

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М. В. ЛОМОНОСОВА.

Химический факультет.

Кафедра физической химии.

ЧУГРЕЕВ А.Л.

Система параметров эффективного гамильтониана  
атома и ионов кислорода для описания ридбергов-  
ских возбуждений.

Дипломная работа.

Научный руководитель

к. ф.-м. н. Мисуркин И. А.

Москва

1982

## Оглавление.

Введение.....	I
Методы получения эффективных гамильтонианов в полуэмпирических теориях.....	2
Симметрия эффективного гамильтониана.....	9
Построение многоэлектронных функций.....	I3
Обсуждение результатов.....	28
Выводы.....	30
Литература.....	31
Приложение.....	33

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема описания электронных спектров свободных атомов до сих пор продолжает привлекать внимание исследователей. Это связано в основном с практическими потребностями расчета молекул, а также с тем, что атом является в некотором смысле, простейшим нетривиальным объектом исследования в квантовой химии. В некоторых случаях на примере атомных систем удобно отрабатывать и новые методы расчета, параметризации и т.п.

При описании атомных спектров, как и вообще в квантовой химии, применяются 2 группы методов: методы *ab initio* – или неэмпирические методы расчета из "исходных принципов"; и полуэмпирические методы, в которых параметризуются те или иные величины, входящие в гамильтониан.

Расчеты *ab initio*, проводимые в ограниченном базисе спин-орбиталей в принципе не могут учесть эффектов, возникающих из-за того, что реально присутствует бесконечное множество высоколежащих уровней, не рассматриваемых в данном расчете; т.е. *ab initio* методы наверняка содержат погрешности, которые можно попытаться уменьшить, расширяя базис, но которые, в принципе, не могут быть устранены.

С еще большими трудностями сталкиваются методы ССП, в частности метод Хартри-Фока. Здесь проблемы связаны с пренебрежением корреляцией электронов, эффекты которой могут быть значительными

/ 3 /.

В связи с этим особое значение приобретают полуэмпирические методы расчета атомных спектров.

Поскольку в квантохимических расчетах волновые функции молекул строятся из атомных орбиталей /AO/, информация о них является крайне необходимой для квантовой химии. Имеется 2 способа

получения такой информации: неэмпирический расчет отдельного атома; и анализ спектров поглощения атомов и их иона. В последнем случае получаются значения параметров электронного взаимодействия, которые определяются через А.О.

Эти два способа имеют свои достоинства и недостатки. Достоинством эмпирического подхода является возможность получить информацию о ридберговских АО, тогда как в неэмпирических расчетах получение такой информации не является стандартной процедурой.

Помимо чисто утилитарного значения в разных полуэмпирических методах можно исследовать такие вопросы, как зависимость параметров эффективных гамильтонианов от энергии, от размеров базиса и т.д.

В нашей работе была изучена зависимость параметров эффективного атомного гамильтонiana от используемого базиса, в частности, при включении ридберговых АО.

### I. Методы получения эффективных гамильтонианов в полуэмпирических теориях

В полуэмпирических теориях исходным пунктом является выбор в ограниченном базисе приближенной волновой функции.

Волновые функции, используемые в расчетах, очень сильно отличаются от точных волновых функций. Таулес /3/ отмечает, что используемые функции, как правило, оказываются ортогональными к точным функциям, и поэтому никоим образом не могут их приближать. Это, тем более относится к полуэмпирическим расчетам с использованием, например, приближения валентных электронов. Такая волновая функция заведомо ортогональна к точной. Мы будем называть такие функции имитирующими.

При использовании имитирующей функции задача состоит в том, чтобы при помощи выбора эффективного оператора воспроизвести точные значения наблюдаемой величины.

В случае, когда рассматривается приближение валентных электронов, имитирующая функция является функцией только валентных электронов.

В работах Фрида /4-6/ для представления эффективного гамильтониана в ограниченном подпространстве конфигураций используется формула Лёвдина:

$$H_{\text{эфф}} = PHP + PHQ(EQ - QHQ)^{-1}QHP$$

/1/

Резольвента во втором слагаемом аналитична по Е, если Е не является собственным значением в блоке  $QHQ$ . Второе слагаемое содержит многочастичные корреляционные вклады, которые возникали из-за ограничения пространства конфигураций.

Альтернативный способ построения эффективного гамильтониана был предложен в работе /3/.

Разобъем исходный полный базис на три части: остов -  $\sigma$ , валентный базис -  $\pi$  и бесконечное множество высоко лежащих орбиталей  $\pi^*$ .

Пусть  $\Phi_0$  - имитирующая волновая функция  $N_\pi$  валентных электронов, построенная в ограниченном базисе валентных орбиталей  $\pi$ .

Эффективный  $N_\pi$ -электронный гамильтониан будет строить в базисе одноэлектронных орбиталей  $\pi$ .

Пусть  $\Psi$  - точная волновая функция состояния в полном базисе, тогда  $\Psi = U\Phi_0$ , где  $U$  - волновой оператор /7/, представимый в виде комбинации произведений операторов рождения и уничтожения.

Энергия состояния  $\Psi$  выражается как обычно:

$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ , где  $H$  - точный гамильтониан. Подставляя  $\Psi = U\Phi_0$  получаем:

$$E = \langle \Phi_0 | U | H | U\Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \langle U^\dagger H U \rangle | \Phi_0 \rangle$$

/2/

Оператор  $\langle\langle U^+ H U \rangle\rangle$  по определению является эффективным гамильтонианом, так как он воспроизводит точное значение энергии с имитирующей функцией. Двойные скобки означают усреднение по всем состояниям  $\{\sigma, \pi^*\}$ . При таком усреднении все операторы рождения-уничтожения в базисе орбиталей  $\pi$  просто выносятся из-под интеграла.

Для того, чтобы найти явный вид волнового оператора  $U$  представим имитирующую функцию  $\Phi_0$  в виде:

$$\Phi_0 = \sum_{\mathcal{Z}} q(z) a_{z_1}^+ \dots a_{z_{N\pi}}^+ |0\rangle \quad /3/$$

где  $\mathcal{Z}$  - выборка  $N_\pi$  спин-орбиталей из валентного базиса.

Тогда точная волновая функция  $\psi$  может быть представлена в виде:

$$\psi = \sum_{K, Q} f_{K+Q} \sum_{y \alpha x \nu}^{(K+Q)} d(y \alpha x \nu) a_y^- a_{y_K} c_{x \nu}^- c_{x_{K+Q}} b_{x_1}^+ \dots b_{x_{K+Q}}^+ c_{\alpha_1}^+ \dots c_{\alpha_R}^+ \Phi_0 \quad /4/$$

где  $y, x, \nu, \alpha$  - выборки из базисов  $\pi, \pi^*$  и  $\sigma$  - соответственно,  $K+Q$  - число электронов, возбужденных на спинорбиталях  $\pi^*$ ,  $K$  - число электронов, возбужденных с валентных спин-орбиталей  $\pi$ ,  $Q$  - число электронов, возбужденных с остовых спин-орбиталей  $\sigma$ , а  $R$  - число электронов на спин орбиталях  $\sigma$  в наиболее существенной конфигурации.

Коэффициенты  $d$  могут быть выбраны так, чтобы нормировка имела вид:

$$\sum_{K, Q} f_{K+Q}^2 = 1$$

Это условие окончательно определяет волновой оператор

$$U = \sum_{K+Q} f_{K+Q} \sum_{y \alpha x \nu}^{(K+Q)} d(y \alpha x \nu) \prod_i^K a_y^- \prod_i^Q c_{x \nu}^- \prod_i^{K+Q} b_{x_i}^+ \prod_i^R c_{\alpha_i}^+ \quad /5/$$

Найдем теперь явное выражение для эффективного гамильтониана.

$$\begin{aligned} H^\theta &= \langle\langle U^+ H U \rangle\rangle = \langle\langle U^+ (H_1 + H_2) U \rangle\rangle = \langle\langle U^+ H_1 U \rangle\rangle + \langle\langle U^+ H_2 U \rangle\rangle = \\ &= H_1^\theta + H_2^\theta \end{aligned}$$

где  $H_1$  и  $H_2$  одиночественная и двухчастичная части точного гамильтониана.

$$H_1 = \sum_{ij} (ij) d_i^+ d_j^-$$

где индексы  $i$  и  $j$  пробегают все спин-орбитали  $\{\sigma, \pi, \pi^*\}$  а  $d_i^+(d_j^-)$  служит общим обозначением для операторов  $a_{ai}^+, b_{bi}^+, c_{ci}^+$  ( $a_{aj}, b_{bj}, c_{cj}$ )

Подставив выражение для  $U$  и  $U^+$ , для  $H_1^3$ , получим:

$$H_1^3 = \sum_{ij} (ij) \sum_{\substack{L+P \\ K+Q}} f_{L+P} f_{K+Q} \sum_{\substack{\text{but}s \\ \alpha\beta\gamma\delta}} d_{(\alpha\beta\gamma\delta)}^{(K,Q)} d_{(\alpha\beta\gamma\delta)}^{(L,P)}$$

$$\cdot \left\langle \left\langle \prod_j^R c_{\beta j}^+ \prod_j^L b_{tj}^- \prod_j^P c_{uj}^+ \prod_j^K a_{sj}^+ d_i^+ d_j^- \prod_i^K a_{yi}^- \prod_i^Q b_{xi}^+ \prod_i^R c_{vi}^- \prod_i^L c_{\alpha i}^+ \right\rangle \right\rangle \quad (6)$$

Аналогичное выражение может быть записано и для  $H_2^3$

$$H_2^3 = \sum_{\substack{L+P \\ K+Q}} f_{L+P} f_{K+Q} \sum_{\substack{\alpha\beta\gamma\delta \\ \text{but}s}} d_{(\alpha\beta\gamma\delta)}^{(K,Q)} d_{(\alpha\beta\gamma\delta)}^{(L,P)} \cdot \sum_{ijk\ell} (ijk\ell).$$

$$\left[ \left\langle \left\langle \prod_j^R c_{\beta j}^+ \prod_j^L b_{tj}^- \prod_j^P c_{uj}^+ \prod_j^K a_{sj}^+ d_i^+ d_k^+ d_\ell^- \prod_i^K a_{yi}^- \prod_i^Q c_{vi}^- \prod_i^R b_{xi}^+ \prod_i^L c_{\alpha i}^+ \right\rangle \right\rangle - \delta_{jk} \left\langle \left\langle \prod_j^R c_{\beta j}^+ \prod_j^L b_{tj}^- \prod_j^P c_{uj}^+ \prod_j^K a_{sj}^+ d_i^+ d_\ell^- \prod_i^K a_{yi}^- \prod_i^Q c_{vi}^- \prod_i^R b_{xi}^+ \prod_i^L c_{\alpha i}^+ \right\rangle \right\rangle \right] \quad (7)$$

Для упрощения дальнейшего рассмотрения примем приближение замороженного ядра остова. В нашем случае оно приводит к тому, что точная функция  $\Psi$  имеет заполненную ядерную оболочку и вклады от конфигураций с ненулевыми  $Q$  равны 0.

