 29$) периодической системы и всех их ионов до водородоподобного атома включительно. На примере этих чисел выполнено сравнение с экспериментальными значениями энергии, полученными из данных для потенциалов ионизации. Экспериментальные значения потенциалов ионизации взяты из известных источников, ссылки на которые приведены в тексте статьи.

Результаты. Благодаря проведенному сравнению теоретически рассчитанных в рамках метода Хартри – Фока значений энергии атомов от Н до Си, а также ионов атомов от Sc до Си, мы получили результаты, характеризующие точность рассчитанных нами значений. Для атомов ($Z \leq 5$) погрешность теоретических расчетов превышает 0,5 %. Для атомов ($5 < Z \leq 20$) погрешность теоретически полученных значений энергии в рамках метода Хартри – Фока составляет всего 0,3–0,5 %. Для изоэлектронных рядов Sc, Ti, V погрешность наших расчетов относительно эксперимента остается порядка 0,6 %. Однако далее она начинает расти, и для атомов Ni и Си достигает 1 %. В то же время для таких атомов снижается точность самих экспериментальных данных, на основе которых выполнялось сравнение.

Выводы. Приведенные в работе результаты показали, что использование метода Хартри – Фока в расчетах энергии атомов и ионов является вполне эффективным. Погрешность таких теоретических расчетов, не превышающая 1 %, с учетом погрешности самих экспериментальных данных позволяет с уверенностью утверждать о корректности приближений, лежащих в основе метода Хартри – Фока.

Ключевые слова: энергия, атом, ион, метод Хартри – Фока, одноэлектронное приближение.

Yu. B. Malykhanov, M. V. Gorshunov

ON ACCURACY OF THE HARTREE-FOCK METHOD IN CALCULATION OF ATOMS AND IONS

Abstract.

Background. In a number of fields of physics it is necessary to know not only the properties of the neutral atoms, but also their highly ionized states. This is so due to some specific properties arising in multiply ionized systems. One of the main problems in the study of the properties of atoms and ions is calculation of total energy in stationary states. The energy of the ground state of an atom or an ion can be calculated by experimentally determining all of the ionization potentials of the atom. It is a very difficult experimental problem. Therefore, the theoretical calculation of atom and ion energy, which can be done for almost any atom and ion in the framework of the Hartree-Fock method, is of special topicality. The aim of this work is to establish the level of effectiveness of the Hartree-Fock method in calculation of the energy of atoms and ions.

Materials and methods. Comparison of the theoretically calculated values of the energy for the atoms from H to Cu and all of their ions will allow to obtain objective assessment of the Hartree-Fock method's accuracy, which is initially approximate. In this paper, the authors calculated in the Hartree-Fock algebraic approximation the energy of atoms ($21 \leq Z \leq 29$) of the periodic system and all their ions to hydrogen atoms, inclusive. These numbers were compared with the experimental values of the energy obtained from the data for ionization potentials. The experimental values of the ionization potentials were taken from the known sources, which are linked in the text.

Results. Due to the comparison of the theoretically calculated by the Hartree-Fock method energies of atoms from H to Cu, as well as atomic ions from Sc to Cu, the authors got the results characterizing the accuracy of the calculated values. For atoms ($5 < Z \leq 20$) the error of theoretically obtained values of energy by the Hartree-Fock method is only 0.3%-0.5%. For the isoelectronic series of Sc, Ti, V error of experimental calculations is around 0.6%. However, it starts to grow, and for Ni and Cu atoms is up to 1%. At the same for such atoms the accuracy of experimental data, used for comparison, falls.

Conclusions. The results presented in this paper show that the use of the Hartree-Fock method in the calculation of atom and ion energy is quite effective. The error of the theoretical calculations, not exceeding 1 %, taking into account the uncertainty of the experimental data, allows to confirm the correctness of the approximations, that compile the base of the Hartree-Fock method.

Key words: energy, atom, ion, Hartree-Fock method, one-electron approximation.

Введение

Первым шагом при исследовании свойств атомов и ионов является вычисление их полной энергии в основном состоянии. Энергию основного состояния атома, так же как и любого иона из его изоэлектронного ряда, можно вычислить, если иметь все потенциалы ионизации атома, вплоть до водородоподобного состояния. Однако это является крайне сложной экспериментальной задачей атомной спектроскопии. Все потенциалы ионизации на данный момент экспериментально определены из спектров атомов лишь для первых 29 атомов [1, 2]. Для остальных атомов определены лишь первые потенциалы ионизации. В связи с этим особую актуальность приобретают теорети-

ческие расчеты энергии атомов и ионов, которые практически можно выполнить для любого атома и иона в рамках метода Хартри – Фока (ХФ) [3–6].

