

6

ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
СО АН СССР

В.А.Дзюба, О.П.Сушков, В.В.Фламбаум

КОМПЛЕКС ПРОГРАММ ДЛЯ РАСЧЕТА
ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ И ЭНЕРГИЙ
ЭЛЕКТРОНОВ ТЯЖЕЛЫХ АТОМОВ

ПРЕПРИНТ 82—89



Новосибирск

КОМПЛЕКС ПРОГРАММ ДЛЯ РАСЧЕТА ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ
И ЭНЕРГИЙ ЭЛЕКТРОНОВ ТЯЖЕЛЫХ АТОМОВ

В.А.Дзюба, О.П.Сушков, В.В.Фламбаум

Институт ядерной физики, г.Новосибирск, 630090

А Н Н О Т А Ц И Я

Описаны основные алгоритмы и программы определения волновых функций и энергий электронов тяжелых атомов релятивистским методом Хартри-Фока. Описаны также подпрограммы, используемые для расчета корреляционных поправок к уровням энергии, их тонкой и сверхтонкой структуре и т.д.

В в е д е н и е

Расчет волновых функций (ВФ) тяжелых атомов релятивистским методом Хартри-Фока (РХФ) хорошо известен (см., например, [1] и ссылки там). Поводом для написания данного комплекса программ послужила необходимость максимально точного расчета эффектов нарушения четности в тяжелых атомах. Однако эти программы могут быть использованы не только для определения величины этих эффектов, но и для расчета других характеристик атомов. Например, с их помощью были рассчитаны уровни энергии внешнего электрона и интервалы тонкой и сверхтонкой структуры в цезии с учетом корреляционных поправок до второго порядка по кулоновскому взаимодействию (см., например, [14]). Комплекс программ содержит:

- 1) Программы решения уравнения Дирака или Шредингера в заданном потенциале.
- 2) программы расчета ВФ электронов атома с самосогласованием методом Хартри-Фока-Слейтера (ХФС) в релятивистском и нерелятивистском случаях.
- 3) Программы расчета ВФ электронов атома с точным учетом обменного взаимодействия и самосогласованием методом Хартри-Фока в релятивистском и нерелятивистском случаях.
- 4) Программы расчета ВФ возбужденных состояний внешнего электрона дискретного и непрерывного спектра в заданном поле атомного остова.
- 5) Программы решения неоднородного уравнения Дирака с нелокальным потенциалом (Уравнение Штернгеймера). Эти программы используются для определения поправки к волновой функции под действием возмущения.
- 6) Программы расчета корреляционных поправок к энергии, тонкой и сверхтонкой структуре и т.д.

Работающие варианты программ относятся к атомам (ионам) с замкнутыми оболочками или одним электроном сверх замкнутых оболочек.

Обмен данными между программами производится через внешнюю память на магнитных дисках. Все программы написаны на языке Фортран-IV и реализованы на ЭВМ ODR A -1305.

В данной работе мы не ставим себе целью полное и подробное описание всех программ комплекса. Поэтому основное внимание уделено изложению используемых алгоритмов.

§ I. Уравнения ХФС и РХФ для атомов с замкнутыми оболочками

Рассмотрим атом с замкнутыми оболочками. В приближении РХФ его волновая функция представляется в виде антисимметризованного произведения одночастичных ВФ, записывающихся следующим образом:

$$\Psi_{n\ell j j_z}(r) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} f(r) \Omega_{j\ell j_z}(\frac{r}{r}) \\ i\alpha g(r) \tilde{\Omega}_{j\ell j_z}(\frac{r}{r}) \end{pmatrix} \quad (1)$$

Здесь ℓ, j - орбитальный и полный моменты электрона, n - главное квантовое число, $\Omega_{j\ell j_z}$ - шаровой спинор ($\tilde{\Omega} = -(\vec{\sigma}\vec{n})\Omega$), $\alpha = 1/137.036$ - постоянная тонкой структуры.

Система уравнений РХФ для радиальных ВФ имеет вид (см., например, [2]) (Все формулы в данной работе приведены в атомных единицах):

$$f'_u(r) + \frac{\kappa_u}{r} f_u(r) - [2 + \alpha^2 (\epsilon_u - V(r))] g_u(r) = 0 \quad (2)$$

$$g'_u(r) - \frac{\kappa_u}{r} g_u(r) + (\epsilon_u - V(r)) f_u(r) = \sum_{v,k} \gamma_{uvk} f_v(r) K_{uvk}(r)$$

Здесь u, v нумеруют состояния электронов (т.е. соответствуют набору квантовых чисел n, ℓ, j), $\kappa = (-1)^{\ell+j+\frac{1}{2}}(j+\frac{1}{2})$, ϵ_u - энергия электрона.