Такое предположение несколько упрощает полученные выражения:

$$H_1^3 = \sum_{ij} (ij) \sum_{KL} f_K f_L \sum_{\substack{\alpha\beta \\ ts}} d_{(\alpha\beta)}^{(K,L)} d_{(\alpha\beta)}^{(ts)}$$

$$\cdot \left\langle \left\langle \prod_j^L b_{tj}^- \prod_j^K a_{sj}^+ d_i^+ d_j^- \prod_i^K a_{yi}^- \prod_i^R b_{xi}^+ \right\rangle \right\rangle \quad (6')$$

$$H_2^3 = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} (ijkl) \sum_{k,l} f_k f_l \sum_{x,y} d(x,y) d(t,s) \left\langle \left\langle \prod_j^L b_{tj} \prod_j^K a_{sj}^+ d_i^+ d_k^+ d_j^+ d_l^+ \prod_i^K a_{xi} \prod_j^K b_{xi}^+ \right\rangle \right\rangle \\ - \delta_{jk} \left\langle \left\langle \prod_j^L b_{tj} \prod_j^K a_{sj}^+ d_i^+ d_k^+ \prod_i^K a_{xi} \prod_j^K b_{xi}^+ \right\rangle \right\rangle \quad (7')$$

К и  $L$  не являются независимыми индексами. Неиулевые вклады дают только те средние, в которых число операторов рождения  $a_i^+$  равно числу операторов уничтожения, а это, в свою очередь, связано с видом матричных элементов  $(ij)$  и  $(ijkl)$ .

Эффективный гамильтониан, как легко видеть, оказывается многочастичным.

Представим слагаемые эффективного гамильтониана в виде разложения по степеням  $K$ :

$$H_1^3 = \sum_K h_1^3(K)$$

$$H_2^3 = \sum_K h_2^3(K)$$

Операторы  $h_i^3(K)$  являются суммами нормальных произведений  $K$  операторов  $a_i^+$  и  $K$  операторов  $a_j$ . Коэффициенты при этих нормальных произведениях, в свою очередь, зависят от коэффициентов разложения оператора  $U$  и параметров  $(ij)$  и  $(ijkl)$  точного гамильтониана  $H$ .

Для того, чтобы подробнее рассмотреть связь  $K$  и  $L$  и получить явное выражение для эффективного гамильтониана рассмотрим отдельно  $H_1^3$  и  $H_2^3$ . Из формулы /6'/ непосредственно видно, что либо  $K$  и  $L$  равны, либо отличаются на единицу.

Выпишем явно слагаемое, отвечающее  $K$ -частичному взаимодействию в  $H_1^3 - h_1^3(K)$

$$h_1^3(K) = f_{K-1}^2 \sum_{x,y}^{xs} d(x,s) d(x,y) \sum_{a_i a_j}^{K-1} (a_i a_j) \prod_j^{K-1} a_{sj}^+ a_{ai}^+ a_{aj} \prod_i^K a_{xi} +$$

$$+ f_K f_{K-1} \sum_{x,y}^{xy} d(x,y) d((x,y)s) \sum_{a_i}^{K-1} (a_i b_j) \prod_i^{K-1} a_{yi}^+ a_{ai}^+ \prod_j^K a_{sj} +$$

$$\begin{aligned}
 & f_k f_{k-1} \sum_{\substack{x \\ syb_i}} d^{k-1}(\tilde{x}y) d^k((\tilde{x}b_i)s) \sum_{a_j} (b_i a_j) \prod_{j=1}^k a_{sj}^+ a_{ji} \prod_{i=1}^{k-1} a_{yi} + \\
 & + f_k^2 \left[ \sum_{\substack{x \\ sy}} \left\{ \sum_{b_i b_j} d^k((\tilde{x}b_i)s) d^k((\tilde{x}b_j)y) (b_i b_j) \prod_{j=1}^k a_{sj}^+ \prod_{i=1}^{k-1} a_{yi} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \sum_{c_i} d^k((\tilde{x}c_i)s) d^k((\tilde{x}c_i)y) (c_i c_i) \prod_{j=1}^k a_{sj}^+ \prod_{i=1}^{k-1} a_{yi} \right\} \right] \quad (8)
 \end{aligned}$$

Коэффициенты  $d^k(xy)$  удовлетворяют условиям:

$$d^0(x, y) = 0 \quad \text{если } x, y \text{ непусты, и } d^0(\emptyset, \emptyset) = 1$$

Аналогичное выражение может быть получено и для  $h_2^2(k)$ :

$$\begin{aligned}
 h_2^2(k) &= f_{k-2}^2 \sum_{\substack{x \\ ys}} d^{k-2}(xy) d^{k-2}(xs) \sum_{\substack{a_i a_j a_k \\ ae}} (a_i a_j a_k a_e) \prod_{j=1}^{k-2} a_{sj}^+ a_{ai}^+ a_{ak}^+ a_{aj}^+ a_{ae}^+ a_{ay}^+ \\
 & + f_{k-2} f_{k-1} \sum_{\substack{x \\ ys \\ b_e}} d^{k-2}(xs) d^{k-1}((x b_e)y) \cdot 2 \sum_{\substack{a_i a_j a_k \\ a_e}} (a_i a_j a_k b_e) \prod_{j=1}^{k-2} a_{sj}^+ a_{ai}^+ a_{ak}^+ a_{aj}^+ \prod_{i=1}^{k-1} a_{yi} + \\
 & + f_{k-2} f_{k-1} \sum_{\substack{x \\ ys \\ b_e}} d^{k-2}(xs) d^{k-1}((x b_e)y) \cdot 2 \sum_{\substack{a_i a_j \\ a_e}} (a_i a_j b_e a_e) \prod_{j=1}^{k-1} a_{sj}^+ a_{ai}^+ a_{aj}^+ a_{ae}^+ \prod_{i=1}^{k-2} a_{si} \\
 & - f_{k-1}^2 \sum_{\substack{x \\ ys \\ b_e b_e}} d^{k-1}(xy) d^{k-1}(xs) \sum_{\substack{a_i a_k \\ ae}} (a_i a_k a_k a_e) \prod_{j=1}^{k-1} a_{sj}^+ a_{ai}^+ a_{ak}^+ \prod_{i=1}^{k-1} a_{yi} + \\
 & + f_{k-1}^2 \sum_{\substack{x \\ ys \\ b_e b_e}} \left\{ d^{k-1}((x b_e)s) d^{k-1}((x b_e)y) \sum_{a_i a_j} (a_i a_j b_e b_e) \prod_{j=1}^{k-1} a_{sj}^+ a_{ai}^+ a_{aj}^+ \prod_{i=1}^{k-1} a_{yi} - \right. \\
 & \left. - (a_i b_e b_e a_j) \prod_{i=1}^{k-1} a_{sj}^+ a_{ai}^+ a_{aj}^+ \prod_{i=1}^{k-1} a_{yi} \right\} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + f_{k-1}^2 \sum_{\substack{xys \\ \text{ct}}} d((x_{\alpha})_s) d((x_{\alpha})_y) \sum_{a_i a_j} (a_i a_j c_{\alpha} c_{\alpha}) \prod_{j=1}^{k-1} \bar{\alpha}_{sj}^+ \alpha_i^+ a_j \prod_{i=1}^{k-1} \bar{\alpha}_{yi} + \\
 & + f_k f_{k-1} \sum_{\substack{sy \\ x b_j b_k b_e}} d((x_s)_y) d((x b_j)_y) \sum_{a_i} (a_i b_j b_k b_e) \prod_{j=1}^{k-1} \bar{\alpha}_{sj}^+ \alpha_i^+ \prod_{i=1}^{k-1} \bar{\alpha}_{yi} + \\
 & + f_k f_{k-1} \sum_{\substack{sy \\ b_j b_k b_e}} d((x_s)_y) d((x b_j)_y) \sum_{a_i} (b_j a_i b_k b_e) \prod_{j=1}^{k-1} \bar{\alpha}_{yi}^+ \alpha_i^+ \prod_{i=1}^{k-1} \bar{\alpha}_{gi} + \\
 & + f_k f_{k-2} \sum_{\substack{sy \\ b_j b_k}} d((x_s)_y) d((x b_j b_k)_y) \sum_{a_i a_e} (a_i b_j a_k a_e) \prod_{j=1}^{k-2} \bar{\alpha}_{sj}^+ \alpha_i^+ a_k^+ a_e \prod_{i=1}^{k-1} \bar{\alpha}_{yi} \\
 & + f_k f_{k-2} \sum_{\substack{x \\ sy}} d((x_s)_y) d((x b_j b_k)_y) \sum_{a_i a_e} (b_j a_i b_k a_e) \prod_{j=1}^{k-2} \bar{\alpha}_{yi}^+ \alpha_i^+ a_k^+ a_e \prod_{i=1}^{k-1} \bar{\alpha}_{si} \\
 & + f_k^2 \sum_{\substack{x \\ sy}} d((x_s)_y) d((x y)_y) \sum_{i j k e} (i j k e) \prod_{j=1}^{k-1} \bar{\alpha}_{sj}^+ \prod_{i=1}^{k-1} \bar{\alpha}_{yi} \quad (9)
 \end{aligned}$$

Мы получили явное выражение для эффективного многочастичного гамильтониана. К-частичный член  $h_1(k) = h_1^3(k) + h_2^3(k)$  представляет собой сумму слагаемых, пропорциональных  $f_k^2, f_{k-1}^2, f_{k-2}^2, f_k f_{k-1}, f_k f_{k-2}, f_{k-1} f_{k-2}$ .

В случае, когда имитирующая функция /дополненная до функции всех  $N$  электронов/ дает основной вклад в разложение точной функции  $\Psi$  веса  $f_k$  убывают с ростом  $K$ .

Основной вклад в гамильтониан дают члены, пропорциональные произведениям коэффициентов  $f_0, f_1, f_2$ . Это приводит к тому, что

классические одно- и двухчастичные члены в  $H^3$  оказываются доминирующими, а многочастичные взаимодействия будут лишь некоторой поправкой.

Отметим, что одно- и двухчастичные параметры эффективного гамильтониана, конечно же, не равны соответствующим параметрам точного гамильтониана. Они содержат вклады от перекрестных матричных элементов  $(\sigma_i \bar{\pi})$ ,  $(\pi \pi^*)$ , от матричных элементов типа  $(\pi^* \pi^*)$  и аналогичных двухэлектронных параметров.