Сравнение теоретически рассчитанных значений энергии для атомов от Н до Си и всех их ионов позволяет объективно оценить точность метода ХФ, который носит приближенный характер, так как в его основе лежит одноэлектронное приближение. Применительно к атомам в рамках этого метода используется дополнительное упрощение – приближение центрального поля, позволяющее в одноэлектронных функциях разделить радиальные и угловые части. Именно благодаря этим упрощениям решение уравнений ХФ для любых конфигураций атомов может быть выполнено как численным методом [7], так и в рамках алгебраического подхода [8–10]. Ранее в работе [11] были представлены рассчитанные значения энергии в сравнении с экспериментальными данными для первых 20 атомов и всех их ионов. Было показано, что для атомов и ионов с $5 > Z \leq 20$ погрешность метода ХФ составляет 0,3–0,5 %. В данной работе выполнены расчеты в алгебраическом приближении метода ХФ энергии атомов ($21 \leq Z \leq 29$) периодической системы и всех их ионов до водородоподобного атома включительно. На примере этих чисел выполнено сравнение с экспериментальными значениями энергии, полученными из данных для потенциалов ионизации [1, 2].

1. Расчет энергии атомов и ионов в алгебраическом приближении метода Хартри – Фока

В расчетах энергии и волновых функций атомов с произвольным числом заполненных и открытых оболочек в алгебраическом приближении наибольшее распространение получила атомная теория Рутана – Хартри – Фока (метод Рутана – Багуса) [12]. Этот метод основан на формуле для энергии атома в приближении центрального поля, в которой выполнено интегрирование по спин-угловым переменным, а радиальные части орбиталей ищутся в форме разложения по базисным функциям заданного вида. Основные уравнения метода Рутана – Багуса для случая атома с произвольным числом открытых оболочек различной симметрии, а также подробные математические выкладки, приводящие к ним, можно найти в работах [3–6].

Решение уравнений ХФ в алгебраическом приближении сводится к двум задачам – непосредственно решению уравнений самосогласованного поля (ССП) для орбитальных коэффициентов и нахождению оптимальных значений нелинейных параметров атомных орбиталей (АО) (орбитальных экспонент), дающих минимум энергии атома. Для решения уравнений СПП мы используем циклический метод Рутана, а в случае расходимости процесса согласования подключается метод наискорейшего градиентного спуска, область сходимости которого шире, чем метода Рутана. Более сложной задачей является высокоточная оптимизация экспонент АО. Для оптимизации орбитальных экспонент традиционно используются методы прямой минимизации (методы нулевого порядка). Однако для проведения высокоточной оптимизации орбитальных экспонент приходится задействовать методы минимизации второго порядка (метод Ньютона). Нами показано [3–5], что единственным возможным способом добиться глубокой оптимизации является использование многоступенчатой схемы, последовательно использующей различные методы. Размер базиса и глубина оптимизации экспонент не столько влияет на значение энергии атома, сколько на значения энергий переходов, сил осцил-

ляторов, поляризуемостей и других свойств атомов, вычисляемых с их использованием. Ранее в работах [3–6] нами было показано, что в алгебраическом приближении метода Хартри – Фока с использованием достаточно широких базисных наборов при применении методов минимизации второго порядка можно достичь выполнения теоремы вириала с погрешностью $10^{-15} \dots 10^{-17}$. Если целью исследования является получение надежного значения полной энергии атома или иона, то высокоточная оптимизация не является необходимой. Для этого достаточно добиться получения 6–8 корректно рассчитанных значащих цифр в энергии, для чего необходимо выполнение теоремы вириала с погрешностью $10^{-7} \dots 10^{-9}$. Это существенно облегчает задачу оптимизации экспонент. Следствием из всего вышесказанного явился отказ от использования метода Ньютона в многоступенчатой схеме оптимизации экспонент. Все представленные рассчитанные значения энергии атомов и ионов были получены с использованием лишь одного или двух методов. В большинстве случаев приходилось использовать прямой метод минимизации Нелдера и Мида для получения хорошего начального приближения, после чего подключался квазиньютоновский метод Муртага – Саджента. При быстрой сходимости процесс останавливался при достижении значения градиента энергии по экспонентам до 10^{-8} . Однако иногда процесс оптимизации приобретал сложный характер, и тогда окончание оптимизации экспонент происходило при значении градиента энергии $10^{-5} \dots 10^{-7}$. Такие трудности возникали, например, при расчете некоторых ионов изоэлектронных рядов Fe, Co, Ni, Cu, имеющих электронную конфигурацию $4s^0 3d^n$.