Попытаемся теперь учесть, хотя бы частично, многоэлектронные взаимодействия. Для этого предположим, что многочастичные взаимодействия пропорциональны лишь произведениям чисел заполнения. При таких предположениях приближенный эффективный гамильтониан, полученный нами, примет вид:

$$H^3 = h^3(1) + h^3(2) + \sum_{ijk} E(ijk) n_i n_j n_k + \sum_{ijk\ell} E(ijk\ell) n_i n_j n_k n_\ell \quad (10)$$

члены  $h^3(1)$  и  $h^3(2)$  могут быть вычислены по формулам /8/-/9/, а  $E(ijk\dots)$  представляют собой корреляционные энергии, введенные в [2], и могут быть вычислены из формул /8/ и /9/ при  $S=y$

### Симметрия эффективного гамильтониана

Имитирующая функция  $\Phi_0$  и точная волновая функция  $\Psi$  должны обладать одинаковыми свойствами симметрии. В случае атомной задачи это приводит к тому, что если  $\Phi_0$  есть функция терма, то в разложение  $\Psi$  могут входить только те конфигурации, для которых значения  $L, L_z, S, S_z$  совпадают с такими значениями для  $\Phi_0$ . Правильные свойства симметрии обеспечиваются коэффициентами  $d^k(x,y)$ . Это приводит к тому, что эффективный гамильтониан  $H^3$  является полно-симметричным, так же как и точный гамильтониан  $H$ .

Тоже можно сказать и о приближенном эффективном гамильтониане /IO/. Его можно переписать в виде:

$$H^3 = \sum_{ij} (ij)^3 a_i^+ a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijk\epsilon} (ijk\epsilon) a_i^+ a_j^+ a_k^+ + \sum_{ijk} E(ijk) n_i n_j n_k \\ + \sum_{ijk\epsilon} E(ijk\epsilon) n_i n_j n_k + \dots \quad (11)$$

Эффективные параметры  $(ij)^3$  и  $(ijk\epsilon)^3$  и корреляционные энергии  $E(ijk), E(ijk\epsilon)$  являются полносимметричными.

Корреляционные энергии  $E(ijk\dots)$ , как видно из определения /см. также / 2 //, не зависят от проекций спина и углового момента. Это приводит к тому, что в базисе  $2s$  и  $2p$  функций существуют только 3 трехэлектронные корреляционные энергии и 3 четырехэлектронные корреляционные энергии:

$$E(ssp) \quad E(spp) \quad E(ppp)$$

$$E(sspp) \quad E(sppp) \quad E(pppp)$$

Обозначим эти энергии  $E(s_k p_\ell)$

Тогда выражение для слагаемого  $E(ssp)n_i n_j n_k$  примет вид:

$$E(ssp)n_xa n_ya n_zp (n_{xa} + n_{ya} + n_{za} + n_{xp} + n_{zp} + n_{yz})$$

Легко видеть, что для каждой конфигурации  $s^m p^n$  коэффициент при корреляционной энергии зависит только от чисел  $m$  и  $n$ , и не зависит от конкретного терма.

Для конфигурации  $s^m p^n$  корреляционная часть эффективного гамильтониана /II/ примет вид:

$$\sum_{k\epsilon} E(s_k p_\ell) A_{k\epsilon}^{mn} \quad \text{где } A_{k\epsilon}^{mn} = C_m^k C_n^\ell$$

при  $k \leq m, \ell \leq n$  в противном случае

$$A_{k\epsilon}^{mn} = 0$$

Мы видим, что и корреляционные энергии и одно- и двухчастичные параметры эффективного гамильтониана входят в явное выражение для эффективного гамильтониана в виде, зависящем не от конкретного

терма, а только от конфигурации. Это значит, что вся энергетическая зависимость  $H^3$  вошла в коэффициенты разложения волнового оператора  $V$ , который, конечно же зависит от того, какой терм представляет функция  $\Phi$ . Однако, мы предположим, следуя Фриду / 6 /, что энергетическая зависимость эффективного гамильтониана является слабой. Это приведет к тому, что для близких по энергии термов параметры эффективного гамильтониана / II / будут слабо отличаться друг от друга, и эффективный гамильтониан, введенный нами, с хорошей точностью описывает несколько термов, а не один, как это должно было бы быть.

Можно попытаться представить эффективный гамильтониан / II / в классической форме, т.е. только с одно- и двухчастичными членами:

$$H^* = \sum_{ij} (c_{ij})^* a_i^+ a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijk\ell} (c_{ijk\ell})^* a_i^+ a_j a_k^+ a_\ell \quad (12)$$

Это можно сделать, включив многоэлектронные взаимодействия  $\epsilon_{ijk\ell}$  в параметры эффективного гамильтониана  $(c_{ij})^*$  и  $(c_{ijk\ell})^*$

В случае атомной задачи эта процедура оказывается более или менее естественной. В атомном гамильтониане присутствуют также члены, которые пропорциональны произведениям чисел заполнения подуровней:  $m$  и  $n$ .

Например:  $\alpha_m m$ ,  $\alpha_n n$  - одноэлектронные,  $\gamma_{sp} m n$  - двухэлектронный.

Произведение чисел заполнения подуровней входят в коэффициент при корреляционной энергии. Поэтому можно распределить корреляционный вклад  $\epsilon_{ijk\ell}$  между одно- и двухэлектронными параметрами. Пусть индекс  $w$  пробегает одно и двухэлектронные параметры эффективного гамильтониана (12), и пусть  $C_{k\ell}^{w\omega}$  есть коэффициент, с которым корреляционная энергия  $E(S_k P_\ell)$  входит в эффективный параметр  $\omega$ . Тогда для каждой конфигурации  $s^m p^n$  и

для каждой корреляционной энергии  $E(s_k \rho_e)$

имеем уравнение:

$$\sum_{\omega} C_{k\epsilon}^{\omega} q_{\omega} = A_{k\epsilon}^{m_n} \quad (13)$$

где  $q_{\omega}$  — произведение чисел заполнения  $m$  и  $n$  при эффективном параметре  $\omega$ . В этом случае для параметра эффективного гамильтонiana /I2/ имеем выражение:

$$\omega^* = \omega + \sum_{k\epsilon} C_{k\epsilon}^{\omega} E(s_k \rho_e) \quad (14)$$

Коэффициенты  $C_{k\epsilon}^{\omega}$  не могут быть определены из одного уравнения /I3/. Для того, чтобы вычислить их однозначно, необходимо рассмотреть несколько конфигураций  $s^m \rho^n$ . Соответствующие корреляционные энергии  $E(s_k \rho_e)$  для термов разных конфигураций будут, конечно же, отличаться сильнее, чем для одной конфигурации, но мы, тем не менее будем считать их близкими не только для разных конфигураций одного атома, но и для конфигураций ионов этого атома, если только они не очень сильно различаются по энергии. Это предположение приводит к понятию о среднем поле корреляционных сил. Физический смысл этого предположения состоит в том, что для группы термов /пусть даже, относящихся к разным конфигурациям/ все корреляционные поправки оказываются достаточно близкими, если энергии термов рассматриваемой группы отличаются не слишком сильно.

Расчет, проведенный в /1/, показал, что для группы термов, лежащих в интервале энергий  $\sim 30 \text{ eV}$ , энергии уровней, рассчитанных с эффективным гамильтонианом  $H^*$  в классической форме, с учетом корреляционных вкладов высших порядков по формуле /I4/, отклонение от экспериментальных значений составляет  $\sim 0,5 \text{ eV}$ .

Таким образом, мы видим, что при некоторых допущениях о характере энергетической зависимости эффективного гамильтониана, он может быть приведен к классическому виду: к сумме одно- и двух-

электронной частей, с эффективными параметрами, учитывающими многочастичные корреляции.

Наша задача состояла в том, чтобы по спектральным данным определять эффективные параметры для ридберговых состояний кислорода, в базисе АО  $2s, 2p, 3s \text{ и } 3p$

↑  
↓

Построение волновых функций для ридберговских состояний атома О и иона  $O^+$  и получение выражения энергии терма через эффективные параметры

Для того, чтобы выполнить программу, намеченную в предыдущем разделе, т.е. чтобы определить параметры эффективного гамильтониана  $H^*$  в выбранном подпространстве состояний необходимо построить матрицу этого оператора в этом подпространстве. В связи с этим возникает задача построения многоэлектронных функций заданной симметрии в базисе. Существует много различных способов построения многоэлектронных функций, имеющих определенные значения  $L, L_z, S, S_z$ . Мы воспользовались приобретающим все более широкое распространение формализмом унитарной группы /8-11/. Этот способ имеет то преимущество, что сразу позволяет строить функции с определенным полным спином. Кроме того, построение матрицы оператора  $H^*$  было удобно проводить в базисе таблиц Юнга.

### Построение многоэлектронных функций

Рассмотрим пространство  $N$ -электронных функций, построенных в базисе  $n$ -одноэлектронных спин-орбиталей. В пространстве  $N$  электронных функций определено действие группы унитарных преобразований одноэлектронных спин-орбиталей  $U(n)$ . Эта группа не является группой симметрии для нашей задачи, однако, мы будем классифицировать многоэлектронные функции по их свойствам симметрии относительно группы  $U(n)$ .

По теореме Вейля каждое неприводимое представление группы  $U(n)$  осуществляется тензорами, которые должны обладать определенными свойствами перестановочной симметрии. Этим свойством многоэлектронные функции выделяются однозначно: они должны быть антисимметричны по отношению к перестановкам всех частиц. Таким образом  $N$ -электронная функция преобразуется так же как и схема Юнга, состоящая из одного столбца: т.е. антисимметрична. Если гамильтониан не зависит от спиновых переменных, то все свойства системы однозначно характеризуются пространственной частью волновой функции. В этом случае можно строить симметрийную классификацию многоэлектронных функций /точнее говоря, пространственных многоэлектронных функций/ исходя из группы  $U(n)$  — группы унитарных преобразований пространственных орбиталей /и в этом случае  $n$ -размерность базиса пространственных орбиталей/.