2. Результаты и их обсуждение

По описанному алгоритму был произведен расчет атомов ($21 \leq Z \leq 29$) в алгебраическом приближении метода ХФ и всех их ионов вплоть до водородоподобного. Для вычисления экспериментальных значений энергии атомов и ионов мы использовали данные для потенциалов ионизации [1, 2], которые определялись на основе анализа спектров атомов. Тяжелые атомы имеют огромное число спектральных линий, систематизация которых очень затруднена. Поэтому энергию тяжелых атомов и их ионов, необходимую в различных приложениях, пока можно вычислить только теоретически. В большинстве источников потенциалы ионизации приводятся в eV, реже – в см^{-1} . В табл. 1 мы приводим все потенциалы ионизации атомов от Sc до Cu, взятые из оригинальных источников [1, 2], которые мы использовали в данной работе. В работах [1, 2] большинство экспериментальных значений приведено с точностью 7–8 значащих цифр. Отдельные потенциалы ионизации оценены лишь приближенно (с точностью 4–5 знаков).

При переходе от одних единиц к другим может возникнуть погрешность из-за неточности переводных коэффициентов, которая особенно ощутима для легких атомов. Что касается квантовомеханических расчетов энергии атомов, то они всегда выполняются в атомных единицах. Поэтому экспериментальные данные, найденные в см^{-1} , целесообразнее всего переводить в атомные единицы, используя переводной коэффициент $1 \text{ см}^{-1} = 4,55633497 \cdot 10^{-6} \text{ а.е.}$, найденный на основе констант (\hbar, m, e, c) с точностью девять значащих цифр. Из табл. 1 видно, что для некоторых потенциалов ионизации (потенциалы высших порядков для тяжелых атомов, имеющих $Z > 20$) отсутствовали экспериментальные данные, выраженные в см^{-1} [2].

Таблица 1

Экспериментальные значения всех порядков потенциалов ионизации атомов ($Z \leq 29$)

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
J_1	52750	55010	54400	54570	59970	63480	63430	61579	62317,2
J_2	103240	109506	118200	133060	126145	130524	137572	146541,56	163669,2
J_3	199700	221735	29,311	249700	271550	247221	270200	283700	297100
J_4	592600	348973	376730	396000	413000	442000	413800	442800	445124
J_5	739300	800300	526100	559000	584000	604900	641200	609000	644500
J_6	896000	962700	1033400	730400	766000	798500	823000	871000	831000
J_7	1113100	1136000	1211200	1299700	962001	1008000	1040000	1073000	1121000
J_8	1280000	1359000	1401000	1490000	1584600	1218400	1266000	1307000	1339000
J_9	1452000	1558000	1659900	1688000	1789000	1895800	1501300	1557000	1605000
J_{10}	1817400	1741500	1859200	1971000	2003000	2114000	2230000	1811000	1871000
J_{11}	2015080	2139300	2057100	2184000	2307000	2342000	2462000	2591000	2146000
J_{12}	5532200	2351140	2486300	2403600	2535900	2668000	2710000	2839000	2975000
J_{13}	6093400	6350400	2712250	2862000	2771400	2912000	3057000	3097000	3234000
J_{14}	6592900	6947300	7223500	3099630	3260000	3163000	3315000	3468000	3509000
J_{15}	7468900	7584700	7856200	8151600	3511210	3684000	3581000	3742500	3904000
J_{16}	1009	1044	1060	1097	9164300	3947840	4133000	4025000	4194000
J_{17}	1094	1131	1168	1185	1224	10211700	4410480	4606000	4493000
J_{18}	1213	1221	1260	1299	1317	1358	11316400	4897400	5106000
J_{19}	1287,97	1346	1355	1396	1437	1456	1504,6	12477000	5410000
J_{20}	5674,8	1425,4	1486	1496	1539	1582	1603	1648	13695000
J_{21}	6033,712	6249,0	1569,6	1634	1644	1689	1735	1756	1804

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
J_{12}		6625,82	6851,3	1721,4	1788	1799	1846	1894	1916
J_{13}			7246,12	7481,7	1879,9	1950	1962	2011	2060
J_{24}				7894,81	8140,6	2023	2119	2131	2182
J_{15}					8571,94	8828	2219,0	2295	2308
J_{26}						9277,69	9544,1	2399,2	2478
J_{27}							10012,12	10288,8	2587,5
J_{28}								10775,40	11062,38
J_{29}									11567,617

Примечание. Экспериментальные значения потенциалов ионизации приведены в единицах см^{-1} [2]; значения, выделенные жирным шрифтом – в eV [1].