Установим теперь тип представлений группы  $U(n)$ , реализуемый пространственными многоэлектронными функциями. Для этого обратимся снова к полной многоэлектронной функции. Полная многоэлектронная функция  $\Phi(z_1\sigma_1 \dots z_n\sigma_n)$  антисимметрична относительно перестановок координат электронов. В случае, когда зависимость гамильтониана от спиновых координат отсутствует, мы можем представить

$$\Phi(z_1\sigma_1 \dots z_n\sigma_n) = \Psi(z_1 \dots z_n) \chi(\sigma_1 \dots \sigma_n)$$

Это соотношение позволяет определить свойства симметрии пространственной функции  $\Psi(z_1 \dots z_n)$  при перестановках координат. Поскольку функция  $\Phi$  — антисимметрична, то свойства симметрии функций  $\Psi$  и  $\chi$  должны быть дуальными: если функция  $\Psi$  симметрична при перестановке  $i$ - $j$ -той координат, то  $\chi$  должна быть антисимметрична, и наоборот. Поскольку расположение функций по столбцам таблицы Юнга соответствует антисимметризации, а по строкам — симметризации,

то строкам одной схемы соответствуют столбцы другой. Эти схемы являются отражениями друг друга относительно диагонали. Поскольку функция  $\chi$  осуществляет тензорное представление спиновой группы  $SU(2)$ , то ее таблица не может содержать более 2-х строк. Так как вообще, число строк в таблице не может превышать размерность пространства одноэлектронных функций. /Из-за антисимметризации по столбцам. Если строк больше чем функций, то некоторые функции должны встретиться в столбце более одного раза, а такие многоэлектронные функции равны 0/. Поэтому таблица, соответствующая функции  $\psi$ , содержит только 2 столбца. Спин полной функции равен половине длины одностолбцовой части схемы Юнга, и, таким образом, функции, заданные в виде схем Юнга - собственные функции оператора  $S^2$ . Однако, каждая схема Юнга задает не отдельное состояние, а целый набор состояний, преобразующихся по определенному представлению группы  $U(n)$ . Для того, чтобы полностью охарактеризовать отдельную функцию, нужно заполнить схему Юнга числами от 1 до  $n$ , так чтобы они не убывали по строкам и строго возрастали по столбцам. Такой объект называется таблицей Юнга и представляет многоэлектронную функцию, построенную из одноэлектронных функций, занумерованных от 1 до  $n$ . Каждая одноэлектронная функция входит в таблицу не более 2-х раз. Если теперь выбросить из таблицы Юнга клетки, содержащие число  $n$ , то мы опять получим таблицу Юнга. Схема Юнга, к которой принадлежит эта таблица, уже описывает некоторое представление группы  $U(n-1)$ . Продолжая эту процедуру, мы охарактеризуем данное состояние неприводимыми представлениями цепочки подгрупп  $U(n) \supset U(n-1) \supset \dots \supset U(1)$

Каждое неприводимое представление любой из подгрупп определено схемой Юнга, поэтому для описания состояния нужно указать, какие схемы Юнга задают представление для каждой из подгрупп цепочки.

$n$

Одним из способов построения всех состояний с данным  $S$  являются таблицы Гельфанд-Цетлина. Таблица Гельфанд-Цетлина - это треугольная таблица, первая строка которой дает описание схемы Юнга, задающей представление группы  $U(n)$ . Она содержит  $n$  неотрицательных целых чисел  $m_{11}, \dots, m_{1n}$ , каждое из которых равно длине строки в схеме Юнга.

При этом  $m_{11} > m_{12} > \dots > m_{1n}$

Вторая строка содержит  $n-1$  число  $m_{21}, \dots, m_{2,n-1}$ , каждое из которых равно длине строки подтаблицы Юнга, полученной из исходной выбрасыванием клеток, занятых наибольшим числом. Их обычно располагают так:

$$\begin{matrix} m_{11} & m_{12} & \dots & m_{1n} \\ & m_{21} & & m_{2,n-1} \end{matrix}$$

Целиком таблица Гельфанд-Цетлина имеет вид:

$$\begin{matrix} m_{11} & m_{12} & \dots & m_{1n} \\ & m_{21} & & m_{2,n-1} \\ & & & m_{3n-1} \\ & & & m_{3n} \end{matrix}$$

Сумма чисел  $\sum_{i=1}^n m_{1i} = N$

Так как каждая последующая схема Юнга должна помещаться в предыдущей, то числа  $m_{ij}$  подчинены условиям.

$$m_{i-1,j} < m_{ij} < m_{i-1,j+1} \quad (2)$$

Теорема о разложении /Гельфанд-Райкова/ дает возможность воспользоваться таблицами Гельфанд-Цетлина для построения всех возможных состояний, преобразующихся по неприводимому представлению группы  $U(n)$ , заданному строкой  $m_{11}, \dots, m_{1n}$ . Каждое из неприводимых представлений подгруппы, схема которого помещается в схему исходного неприводимого представления, входит в разложение этого представления

по подгруппе только один раз. Поэтому для получения всех состояний нужно выписать все таблицы Гельфанд-Цетлина с первой строкой  $m_1 = \dots = m_n$  и, удовлетворяющие условиям /2/. Каждая из таких таблиц задает таблицу Юнга и тем самым многоэлектронную функцию. В случае многоэлектронных систем таблицы Гельфанд-Цетлина имеют дополнительные особенности:

$\forall i, j \quad m_{ij} \leq 2$ , Спин состояния равен половине числа единиц в первой строке.

Рассмотрим в качестве примера построение трехэлектронных функций в базисе р-функций для системы 3-х электронов. То есть рассмотрим представления 3-й степени группы  $U(3)$ . Введем таблицы Гельфанд-Цетлина /ТГЦ/. Как уже было сказано, количество элементов в первой строке ТГЦ равно размерности пространства, а сумма чисел, находящихся в первой строке, равна числу электронов, таким образом имеем 2 представления группы  $U(3)$ : II и III. По уже упоминавшимся правилам им соответствуют схемы Юнга  и .

Вычислим размерности этих представлений:

$$\frac{3 \cdot 4}{3 \cdot 1} = \frac{3 \cdot 4 \cdot 2}{3 \cdot 1 \cdot 1} = 8 \quad \text{и} \quad \begin{matrix} 3 \\ 2 \\ 1 \\ 3 \\ 2 \\ 1 \end{matrix} = 1$$

Проведем теперь редукцию фермионных представлений группы по непр. представлениям цепочки  $U(3) \supset U(2) \supset U(1)$

Для представления III эта редукция тривиальна, т.к. ТГЦ для этой строки единственна:

III  
II  
I

Обозначим р функции  $M = -I, +I$

$M = 0 \quad 2$

$M = I \quad 3$

Тогда таблица Юнга, соответствующей найденной нами ТГЦ имеет вид

I  
2  
3

Легко видеть, что для этой функции проекция момента равна 0, и, поскольку она единственна в состоянии с данным спином, то эта функция представляет состояние  $4S$ .

Редукция представления  $2I0$  представляет уже нетривиальный пример:  
Выпишем старшую ТГЦ для строки  $2I0$ , т.е. таблицу, в которой все места занимают максимально возможные числа:  $2I0$

$2I$   
2

Теперь последовательно меняя нижние и последние числа, получим все возможные ТГЦ:

$2I0$							
$2I$	$2I$	$20$	$20$	$20$	$II$	$I0$	$I0$
2	I	2	I	0	I	I	0

им соответствуют таблицы Юнга

$II$	$I2$	$II$	$I2$	$22$	$I3$	$I3$	$23$
2	2	3	3	3	2	3	3
-2	-I	-I	0	+I	0	I	2
							M

Легко видеть, что  $P$  электрона на 3-х  $P$ -орбиталях могут дать только состояния с квантовым числом полного момента не большим чем 2, поэтому состояние  $\begin{pmatrix} 23 \\ 3 \end{pmatrix} = 1^2D, 2>$

Пространство функций с определенным спином есть инвариантное пространство для группы  $U(n)$ . Поэтому все операторы, для которых оно является инвариантным пространством, могут быть выражены

через генераторы действия группы  $U(n)$  в этом пространстве.

Генератор  $E_{ij}$  — есть оператор, уничтожающий частицу в состоянии  $j$  и порождающий в состоянии  $i$ .

Генераторы могут быть выражены через обычные операторы рождения и уничтожения:

$$E_{ij} = \sum_{\sigma} a_{i\sigma}^* a_{j\sigma}.$$

Для них можно получить коммутационные соотношения:

$$[E_{ij}, E_{ke}] = \delta_{jk} E_{ie} - \delta_{ik} E_{ej},$$

а из последнего — рекуррентную формулу для генераторов:

$$E_{i, i+k} = [E_{i, i+k-1}, E_{i+k-1, i+k}],$$

сводящую задачу вычисления генераторов к вычислению элементарных генераторов  $E_{i, i+1}$ .

Для генераторов также справедливо соотношение

$$(E_{ij})^T = E_{ji}.$$

Диагональные генераторы  $E_{ii}$ , как легко видеть, являются просто операторами чисел заполнения.

Подставляя выражение для генератора в обычную формулу для гамильтониана, получим представление гамильтониана через генераторы группы  $U(n)$

$$H = \sum_{ij} (c_{ij}) E_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijk\ell} (c_{ijk\ell}) (E_{ij} E_{k\ell} - \delta_{jk} E_{i\ell})$$

В качестве примера рассмотрим построение матрицы оператора  $H$  для системы из 3-х р-электронов.

Вычислим сначала действия группы  $U(3)$  в пространстве состояний  $SIO$ .

Для этого зададим упорядочение состояний, как лексикографическое упорядочение соответствующих таблиц Юнга:

II	II	I2	I2	I3	I3	22	23
2	3	2	3	2	3	3	3

На первом этапе нам необходимо вычислить три диагональных генератора  $E_{11}, E_{22}, E_{33}$  и 2 элементарных повышающих генератора

$$E_{12} \text{ и } E_{23}$$

Остальные будут определены из соотношений:

$$E_{ij} = [E_{12}, E_{23}] - (E_{ij})^T = E_{ji}$$

Диагональные генераторы вычисляются очень просто:

$$E_{11} = \begin{matrix} 2 & & & & & & & \\ & I & & & & 0 & & \\ & & 0 & & & & I & \\ & & & 2 & & & & 0 \\ & & & & I & & & \\ & & & & & I & & I \\ & & & & & & I & \\ & & & & & & & 2 \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & I \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & 2 \end{matrix}$$

$$E_{22} = \begin{matrix} 2 & & & & & & & \\ & I & & & & & & \\ & & I & & & & & \\ & & & I & & & & \\ & & & & I & & & \\ & & & & & I & & \\ & & & & & & I & \\ & & & & & & & 2 \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & I \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & 2 \end{matrix}$$

$$E_{33} = \begin{matrix} 2 & & & & & & & \\ & I & & & & & & \\ & & I & & & & & \\ & & & I & & & & \\ & & & & I & & & \\ & & & & & I & & \\ & & & & & & I & \\ & & & & & & & 2 \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & I \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & 2 \end{matrix}$$

собственное значение генератора  $E_{ii}$  равно числу вхождений  $\epsilon$ -того состояния в таблицу Юнга.

В качестве примера оператора, выражающегося через диагональные генераторы приведем оператор  $L_2 = -1 \cdot E_{11} + E_{33}$

$$\begin{matrix} -2 & & & & & & & \\ -I & & & & & & & \\ -I & & & & & & & \\ 0 & & & & & & & \\ 0 & & & & & & & \\ I & & & & & & & \\ I & & & & & & & \\ 2 & & & & & & & \end{matrix}$$

Вычисление повышающих элементарных генераторов требует уже некоторого труда.

Приведем здесь для удобства формулы для вычисления матричных элементов генератора  $E_{i,i+1}$  между 2-мя таблицами Юнга.

$\langle T | E_{i,i+1} | T' \rangle$  отличен от нуля, если таблицы  $T$  и  $T'$  отличаются 1 клеткой и  $T$  содержит состояние  $i$  в той клетке, где таблица  $T'$  содержит состояние  $i+1$ , и других отличий  $T$  и  $T'$  не имеют.

Таким образом, мы видим, что матрица  $E_{i,i+1}$  имеет верхнетреугольную форму. Значение матричного элемента зависит также от того, сколько всего состояний  $i$  и  $i+1$  вместе входит в каждую из таблиц  $T$  и  $T'$ . Если каждое из состояний входит по одному разу, то из-за условий нормировки соответственно матричный элемент равен 1:

$$\left\langle \begin{array}{|c|} \hline i \\ \hline \end{array} \middle| E_{i,i+1} \middle| \begin{array}{|c|} \hline i+1 \\ \hline \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{|c|} \hline i \\ \hline \end{array} \middle| E_{i,i+1} \middle| \begin{array}{|c|} \hline i \\ \hline i+1 \\ \hline \end{array} \right\rangle = 1.$$

Если суммарное количество вхождений состояний  $i$  и  $i+1$  в таблицы Юнга равно 3, то матричный элемент тоже будет равен 1

$$\left\langle \begin{array}{|c|} \hline i \\ \hline i \\ \hline i+1 \\ \hline \end{array} \middle| E_{i,i+1} \middle| \begin{array}{|c|} \hline i+1 \\ \hline i \\ \hline \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{|c|} \hline i \\ \hline i \\ \hline i+1 \\ \hline \end{array} \middle| E_{i,i+1} \middle| \begin{array}{|c|} \hline i \\ \hline i+1 \\ \hline i+1 \\ \hline \end{array} \right\rangle = 1$$

Наиболее сложный случай возникает тогда, когда число вхождений состояний  $i$  и  $i+1$  равно  $2m$ . В этом случае матричные элементы зависят от *city-block distance* между клетками в таблице Юнга

$$\left\langle \begin{array}{|c|c|} \hline i & i \\ \hline \vdots & \vdots \\ \hline i & i \\ \hline \end{array} \middle| E_{i,i+1} \middle| \begin{array}{|c|c|} \hline i+1 & i+1 \\ \hline \vdots & \vdots \\ \hline i & i \\ \hline \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{|c|c|} \hline i+1 & i+1 \\ \hline \vdots & \vdots \\ \hline i & i \\ \hline \end{array} \middle| E_{i,i+1} \middle| \begin{array}{|c|c|} \hline i & i \\ \hline \vdots & \vdots \\ \hline i+1 & i+1 \\ \hline \end{array} \right\rangle = \sqrt{\frac{D+1}{D}}$$



$$\left\langle \begin{array}{|c|c|} \hline \text{[i]} & | E_{i,i+1} | \\ \hline \text{i+1} & \end{array} \right| \left| \begin{array}{|c|c|} \hline \text{i+1} & \\ \hline \text{i+1} & \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{|c|c|} \hline \text{i} & | E_{i,i+1} | \\ \hline \text{i} & \end{array} \right| \left| \begin{array}{|c|c|} \hline \text{i} & \\ \hline \text{i+1} & \end{array} \right\rangle = \sqrt{\frac{D-1}{D}}$$

На наших рисунках  $D = 4$

В том случае, когда  $D = 1$  матричный элемент всегда равен 2.

Для 2-х столбцовых таблиц Юнга можно получить аналитические формулы, выражающие  $D$  через различные параметры, связанные с таблицей Юнга. А именно,

$$D(i,j) = |NS(i) - NV(j)| + |NV(i) - NV(j)|$$

где  $NS$  и  $NV$  — номера столбца и строки, где находятся клетки  $i$  и  $j$

В нашем случае двухстолбцовых таблиц Юнга для обмениваемых состояний  $|NV(i) - NV(j)| = 1$ ,  $D(i,j) = |NS(i) - NS(j)| + 1$

Воспользовавшись приведенными формулами легко получим генераторы

$E_{12}$  и  $E_{23}$

$$\left( \begin{array}{ccccccccc} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) = E_{12}$$

$$\left( \begin{array}{ccccccccc} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) = E_{23}$$

Выпишем теперь явное выражение для операторов  $L_- = \sqrt{2}(E_{12} - E_{23})$  и

$$L_+ = (L_-)^T = \sqrt{2}(E_{21} + E_{32})$$

$$L_- = \left( \begin{array}{ccccccccc} 0 & \sqrt{2} & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) ?$$

$$L_+ = \left( \begin{array}{ccccccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & \sqrt{2} & 0 & 0 \end{array} \right) ?$$

Теперь действуя этими операторами ( $L_+$ ) на состояние с наивысшим  $M = 2$ , т.е. на  $|D_2, 2\rangle$  мы получим все  ${}^2D$ -состояния:

$$|D_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \begin{array}{c} 2 \\ 2 \\ 3 \end{array} + \begin{array}{c} 1 \\ 3 \\ 3 \end{array} \right)$$

$$|D_0\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \begin{array}{c} 1 \\ 3 \\ 2 \end{array} + \frac{1}{2} \cdot \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array}$$

$$|D_{-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 3 \end{array} + \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 2 \end{array} \right)$$

$$|D_{-2}\rangle = \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 2 \end{array}$$

Состояния, имеющие те же проекции момента, но ортогональные к состояниям  $D$ , образуют, очевидно, набор из трех  ${}^2P$  состояний:

$$|P, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \begin{array}{c} 1 \\ 3 \\ 3 \end{array} - \begin{array}{c} 2 \\ 2 \\ 3 \end{array} \right)$$

$$|P, 0\rangle = \frac{1}{2} \begin{array}{c} 1 \\ 3 \\ 2 \end{array} - \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array}$$

$$|P, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 3 \end{array} - \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 2 \end{array} \right)$$

Этот же результат можно было получить диагонализацией матрицы оператора  $L^2 = L_z^2 + \frac{1}{2}(L_+L_- + L_-L_+) =$

$$= \begin{pmatrix} 6 & & & & \\ 4 & 2 & & & \\ 2 & 4 & & & \\ & 3 & \sqrt{3} & & \\ & \sqrt{3} & 5 & & \\ & & 4 & 2 & \\ & & & 2 & 4 \\ & & & & 6 \end{pmatrix}$$

Рассмотрим теперь гамильтониан системы из 3-х электронов на 3-х орбиталах.

Согласно общему выражению для гамильтониана

$$H = \sum_{ij}^3 (c_{ij}) E_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijk\epsilon} (c_{ijk\epsilon}) (E_{ij} E_{k\epsilon} - \delta_{jk} E_{i\epsilon})$$

одночастичный матричный элемент один, а именно  $\alpha_p = (111) = (212)$   
 $= (313) = (x1x) = (y1y) = (z1z)$  а число 2-х частичных - 2 :  
 $(xx1xx), (xx1yy)$  Найдем явное выражение для одночастичной части:

$$h = \alpha_p \begin{bmatrix} 3 & & & & & \\ & 3 & & & & \\ & & 3 & & & \\ & & & 3 & & \\ & & & & 3 & \\ & & & & & 3 \\ & & & & & & 3 \\ & & & & & & & 3 \end{bmatrix}$$

Вычисление матрицы двухчастичного взаимодействия уже достаточно трудоемкий процесс, который и был автоматизирован в нашей программе. В качестве примера вычислим матрицу для элемента  $(22122)$  Эта матрица равна  $E_{22}E_{22} - E_{22}$

$$\begin{bmatrix} 0 & & & & & \\ & 0 & & & & \\ & & 2 & & & \\ & & & 0 & & \\ & & & & 0 & \\ & & & & & 2 \\ & & & & & & 0 \end{bmatrix}$$

Целиком матрица  $H$  имеет вид:

$$\alpha_p \begin{bmatrix} 3 & & & & & \\ & 3 & & & & \\ & & 3 & & & \\ & & & 3 & & \\ & & & & 3 & \\ & & & & & 3 \end{bmatrix} + \frac{1}{2}(xx1xx) \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & & & \\ 1 & 1 & & & & \\ & & y_2 - \sqrt{3}y_1 & & & \\ & & -\sqrt{3}y_1 & 3/2 & & \\ & & & & 1 & \\ & & & & & 1 \end{bmatrix} + \frac{1}{2}(xx1yy) \begin{bmatrix} 6 & 5 & -1 & & & \\ -1 & 5 & & & & \\ & & \frac{11}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & & \\ & & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{9}{2} & & \\ & & & & 5 & \\ & & & & -1 & 5 \end{bmatrix}$$

В представлении таблиц Юнга были построены функции однократно возбужденных термов атома О и иона  $O^+$ , -

Наибольшие трудности представляет вычисление двухчастичных операторов электрон-электронного взаимодействия.

Для оператора электронного отталкивания в / 9 / было получено явное выражение:

$$V = \sum_{\substack{ll_1l_2l_3l_4 \\ n_1n_2n_3n_4}} B^k \left( \begin{smallmatrix} n_1 & n_2 & n_3 & n_4 \\ l_1 & l_2 & l_3 & l_4 \end{smallmatrix} \right) \cdot F^k \left( \begin{smallmatrix} n_1 & n_2 & n_3 & n_4 \\ l_1 & l_2 & l_3 & l_4 \end{smallmatrix} \right) \quad (15)$$

где  $B^k$  — модифицированный параметр Слэтера-Кондона

$$B^k \left( \begin{smallmatrix} n_1 & n_2 & n_3 & n_4 \\ l_1 & l_2 & l_3 & l_4 \end{smallmatrix} \right) = \frac{[(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)(2l_4+1)]^k}{2k+1} \left( \begin{smallmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right) \left( \begin{smallmatrix} l_3 & k & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right) R \left( \begin{smallmatrix} l_1 & l_2 & l_3 & l_4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right)$$

параметр Слэтера-Кондона; а  $F^k \left( \begin{smallmatrix} n_1 & n_2 & n_3 & n_4 \\ l_1 & l_2 & l_3 & l_4 \end{smallmatrix} \right)$  — матрица, являющаяся линейной комбинацией матриц  $E_{ij}, E_{kk}, \delta_{jk} E_{ik}$

$$F^k \left( \begin{smallmatrix} n_1 & n_2 & n_3 & n_4 \\ l_1 & l_2 & l_3 & l_4 \end{smallmatrix} \right) = \sum_{m_1, m_2}^q (-1)^{q+l_1+l_2-(m_1+m_2)} \left( \begin{smallmatrix} l_1 & k & l_2 \\ q-m_1 & q & m_1 \end{smallmatrix} \right) \left( \begin{smallmatrix} l_3 & k & l_4 \\ -(q+m_2) & q & m_2 \end{smallmatrix} \right) (2k+1)$$

$$\cdot \left( E_{\substack{n_1 \\ l_1 \\ m_1-q}} E_{\substack{n_2 \\ l_2 \\ m_2+q}} - \delta_{n_2 n_3} \delta_{l_2 l_3} \delta_{m_1 q+m_2} E_{\substack{n_1 \\ l_1 \\ m_1-q \\ m_2}} \right) \quad (16)$$

В нашем случае  $B^k$  являются эффективными параметрами, имеющими ту же симметрию, что и соответствующие интегралы, которые являются коэффициентами в эффективном гамильтониане /12/.