В табл. 1 эти данные мы взяли из [1], где они приведены в eV. Для перевода этих значений в а.е. использовался коэффициент $1 \text{ eV} = 3,67239008 \cdot 10^{-2} \text{ а.е.}$. Во всех дальнейших таблицах, приведенных в данной работе, для оценки точности выполненных нами расчетов мы вычисляли экспериментальные значения энергий атомов и ионов, опираясь на данные табл. 1. Проанализируем теперь результаты конкретных расчетов, выполненных в рамках метода Хартри – Фока, сравнив их с экспериментальными данными, полученными описанным методом из табл. 1. В табл. 2 представлены теоретически рассчитанные значения энергии основных состояний нейтральных атомов ($Z \leq 20$). Для этих атомов сравнение с экспериментом носит наиболее объективный характер, так как экспериментальные данные представлены с достаточно высокой точностью [2]. Приведенные теоретически рассчитанные значения энергии являются высокоточными (теорема вириала для всех атомов выполнялась с точностью не ниже 10^{-14} , что позволяет с уверенностью судить, как минимум, о 12–13 достоверных значащих цифрах). Однако приводить такое высокоточное значение в данном случае не имеет смысла, поэтому для всех значений энергия приводится с точностью 6 десятичных знаков.

Таблица 2
Энергии (а.е.) основных состояний нейтральных атомов ($Z \leq 20$),
рассчитанные в алгебраическом приближении метода Хартри – Фока

A	$-E_{\text{теор}}$	$\Delta\%$	A	$-E_{\text{теор}}$	$\Delta\%$	A	$-E_{\text{теор}}$	$\Delta\%$
H	0,500000	-0,05	O	74,809398	0,40	P	340,718780	0,35
He	2,861679	0,49	F	99,409349	0,39	S	397,504895	0,38
Li	7,432726	0,60	Ne	128,547098	0,21	Cl	459,482072	0,41
Be	14,573023	0,65	Na	161,858911	0,35	Ar	526,817512	0,43
B	24,529060	0,52	Mg	199,614636	0,34	K	599,164786	0,46
C	37,688618	0,44	Al	241,876707	0,34	Ca	676,758185	0,49
N	54,400934	0,38	Si	288,854362	0,34			

Примечание. $E_{\text{теор}}$ – значение энергии атомов, вычисленное в алгебраическом приближении метода Хартри – Фока (наш расчет); $\Delta\%$ – разность теоретически рассчитанного значения энергии и экспериментального относительно экспериментального значения, выраженная в процентах.

Из табл. 2 видно, что для атомов ($Z \leq 5$) погрешность теоретических расчетов превышает 0,5 %. Это связано с тем, что основное упрощение метода ХФ не позволяет учесть корреляцию электронов в атоме, что особенно ощутимо для систем с небольшим количеством электронов. Для остальных атомов погрешность теоретически полученных значений энергии в рамках метода ХФ составляет всего 0,3–0,5 %, что наблюдается и для всех ионов этих атомов, представленных в [11].

В табл. 3 представлены теоретически рассчитанные значения энергии основных состояний нейтральных атомов ($21 \leq Z \leq 29$) и всех их ионов. Для нейтральных атомов был выполнен высокоточный расчет. При расчете многозарядных ионов основной целью было лишь вычисление полной энергии, и высокоточный расчет не требовался. Для ионов мы добивались точности выполнения теоремы вириала не ниже 10^{-8} , поэтому приведем во всех значениях их энергий 7 значащих цифр, которые однозначно являются достоверными. Также для нейтральных атомов приведено еще одно значение под знаком *.

Таблица 3

Энергии (а.е.) основных состояний нейтральных атомов ($21 \leq Z \leq 29$) и всех их ионов, рассчитанные в алгебраическом приближении метода Хартри – Фока