Нами была создана программа, вычисляющая матрицы  $F^k \left( \begin{smallmatrix} n_1 & n_2 & n_3 & n_4 \\ l_1 & l_2 & l_3 & l_4 \end{smallmatrix} \right)$ . Диагональные элементы термов являются коэффи-

циентами в разложении энергии по независимым параметрам  $B^k$ . Мы не учитываем взаимодействие между термами одинаковой симметрии и мультиплетности; это предположение опирается на результат расчета /1/, где было показано, что учет взаимодействия таких термов приводит к системе параметров, которая лучше описывает экспериментальные значения энергии термов, но, принципиально, картина не меняется.

Выражения для функций термов в представлении таблиц Юнга и экспериментальные значения энергий термов /12/ приведены в таблице I. Для одноэлектронных орбиталей  $|n, \ell, m\rangle$  приняты следующие обозначения:

$$|2, 0, 0\rangle - |1\rangle, |2, 1, -1\rangle - |2\rangle \dots |3, 0, 0\rangle - |5\rangle, \text{ и т.д.}$$

В таблице 2 приведены выражения для энергий термов через независимые параметры. Независимые параметры, содержащие  $S$ -функции, как легко убедиться, равны соответствующим модифицированным параметрам Слэттера-Кондона  $B^k$ .

Для параметров  $(\bar{\zeta}\bar{\zeta}\bar{\zeta}\bar{\zeta})$  и  $(\bar{\zeta}\bar{\zeta}\bar{\zeta}\gamma\gamma)$  где  $\bar{\zeta}$  и  $\gamma$  являются общим обозначением для функций  $x, X$  и  $y, Y$ , соответственно, существуют простые соотношения, связывающие их с параметрами  $B^k$ :

$$B^0 = (\bar{\zeta}\bar{\zeta}\bar{\zeta}\bar{\zeta}) + (\bar{\zeta}\bar{\zeta}\bar{\zeta}\gamma\gamma)$$

$$B^2 = \frac{4}{5}(\bar{\zeta}\bar{\zeta}\bar{\zeta}\bar{\zeta}) - \frac{2}{5}(\bar{\zeta}\bar{\zeta}\bar{\zeta}\gamma\gamma)$$

В таблице 2 разложения приведены по независимым параметрам вида  $(ij\kappa\ell)$ , где  $i, j, \kappa, \ell$  - определенные пространственные функции. Это сделано для большей наглядности.

Из-за того, что в рассматриваемых нами термах  $2s$  оболочки всегда заполнены, энергии взаимодействия  $2s$  оболочки с  $3s$  и  $3p$  зависят только от числа заполнения  $3$ -оболочек. Поэтому параметры  $2s-3s$  и  $2s-3p$  взаимодействия не могут быть опреде-

лены по отдельности, но лишь в линейных комбинациях:

$$U(S) = \alpha_S + 2(ssISS) - (sSsS)$$

$$U(P) = \alpha_P + 2(ssIXX) - (sXsX)$$

Кроме того, некоторые независимые параметры /например:  $(sssS)$ /, вообще не вошли в разложение энергии. Эффективные параметры определялись из уравнений, приведенных в таблице 2, и значений энергии, приведенных в таблице I по методу наименьших квадратов. Расчеты велись по стандартной программе **LL SQ** пакета научных подпрограмм на ФОРТРАН'e. Результаты расчета приведены в таблице 3. Все расчеты проводились в НИФХИ им.Л.Я.Карпова, на машине ЕС-1033.

Таблица I.

Конфигурация ! Терм !  $M_L$  !  $E_{\text{экс.}} \text{eV}$ !

$s^2 p^3 (^4P) S$	$^5S$	0	9,21	II 2 3 4 5
	$^3S$	0	9,60	II 25 3 4
$s^2 p^3 (^4P) S$	$^3D$	2	12,64	II 34 4 5
	$^1D$	2	12,84	II 34 45
$s^2 p^3 (^4P) S$	$^3P$	I	14,27	$\begin{pmatrix} II & II \\ 24 & -33 \\ 4 & 4 \\ 5 & 5 \\ 5 & 5 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}$
	$^1P$	I	14,49	$\begin{pmatrix} II & II \\ 24 & -33 \\ 45 & 45 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}$
$s^2 p^3 (^4S) P$	$^5P$	0	10,83	II 2 3 4 7
	$^3P$	0	II,08	II 27 3 4
$s^2 p^3 (^3D) P$	$^3F$	3	14,21	II 34 4 8
	$^1F$	3	14,25	II 34 48
$s^2 p^3 (^1P) P$	$^3D$	2	15,91	$\begin{pmatrix} II & II \\ 24 & -33 \\ 4 & 4 \\ 8 & 8 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}$
	$^1D$	2	16,08	$\begin{pmatrix} II & II \\ 24 & -33 \\ 48 & 48 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}$

Таблица I.  
(продолжение)

Конфигурация ! Терм !  $M_L$  !  $E_{\text{к.э.}} \text{ eV}$  !

$s^2 p^2 ({}^3 P) S$	${}^4 P$	0	23,21	II 2 4 5
	${}^2 P$	0	23,63	II 25 4
$s^2 p^2 ({}^1 D) S$	${}^2 D$	2	25,88	II 44 5
$s^2 p^2 ({}^1 S) S$	${}^2 S$	0	28,35	$\left( \begin{smallmatrix} \text{II} \\ 33 \\ 5 \end{smallmatrix} - \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{smallmatrix} \text{II} \\ 24 \\ 5 \end{smallmatrix} \right)$
$s^2 p^2 ({}^3 P) P$	${}^4 D$	2	25,86	II 3 4 8
	${}^2 D$	2	26,45	II 38 4
$s^2 p^2 ({}^1 D) P$	${}^2 F$	3	28,60	II 44 8
$s^2 p^2 ({}^1 S) P$	${}^2 P$	I	31,29	$\sqrt{2} \begin{smallmatrix} \text{II} \\ 33 \\ 8 \end{smallmatrix} - \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{smallmatrix} \text{II} \\ 24 \\ 8 \end{smallmatrix}$

Таблица 2

Часть матрицы полной энергии термов,  
относящаяся к ридберговым АО

Конфигурация	Терм	$U(S)$	$(_{xx}SS)$	$(xS_xS)$	$U(P)$	$(_{xx}XX)$	$(_{xx}YY)$	$(_xX_xX)$	$(_xY_xY)$
$s^2 p^2(^3P)_S$	$^4P$	1	2	-2					
	$^2P$	1	2	1					
$s^2 p^2(^3D)_S$	$^2D$	1	2	-1					
$s^2 p^2(^1S)_S'$	$^2P$	1	2	-1					
$s^2 p^3(^4S)_S$	$^5D$	1	3	-3					
	$^3D$	1	3	1					
$s^2 p^3(^3D)_S$	$^3D$	1	3	-2					
	$^1D$	1	3	0					
$s^2 p^3(^2P)_S$	$^3P$	1	3	-2					
	$^1P$	1	3	0					
<hr/>									
$s^2 p^2(^3P)_P$	$^4D$				1	1	1	-1	-1
	$^2D$				1	1	1	0,5	0,5
$s^2 p^2(^3D)_P$	$^2F$				1	1	1	-0,5	-0,5
$s^2 p^2(^1S)_P$	$^2P$				1	2/3	4/3	-1/3	-2/3
$s^2 p^3(^4S)_P$	$^5P$				1	1	2	-1	-2
$s^2 p^3(^3D)_P$	$^3P$				1	1	2	1/3	2/3
	$^3F$				1	1,5	1,5	-1	-1
$s^2 p^3(^2P)_P$	$^3D$				1	1,5	1,5	0	0
	$^1D$				1	1,5	1,5	-1	-1
					1	1,5	1,5	0	0

Части энергетической матрицы, содержащие параметры с участием только  $2s$  и  $2p$  функций, одинаковые для каждого из термов  $s^2 p^2$  и  $s^2 p^3$  - конфигураций приведены в таблице 2а.

Таблица 2а

$s^2 p^2$	$3p$	$\alpha_s$	$\alpha_p$	$\alpha_s + \gamma_{ss}$	$\gamma_{sx}$	$(SxSx)$	$\gamma_{xy}$	$\gamma_{xx}$
	$'D$	1	2	1	4	-2	1,5	-0,5
	$'S$	1	2	1	4	-2	0,5	0,5
$s^2 p^3$	$4s$	1	3	1	6	-3	4,5	-1,5
	$2D$	1	3	1	6	-3	3	0
	$2P$	1	3	1	6	-3	2	1

Таблица 2б

Матрица полной энегрии для термов  
 $s 2s$  и  $2p$  -функциями

$s^2 p^3$	$4s$	$\alpha_s$	$\alpha_p$	$\alpha_s + \gamma_{ss}$	$\gamma_{sx}$	$(SxSx)$	$\gamma_{xy}$	$\gamma_{xx}$
	$2D$	1	3	1	6	-3	4,5	-1,5
	$2P$	1	3	1	6	-3	3	0
$s^2 p^4$	$3P$	1	4	1	8	-4	6,5	-0,5
	$'D$	1	4	1	8	-4	5,5	0,5
	$'S$	1	4	1	8	-4	4	2
$sp^5$	$3P$	1	5	0	5	-3	10	0
	$1P$	1	5	0	5	-1	10	0
$sp^4$	$2D$	1	4	0	4	-2	5,5	0,5
	$4P$	1	4	0	4	-3	6,5	-0,5
	$2P$	1	4	0	4	0	6,5	-0,5
	$2S$	1	4	0	4	-2	4	2

Таблица 3

Значения параметров эффективного  
гамильтониана [eV]

Параметр	I	II	б	ЭП-1 из [1]
$\alpha_s$	-100,18			-
$\alpha_p$	-85,88			-81,39
$\alpha_s + \gamma_{ss}$	-82,37			-85,37
$\gamma_{sx}$	15,27			15,20
$(sx sx)$	3,84			3,90
$\gamma_{xy}$	13,31			13,10
$\gamma_{xx}$	15,26			15,00
$U(S)$	-27,87	-54,17	1,18	
$(xx SS)$	6,70	16,73	0,17	
$(xSxS)$	0	0	0,02	
$U(P)$	-23,25	-49,34	1,19	
$(xx XX)$	6,01	15,68	0,65	
$(XX YY)$	5,47	15,60	0,41	
$(xXxX)$	0,12	0,32	1,20	
$(xYxY)$	0	-0,10	0,64	

Эффективные параметры I (ЭП-1) были определены из системы 30-уравнений: 17-уравнений на ридберговы термы, оставшиеся, относящиеся после исключения уравнений для высоколежащих состояний  $s^2p^2(^1S)P ^2P$ ,  $s^2p^2(^3P)P ^2F$  и  $s^2p^2(^3S)S ^2S$ , и 13 уравнений на чистые термы  $2s$  и  $2p$ -функций. Последние приведены в таблице 2б.

ЭП-П относятся только к ридберговым состояниям. Они найдены из уравнений, получающихся после подстановки значений ЭП, взятых из / 1 / в выражения для энергий термов  $s^2p^2(^{2S+1}A)$  и  $s^2p^3(^{2S+1}A)$ .

Таблица 4

Значения энергий термов атома О  
и иона O<sup>+</sup> [eV]

Терм	E <sub>эксп.</sub>	Выч с ЭП-1	E <sub>эксп.</sub>	Выч с ЭП-П
s <sup>2</sup> p <sup>5</sup> 2P	-1,47	-1,47		
s <sup>2</sup> p <sup>4</sup> 1D	1,97	1,95		
	'S	4,19	4,88	
s p <sup>5</sup> 3P	15,65	15,74		
	'P	23,50	23,42	
s <sup>2</sup> p <sup>3</sup> 4S	13,62	13,80		
	2D	16,95	16,73	
	2P	18,64	18,68	
s p <sup>4</sup> 2D	34,20	34,43		
	4P	28,50	28,64	
	2P	40,00	40,16	
Ридберговы термы				
s <sup>2</sup> p <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> P)S	4P	37,88	37,36	-21,39
	2P	36,93	37,22	-20,97
s <sup>2</sup> p <sup>2</sup> ( <sup>1</sup> D)S	2D	34,35	37,42	-20,18
s <sup>2</sup> p <sup>2</sup> ( <sup>1</sup> S)S	2S	39,60	39,24	-20,56
s <sup>2</sup> p <sup>3</sup> (4S)S	5S	9,21	9,34	-4,38
s <sup>2</sup> p <sup>3</sup> (4S)S	3S	9,60	9,60	-4,02
s <sup>2</sup> p <sup>3</sup> (2D)S	3D	12,64	12,33	-3,83
	'D	12,24	12,46	-3,63
s <sup>2</sup> p <sup>3</sup> (2P)S	5P	14,24	14,28	-4,40
	'P	14,49	14,41	-4,15
s <sup>2</sup> p <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> P)P	4D	39,88	39,91	-18,71
	2D	40,17	40,14	-18,15
s <sup>2</sup> p <sup>2</sup> ( <sup>1</sup> D)P	2F	42,32	41,92	-18,00
s <sup>2</sup> p <sup>2</sup> ( <sup>1</sup> S)P	2P	45,01	-	-17,62
s <sup>2</sup> p <sup>3</sup> (4S)P	5P	10,81	10,83	-2,79
	3P	11,08	11,08	-2,54
s <sup>2</sup> p <sup>3</sup> (2D)P	3F	14,21	14,06	-2,26
	'F	14,25	14,21	-2,22
s <sup>2</sup> p <sup>3</sup> (2P)P	3P	15,91	16,01	-2,73
	'P	16,08	16,16	-2,56
				-2,42

## Обсуждение результатов

Полученные нами результаты суммированы в таблицах 3 и 4. Непосредственно видно прекрасное согласие результатов, полученных с помощью предложенной системы параметров, с экспериментальными данными об энергиях возбуждения. В ряде случаев, параметры I, полученные с учетом ридберговых термов, дают даже лучшее, чем в /1/ согласие для термов, не содержащих ридберговых АО. Это связано, по-видимому, с тем, что нами была использована более совершенная программа МНК.

Как и следовало ожидать, значения обменных параметров для 2-3 взаимодействий значительно меньше всех остальных параметров. Это приводит к большим ошибкам при их определении и не дает возможности точно описать энергии термов с одинаковым  $\Delta$ , но разными мультиплетностями. Вместе с тем, положение групп термов с одним  $\Delta$  описывается хорошо.

Набор эффективных параметров ЭП-П много хуже описывает экспериментальные данные. Однако и при расчетах с этим набором ошибки возникают лишь в последовательности в расположении термов с одинаковыми  $\Delta$  и различными  $S'$ . Поскольку, как показал расчет, обменные ЭП очень малы, ошибка в их определении может быть значительной. По-видимому, при полуэмпирическом расчете такого рода не имеет смысла различить термы, отличающиеся лишь мультиплетностью. Система ЭП-П дает завышенные значения обменных параметров, поэтому при ее использовании ошибка возрастает.

Параметры ЭП-П можно улучшить, исключив те же уравнения, что и в случае ЭП-І.

Полученная нами система параметров может быть использована в разнообразных расчетах *INDO*-типа. Пользуясь этой методикой, можно получить значения и для *CNDO*-параметров. Полученные

параметры для ридберговых АО могут быть использованы при расчетах высоколежащих состояний ионов, радикалов и молекул  $\text{OH}^{\pm}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^{\pm}$  и т.п.

Столь хорошее согласие расчета с предложенными нами параметрами и экспериментальных данных свидетельствует о том, что приближенный эффективный гамильтониан (11) учитывает, в основном, все многочастичные взаимодействия и, что такие взаимодействия пропорциональны произведениям чисел заполнения.

Кроме того оказывается, что и волновые операторы  $U$  слабо зависят от энергии, что приводит к слабой зависимости параметров  $H^*$  от энергии. Из этого можно заключить, что для произвольного одно или двухчастичного оператора  $Q$  можно попытаться получить приближенный эффективный оператор в виде (11).

## Выводы

1. Получены явные выражения для эффективного гамильтониана с использованием техники волнового оператора.
2. Получены явные выражения для корреляционных энергий  $K$ -того порядка.
3. Найдены условия, при которых приближенный эффективный гамильтониан может быть представлен в виде суммы одно- и двухчастичных членов классической формы.
4. Создан комплекс программ для построения матриц электрон-электронного взаимодействия.
5. Найдены параметры эффективного гамильтониана для ридберговых термов атома О и иона  $O^+$ . Показано, что система параметров, полученных с учетом ридберговых термов, удовлетворительно описывает энергию термов. Показано, что полученная система параметров хорошо описывает и низколежащие (неридберговы) термы.
6. Разработанная методика может быть применена для определения эффективных параметров других атомов и ионов.

## Литература

1. Мисуркин И.А., Овчинников А.А. Оптика и спектроскопия, т.30, № 4, стр.616 /1971/
2. Мисуркин И.А. Оптика и спектроскопия, т.39, № 4, стр.617, /1975/
3. Таулес Д. Квантовая механика систем многих частиц. "Наука", М., /1965/
4. K. Freed. Chem. Phys. Lett., v. 13, p. 181, (1972)
5. K. Freed. Chem. Phys. Lett., v. 15, p. 331 (1972)
6. К.Фрид. вкн. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. /под ред.Дж.Сигала/ т.1, стр.256. М., "Мир" /1981/.
7. P.-O. Löwdin in *Advances of Chem. Phys.* v. 14, p. 283 (1969)
8. W.G. Harter. Phys. Rev. A, v. 8, p.2819 (1973)
9. J.W. Patterson, W.G. Harter. Phys. Rev. A, v.15, p.2372 (1977)
10. W.G. Harter, C.W. Patterson. Phys. Rev. A, v.13, p. 1067(1976)
- II. J. Palosz. in *Advances of Theor. Chem.* v. 2 p. (
12. C.E. Moore. *Atomic Energy Levels*, v. 1(1949)
- 13.

В заключение, хочу выразить большую благодарность  
А.Е.Белинскому за внимание и постоянную помощь в работе.

## Приложение

Программа построения матрицы атомного гамильтониана в базисе состояний, заданных в виде таблиц Юнга.

Программа предназначена для построения матриц  $F^k(n_1 n_2 n_3 n_4)$   
для каждого интеграла  $B^k(l_1 l_2 l_3 l_4)$

Входной информацией является: число электронов, размерность пространства одноэлектронных функций, мультиплетность состояний, размерность пространства состояний, набор таблиц Юнга, представляющих состояния, число независимых двухэлектронных параметров гамильтониана и набор символов таких параметров /см.ниже/.

Программа состоит из двух основных блоков:

блока вычисления матриц генераторов группы  $U(n)$  /блок I/ и  
блока вычисления матриц  $F^k$  по формулам /16/. для каждого  
параметра  $B^k$  /блок II/.

Блок I включает три подпрограммы: подпрограмму, вычисляющую элементарные генераторы  $E_{i,i+1}$ , подпрограмму, вычисляющую диагональные генераторы  $E_{ii}$  и подпрограмму коммутации, дающую все остальные генераторы  $E_{ij}$

При работе блока I необходима следующая информация: число электронов  $N$ , размерность пространства одноэлектронных функций  $NRF$ , величина  $NQ = N - 2S$ , где  $S$  - полный спин, размерность пространства состояний  $NR$  и набор таблиц Юнга  $NY$ , представленных в следующем виде: таблице III  
3 соответствует целое число III.

Блок II включает две части: часть, строящая для каждого не-приводимого матричного элемента  $B^k(n_1 n_2 n_3 n_4)$  набор матричных элементов вида  $(ijkl)$ , где  $ijkl$  - обозначения для орбиталей с определенной проекцией момента  $l$  и  $n$ , и

вычисляет коэффициент  $A_{ijk\ell}$  такой, что

Вторая часть блока П вычисляет комбинацию  $E_{ij}E_{k\ell} - \delta_{jk}E_{il}$  с матрицами, полученными блоком I, умножает ее на коэффициент  $A_{ijk\ell}$  и складывает полученные матрицы друг с другом.

Для блока П необходимо задать размерности пространств одноэлектронных функций, число параметров  $B^k$ , для которых нужно вычислить матрицы  $F^k$  и обозначения для параметров  $B^k(n_1 n_2 n_3 n_4)$  в виде целого числа  $n_1 l_1 n_2 l_2 n_3 l_3 n_4 l_4 k$ .

### Возможности программы

Программа позволяет построить матрицы электрон-электронного взаимодействия в атомах. Могут быть получены, как матрицы взаимодействия внутри оболочек  $p, d, f$  так и матрицы взаимодействия для пар оболочек:  $d-p, s-d, s-p, s-f$  /Последний случай, для не слишком большого числа электронов/. Ограничением служит число конфигураций, необходимых для построения такой матрицы /не более 480-ти конфигураций/

Программы блока I являются реализацией алгоритма, для построения матриц генераторов при учете всех возникающих для данной схемы Юнга конфигураций /таблиц Юнга/. Блок-схема блока I приведена на рис.1

Подпрограмма вычисления элементарных повышающих генераторов реализует алгоритм, предложенный в /10/ и использует для нахождения матричных элементов формулы, содержащие *city-block distance*. Для ее вычисления был найден очень простой способ.  
Обращение к программе:

*CALL GENER(N, NR, NQ, NY, G, I)*

где  $N$  - число частиц,  $NR$  - число таблиц Юнга,  $NQ = N - 2S$ ,  $NY$  - набор таблиц Юнга,  $G$  - выходная матрица генератора  $E_{I,I+1}$

Для вычисления всех остальных генераторов применялись известные соотношения / / и / / .