n	$-E_{\text{теор}}$	$\Delta\%$	n	$-E_{\text{теор}}$	$\Delta\%$	n	$-E_{\text{теор}}$	$\Delta\%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
21. Sc			5	615,8692	0,58	14	1004,800	0,60
21	759,735717	0,41	4	571,2499	0,58	13	994,9438	0,59
	756,8908*	0,78*						
20	759,5391	0,40	3	522,3548	0,53	12	984,0853	0,59
19	758,9808	0,42	2	470,3610	0,52	11	971,2475	0,58
18	758,2148	0,40	1	242,0000	0,55	10	957,2406	0,57
17	755,5514	0,39	23. V			9	920,1050	0,60
16	752,2333	0,39	23	942,884336	0,56	8	879,9006	0,61
				939,1657*	0,94*			
15	748,2267	0,38	22	942,6707	0,55	7	836,5376	0,63
14	743,2197	0,37	21	941,9816	0,57	6	788,8119	0,67
13	737,4432	0,37	20	940,6881	0,59	5	737,6985	0,69
12	730,8659	0,37	19	938,7599	0,62	4	683,1073	0,70
11	722,7131	0,35	18	937,0764	0,54	3	623,8090	0,65
10	713,5959	0,35	17	932,4023	0,54	2	561,1110	0,63
9	688,4117	0,36	16	926,9329	0,54	1	288,0000	0,67
8	660,6545	0,37	15	920,6365	0,53	25. Mn		
7	630,2338	0,45	14	913,1570	0,53	25	1149,86625	0,68
							1144,9715*	1,10*
6	596,1037	0,49	13	904,7729	0,53	24	1149,649	0,67
5	559,0797	0,52	12	895,4538	0,52	23	1149,109	0,67
4	519,0712	0,53	11	884,2896	0,51	22	1147,905	0,67
3	475,0027	0,48	10	872,0243	0,51	21	1145,224	0,74
2	427,9860	0,46	9	839,1230	0,53	20	1142,241	0,77
1	220,5000	0,49	8	803,3180	0,55	19	1138,434	0,80
22. Ti			7	764,5194	0,56	18	1135,561	0,67
22	848,405995	0,50	6	721,5757	0,60	17	1128,415	0,67
	845,1599*	0,88*						
21	848,2033	0,50	5	675,4088	0,63	16	1120,337	0,67
20	847,5563	0,52	4	625,9286	0,64	15	1111,296	0,66
19	846,3805	0,54	3	571,9569	0,59	14	1100,893	0,66
18	845,1908	0,50	2	514,7360	0,58	13	1089,451	0,66
17	841,5802	0,49	1	264,5000	0,60	12	1076,941	0,66
16	837,2440	0,48	24. Cr			11	1062,318	0,64
15	832,1496	0,48	24	1043,356374	0,62	10	1046,458	0,64
				1039,0409*	1,03*			
14	825,9630	0,48	23	1043,139	0,62	9	1004,837	0,65
13	818,9391	0,48	22	1042,577	0,62	8	959,9837	0,67
12	811,0472	0,47	21	1040,994	0,66	7	911,8062	0,69
11	801,4447	0,46	20	1038,919	0,69	6	859,0483	0,73
10	790,8093	0,46	19	1036,112	0,71	5	802,7383	0,75
9	761,8918	0,47	18	1033,867	0,61	4	742,7861	0,76
8	730,2359	0,49	17	1028,014	0,61	3	677,9111	0,71
7	695,7514	0,51	16	1021,298	0,60	2	609,4860	0,70
6	657,3396	0,55	15	1013,685	0,60	1	312,5000	0,73

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	26. Fe		17	1343,575	0,81	8	1221,235	0,88
26	1262,443662	0,67	16	1332,435	0,81	7	1157,113	0,90
	1256,7813*	1,11*						
25	1262,213	0,67	15	1320,199	0,81	6	1087,758	0,94
24	1261,564	0,67	14	1306,422	0,81	5	1014,358	0,96
23	1260,614	0,66	13	1291,473	0,81	4	936,8224	0,97
22	1258,626	0,66	12	1275,325	0,80	3	853,7175	0,92
21	1254,660	0,76	11	1256,796	0,79	2	766,6110	0,90
20	1250,647	0,79	10	1236,895	0,79	1	392,0000	0,94
19	1245,722	0,82	9	1185,555	0,81	29. Cu		
18	1242,155	0,66	8	1130,651	0,81	28	1638,694	0,92
17	1233,602	0,66	7	1072,094	0,83	27	1638,084	0,91
16	1224,050	0,66	6	1008,521	0,87	26	1636,820	0,91
15	1213,468	0,66	5	941,0681	0,89	25	1633,931	0,96
14	1201,433	0,65	4	869,6436	0,89	24	1630,747	0,98
13	1188,294	0,65	3	792,8654	0,85	23	1628,123	0,91
12	1174,021	0,65	2	712,2360	0,83	22	1623,016	0,91
11	1157,501	0,63	1	364,5000	0,87	21	1614,149	1,08
10	1139,676	0,63	28. Ni			20	1606,338	1,12
9	1093,321	0,64	28	1506,870905	0,86	19	1597,358	1,15
				1499,3759*	1,35*			
8	1043,567	0,66	27	1506,568	0,87	18	1591,321	0,93
7	990,3250	0,67	26	1506,030	0,86	17	1577,871	0,93
6	932,2849	0,71	25	1504,336	0,89	16	1563,220	0,93
5	870,5282	0,73	24	1502,130	0,90	15	1547,338	0,93
4	804,9648	0,72	23	1500,135	0,85	14	1529,739	0,93
3	734,2632	0,67	22	1496,189	0,85	13	1510,838	0,93
2	659,8610	0,76	21	1489,127	1,00	12	1490,604	0,93
1	338,0000	0,80	20	1482,699	1,03	11	1467,724	0,92
	27. Co		19	1475,185	1,07	10	1443,336	0,91
27	1381,41455	0,82	18	1470,036	0,86	9	1381,274	0,93
	1374,8903*	1,28*						
26	1381,128	0,82	17	1458,331	0,86	8	1315,319	0,95
25	1380,423	0,82	16	1445,492	0,86	7	1245,382	0,97
24	1379,064	0,83	15	1431,489	0,86	6	1169,995	1,01
23	1377,628	0,80	14	1415,857	0,86	5	1090,398	1,04
22	1374,724	0,80	13	1398,988	0,86	4	1006,501	1,04
21	1369,296	0,93	12	1380,853	0,86	3	916,8196	1,00
20	1364,134	0,96	11	1360,204	0,84	2	822,9860	0,97
19	1357,973	0,99	10	1338,116	0,84	1	420,5000	1,01
18	1353,647	0,81	9	1281,539	0,86			

Примечание. n – число электронов в атоме или ионе; $E_{\text{теор}}$ – значение энергии атомов и ионов, вычисленное в алгебраическом приближении метода Хартри – Фока (наш расчет); $\Delta\%$ – разность теоретически рассчитанного значения энергии и экспериментального относительно экспериментального значения, выраженная в процентах.

Это результаты, взятые из [13], где проводится сравнение вычисленных значений энергии атомов от калия до меди в рамках предложенного авторами метода конфигурационного взаимодействия (КВ) с экспериментальными

данными [1]. Очевидно, что метод КВ [13] во всех случаях дает более высокую погрешность значения энергии, чем метод ХФ. В этом легко можно убедиться, исходя из данных, представленных в табл. 3. Из табл. 3 видно, что для изоэлектронных рядов Sc, Ti, V погрешность наших расчетов относительно эксперимента остается порядка 0,6 %, что сопоставимо с точностью, имеющей место для атомов и ионов с $5 < Z \leq 20$ [11]. Однако далее она начинает расти, и для атомов Ni и Cu достигает 1 %. Однако не следует однозначно рассматривать эту тенденцию как снижение точности метода ХФ. Сравнение рассчитанной энергии с экспериментом для атомов, начиная с атома Sc, следует проводить с определенной осторожностью, так как измеренные потенциалы ионизации для этих атомов и ионов имеют низкую точность. Погрешность экспериментальных данных можно легко проверить, анализируя результаты для водородоподобных атомов и ионов. Для таких атомов метод ХФ дает точное теоретическое значение энергии, равное $-Z^2/2$ а.е. Легко заметить, что с ростом Z увеличивается погрешность эксперимента. И если для атома водорода она составляет всего 0,05 %, то для иона Cu^{28+} уже 1,01 % (т.е. погрешность эксперимента практически перекрывает максимальную погрешность теоретического расчета – 1,15 %). Также важно заметить, что для некоторых потенциалов ионизации таких тяжелых атомов, как Ni или Cu, опытное значение приблизительно оценивалось с точностью лишь до 1000 см^{-1} . Это свидетельствует о том, что к экспериментальным данным для потенциалов ионизации таких атомов следует относиться с некоторой осторожностью. С учетом вышеизложенного можно утверждать, что точность, с которой выполняется расчет энергии (0,3–1 %) в методе ХФ для атомов и ионов ($21 \leq Z \leq 29$), позволяет уверенно говорить о корректности приближений, лежащих в основе данного метода. Несомненно, с ростом Z увеличивается абсолютная погрешность теоретических расчетов. Так, для некоторых ионов изоэлектронного ряда Cu абсолютная ошибка достигает 16 а.е. Однако, анализируя точность теоретического метода, естественно, следует говорить об относительной погрешности, выраженной в процентах.