В целях экономии оперативной памяти набор всех генераторов хранился на дисках.

Обращение к программе:

*CALL FULLF(NR, NRF)*

где  $NRF$  - размерность базиса одноэлектронных функций.

Для вычисления диагональных генераторов использовалась программа *DIA GF(N, NR, NY, G, I)*

$G$  - выходная матрица генератора  $E_{II}$ .

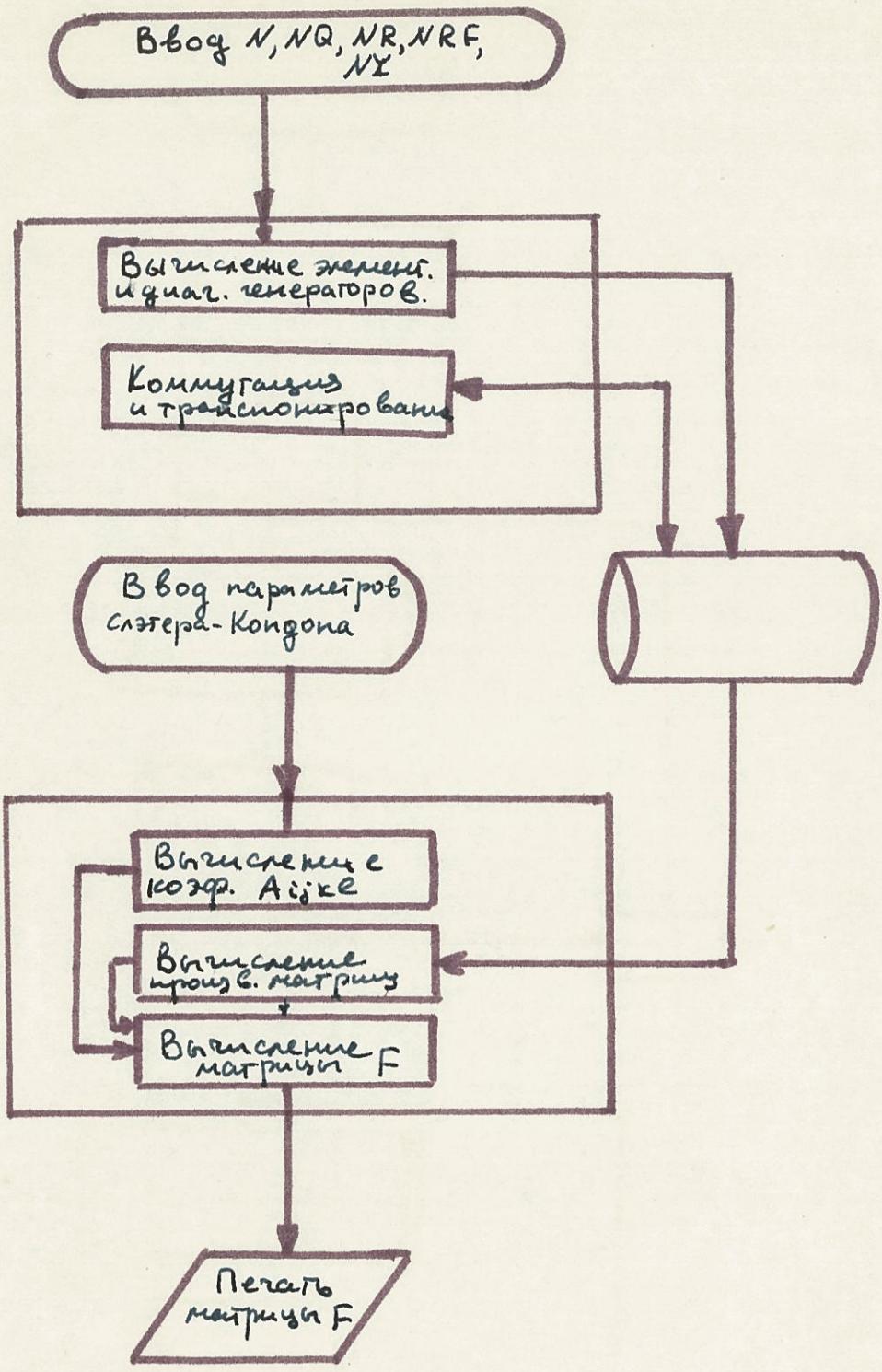
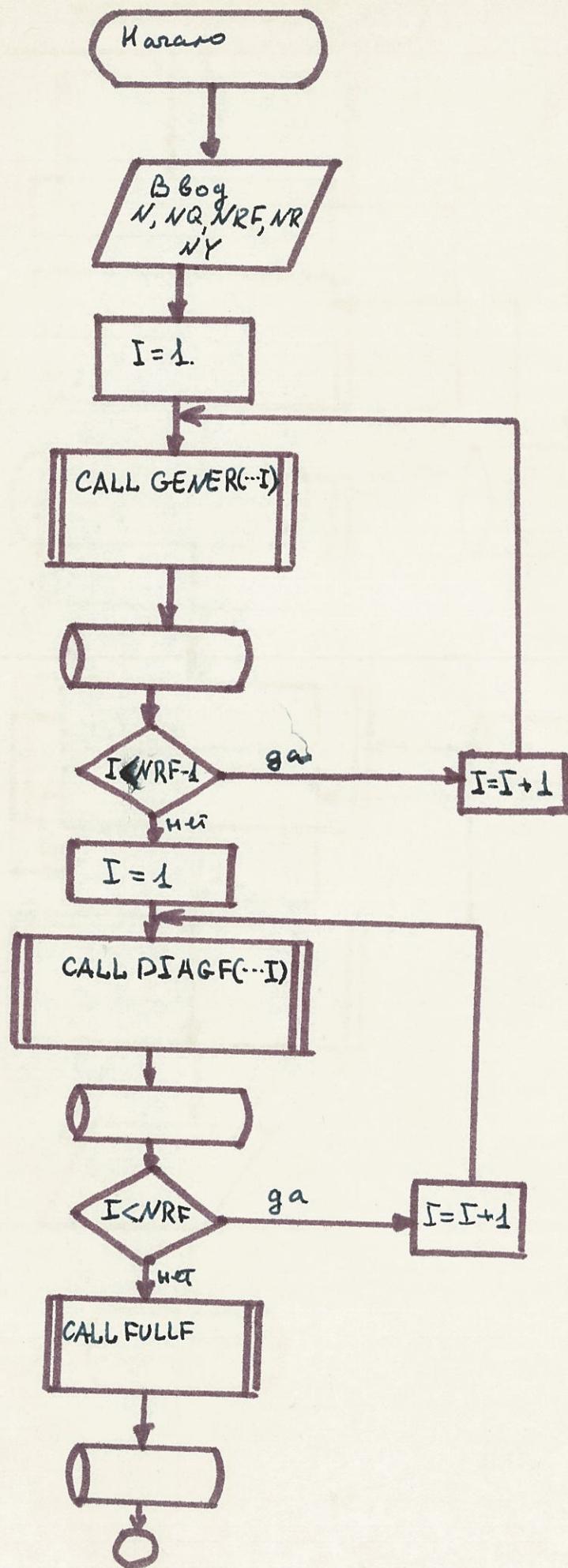


Рис. 1.



Puc. 2.

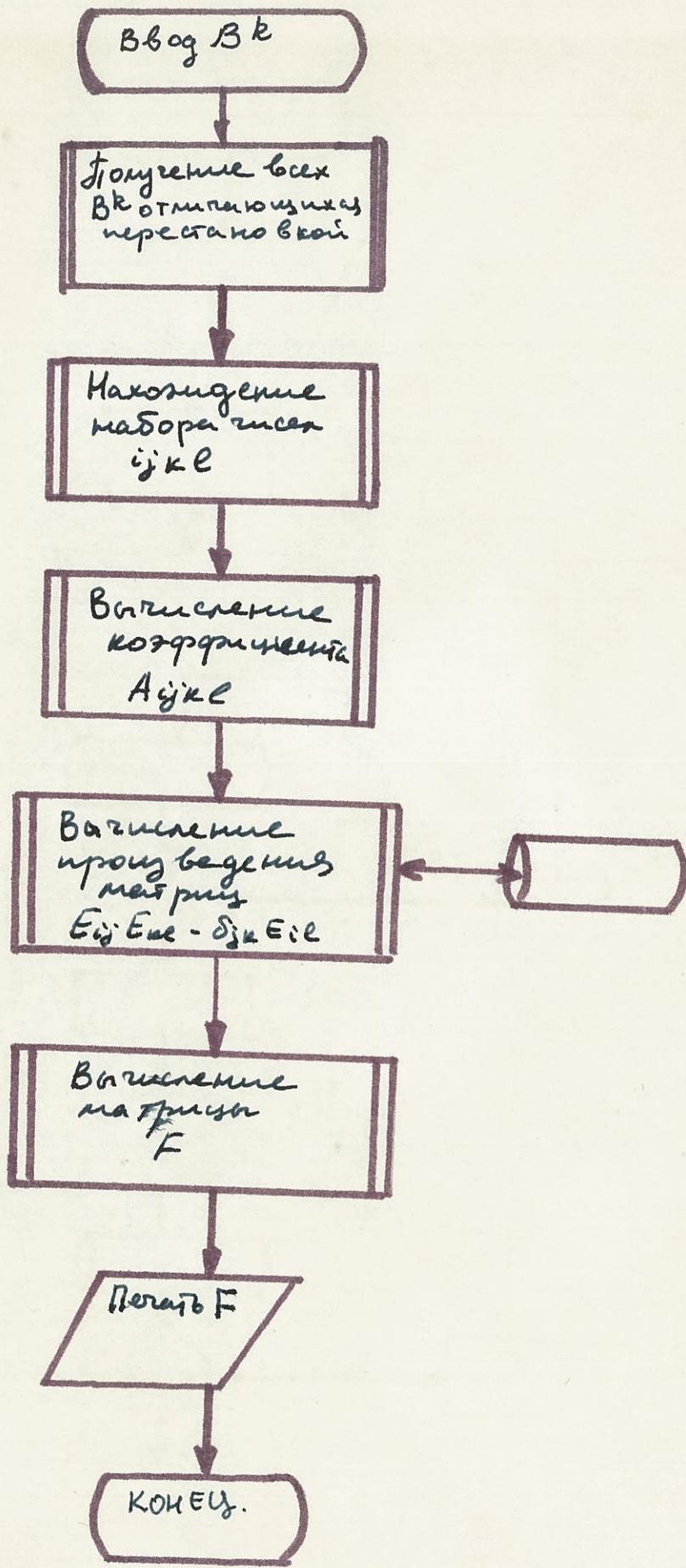


Рис. 3.