Напомним, что все экспериментальные значения энергии атомов и ионов можно получить лишь на основе данных для потенциалов ионизации атома [1, 2]. В табл. 4 для примера мы приводим все потенциалы ионизации атома Sc, рассчитанные в алгебраическом приближении метода ХФ, в сравнении с экспериментальными значениями. Следует обратить внимание на заметную погрешность для нескольких первых потенциалов.

Таблица 4

Потенциалы ионизации (а.е.) атома Sc, рассчитанные в алгебраическом приближении метода Хартри – Фока

$J_{\text{теор}}$	$J_{\text{экс}}$	$J_{\text{теор}}$	$J_{\text{экс}}$	$J_{\text{теор}}$	$J_{\text{экс}}$			
J_1	0,196575	0,240347	J_8	5,776566	5,832109	J_{15}	34,130144	34,030810
J_2	0,558316	0,470396	J_9	6,577279	6,615798	J_{16}	37,024010	37,054416
J_3	0,765952	0,909900	J_{10}	8,152749	8,280683	J_{17}	40,008443	40,175947
J_4	2,663414	2,700084	J_{11}	9,117236	9,181379	J_{18}	44,068578	44,546091
J_5	3,318134	3,368498	J_{12}	25,184253	25,206556	J_{19}	47,016655	47,299282
J_6	4,006590	4,082476	J_{13}	27,757151	27,763572	J_{20}	207,486054	208,400792
J_7	5,006937	5,071656	J_{14}	30,420671	30,039461	J_{21}	220,500000	221,581441

Такую же картину можно наблюдать, если провести подобное сопоставление и для других атомов. Данное сопоставление легко провести, используя данные теоретического расчета из табл. 2, вычитая энергии соседних ионов. При увеличении номера потенциала ионизации точность теоретических расчетов увеличивается и в итоге стремится к значениям, характерным для точности расчета энергии. Это имеет простое объяснение – погрешность расчета в рамках метода ХФ для первых потенциалов ионизации рассчитывается относительно слишком малых величин. При этом абсолютная погрешность значений остается той же самой.

Заключение

При расчете энергии атомов и ионов метод Хартри – Фока априори не может дать результат, полностью соответствующий истинному значению. Вычисленная таким образом энергия будет выше по своему значению, так как этот метод изначально использует некоторые приближения. Тем не менее его использование для получения количественных результатов является достаточным. Это наглядно видно из сравнения большого массива значений энергии атомов и ионов, вычисленных нами в алгебраическом приближении метода ХФ, с экспериментальными значениями. Также эффективность использования этого метода доказывается практической реализацией расчета атомов различных групп [3], в то время как экспериментальное определение энергии атомов и ионов для большинства элементов остается неразрешимой задачей. А точность выполнения таких теоретических расчетов (в пределах 1 %) с учетом погрешности экспериментальных данных позволяет с уверенностью утверждать о корректности приближений, лежащих в основе метода Хартри – Фока.

Список литературы

1. **Lide, D. R.** Handbook of Chemistry and Physics / D. R. Lide. – 84th edition. – New York : CRS Press, 2004. – 2475 p.
2. **Moore, C. E.** Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analysis of Optical Spectra / C. E. Moore // Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. – 1970. – № 34. – 22 p.
3. **Малыханов, Ю. Б.** Таблицы высокоточных аналитических хартри-фоковских функций атомов / Ю. Б. Малыханов, М. В. Горшунов, С. В. Евсеев, И. Н. Еремкин, С. А. Романов, Р. М. Чадин. – Саранск : Изд-во Морд. гос. пед. инст-та, 2012. – 233 с.
4. **Малыханов, Ю. Б.** Расчет энергии основных состояний нейтральных атомов ($Z \leq 54$) в алгебраическом варианте метода Хартри – Фока / Ю. Б. Малыханов, М. В. Горшунов, С. В. Евсеев, И. Н. Еремкин, Р. М. Чадин // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 114, № 3. – С. 335–362.
5. **Малыханов, Ю. Б.** Расчет атомов с открытой p -оболочкой в алгебраическом приближении метода Хартри – Фока / Ю. Б. Малыханов, С. В. Евсеев, М. В. Горшунов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2012. – Т. 79, № 1. – С. 5–14.
6. **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.
7. **Froese-Fisher, C.** The Hartree-Fock Method for Atoms / C. Froese-Fisher. – New York : Wiley, 1977. – 309 p.

8. **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. – Vol. 53. – P. 113–162.
9. **Koga, T.** Roothan-Hartree-Fock wave functions for atoms with $Z \leq 54$ / T. Koga, H. Tatewaki, A. J. Thakkar // *Phys. Rev. A.* – 1993. – Vol. 47, № 5. – P. 4510–4512.
10. **Koga, T.** Roothan-Hartree-Fock wave functions for ions with $Z \leq 54$ / T. Koga, Y. Seki, A. J. Thakkar, H. Tatewaki // *J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys.* – 1993. – Vol. 26. – P. 2529–2532.
11. **Малыханов, Ю. Б.** Расчет энергии атомов и ионов методом Хартри – Фока / Ю. Б. Малыханов, М. В. Горшунев // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2013. – Т. 80, № 5. – С. 649–654.
12. **Roothaan, C. C. J.** Atomic Self-Consistent Field Calculations by the Expansion Method / C. C. J. Roothaan, P. S. Bagus // *Methods in Computational Physics.* – New York : Academic Press Inc. – 1963. – Vol. 2. – P. 47–94.
13. **Mendl, C. B.** Efficient algorithm for asymptotics-based configuration-interaction methods and electronic structure of transition metal atoms / C. B. Mendl, G. Friesecke // *J. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 133, № 18. – P. 1–14.

References

1. Lide D. R. *Handbook of Chemistry and Physics.* 84th edition. New York: CRS Press, 2004, 2475 p.
2. Moore C. E. *Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand.* 1970, no. 34, 22 p.
3. Malykhanov Yu. B., Gorshunov M. V., Evseev S. V., Eremkin I. N., Romanov S. A., Chadin R. M. *Tablitsy vysokotochnykh analiticheskikh khartri-fokovskikh funktsiy atomov* [Tables of high-precision analytical Hartree-Fock functions of atoms]. Saransk: Izd-vo Mord. gos. ped. inst-ta, 2012, 233 p.
4. Malykhanov Yu. B., Gorshunov M. V., Evseev S. V., Eremkin I. N., Chadin R. M. *Optika i spektroskopiya* [Optics and spectroscopy]. 2013, vol. 114, no. 3, pp. 335–362.
5. Malykhanov Yu. B., Evseev S. V., Gorshunov M. V. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of applied spectroscopy]. 2012, vol. 79, no. 1, pp. 5–14.
6. Malykhanov Yu. B., Evseev S. V., Eremkin I. N. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Fiziko-matematicheskie nauki* [University proceedings. Volga region. Physical and mathematical sciences]. 2011, no. 3 (19), pp. 120–130.
7. Froese-Fisher C. *The Hartree-Fock Method for Atoms.* New York: Wiley, 1977, 309 p.
8. Bunge C. F., Barrientos J. A., Bunge A. V. *At. Data and Nucl. Data Tables.* 1993, vol. 53, pp. 113–162.
9. Koga T., Tatewaki H., Thakkar A. *J. Phys. Rev. A.* 1993, vol. 47, no. 5, pp. 4510–4512.
10. Koga T., Seki Y., Thakkar A. J., Tatewaki H. *J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys.* 1993, vol. 26, pp. 2529–2532.
11. Malykhanov Yu. B., Gorshunov M. V. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of applied spectroscopy]. 2013, vol. 80, no. 5, pp. 649–654.
12. Roothaan C. C. J., Bagus P. S. *Methods in Computational Physics.* New York: Academic Press Inc. 1963, vol. 2, pp. 47–94.
13. Mendl C. B., Friesecke G. *J. Chem. Phys.* 2010, vol. 133, no. 18, pp. 1–14.

Малыханов Юрий Борисович

доктор физико-математических наук,
профессор, кафедра физики и методики
обучения физике, Мордовский
государственный педагогический
институт имени М. Е. Евсевьева
(Россия, г. Саранск,
ул. Студенческая, 11а)

E-mail: malykhanov@mail.ru

Malykhanov Yuriy Borisovich

Doctor of physical and mathematical
sciences, professor, sub-department
of physics and physics teaching technique,
Mordovia State Pedagogical Institute
named after M. E. Evseyev
(11a Studencheskaya street, Saransk,
Russia)

Горшунов Максим Владимирович

аспирант, Мордовский государственный
педагогический институт
имени М. Е. Евсевьева (Россия,
г. Саранск, ул. Студенческая, 11а)

E-mail: malykhanov@mail.ru

Gorshunov Maksim Vladimirovich

Postgraduate student, Mordovia State
Pedagogical Institute named after
M. E. Evseyev (11a Studencheskaya
street, Saransk, Russia)

УДК 539.184

Малыханов, Ю. Б.

О точности метода Хартри – Фока в расчетах атомов и ионов /
Ю. Б. Малыханов, М. В. Горшунов // Известия высших учебных заведений.
Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2014. – № 1 (29). –
С. 128–140.