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + V_e(r)$$

$$V_e(r) = \frac{1}{r} \int_0^r n(r) dr + \int_r^\infty \frac{n(r)}{r} dr \quad (3)$$

$$n(r) = \sum_u (f_u^2(r) + \alpha^2 g_u^2(r)) (2j_u + 1)$$

Волновые функции нормированы условием

$$\int_0^\infty (f_u^2(r) + \alpha^2 g_u^2(r)) dr = 1$$

Правая часть в уравнении (2) описывает обменное взаимодействие электронов.

$$\gamma_{uvk} = (2j_v + 1) \begin{pmatrix} k & j_u & j_v \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}^2 \quad (4)$$

$$K_{uvk}(r) = r^{-k} \int_0^r x^k f_u(x) f_v(x) dx + r^{k+1} \int_r^\infty x^{-(k+1)} f_u(x) f_v(x) dx \quad (5)$$

$k = 0, 1, 2, \dots$ - мультипольность кулоновского кванта.

Мы не учитываем обменного взаимодействия в первом из уравнений (2) и пренебрегаем нижней компонентой ВФ в выражении (3) для кулоновской вершины. Учет этих членов так же, как и учет магнитного взаимодействия, запаздывания и радиационных поправок практически не влияет на энергии и ВФ внешних электронов, которые нас в конечном итоге интересуют.

Для перехода к нерелятивистскому пределу в уравнении (2) достаточно положить $\alpha = 0$.

К точному решению РХФ уравнений (2) с помощью итерационной процедуры мы вернемся ниже. Обсудим сначала приближенный метод решения - метод Хартри-Фока-Слейтера (ХФС). Дело в том, что полученные методом ХФС волновые функции удобно использовать в качестве нулевого приближения при решении уравнений (2). В методе ХФС обменное взаимодействие аппроксимируется добавкой к эффективному потенциалу [3]:

$$\sum_{v,k} \gamma_{uvk} f_v(r) K_{uvk}(r) \rightarrow -\delta V(r) f_u(r)$$

$$\delta V(r) = \frac{3}{2} C \left(\frac{3n(r)}{4\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad \frac{2}{3} \leq C \leq 1 \quad (6)$$

Для тяжелых атомов коэффициент C следует брать равным единице [1].

В результате мы приходим к системе уравнений ХФС

$$f'_u(r) + \frac{\kappa_u}{r} f_u(r) - [2 + \alpha^2 (\epsilon_u - \tilde{V}(r))] g_u(r) = 0 \quad (7)$$

$$g'_u(r) - \frac{\kappa_u}{r} g_u(r) + (\epsilon_u - \tilde{V}(r)) f_u(r) = 0$$

$$\tilde{V}(r) = V(r) + \delta V(r) \quad (8)$$

Нерелятивистский вариант этих уравнений получается при $\alpha = 0$.

Приближение (6) неприменимо при больших r , где $n(r) \leq 1$. Это видно уже из того, что (6) приводит к неправильной асимптотике потенциала. Для исправления асимптотики мы используем правило, предложенное Лэттером [4], которое состоит в том, что при $|\tilde{V}(r)| < q/r$ следует положить $\tilde{V}(r) = -q/r$, где

$$q = Z - N + 1 \quad (9)$$

N - число электронов.

Напомним, что уравнения (7) должны быть решены с учетом условий самосогласования (3), (6), (8). Однако, как обычно, мы сначала рассмотрим их решение в заданном потенциале.

§ 2. Выбор координатной сетки и интегрирование уравнений на одном шаге

Для интегрирования уравнений мы переходим к новой переменной [5]

$$x = r + \beta \ln r \quad (10)$$

Сетка с постоянным шагом по x подходит как для внешних, так и для внутренних электронов.

Переход к переменной x осуществляет подпрограмма XXXX.

Для интегрирования дифференциальных уравнений применяется метод, аналогичный методу Нумерова, использующий интерполяционную формулу Адамса 5-го порядка:

$$y_m = y_{m-1} + h(\alpha y'_m + \beta y'_{m-1} + \gamma y'_{m-2} + \delta y'_{m-3} + \varepsilon y'_{m-4}) \quad (11)$$

$$\alpha = 271/720, \quad \beta = 646/720, \quad \gamma = -264/720, \quad \delta = 106/720, \\ \varepsilon = -19/720.$$

Запишем систему уравнений (7) в виде, разрешенном относительно производных:

$$\frac{df}{dx} = a_{11} f + a_{12} g \quad (12)$$

$$\frac{dg}{dx} = a_{21} f + a_{22} g + p(x)$$

Здесь мы ввели для общности "вынуждающую силу" $p(x)$, имея в виду в дальнейшем решение уравнений (2). Применяя формулу (11) для каждой из функций f и g и подставляя производные в точке x_m согласно (12), получим:

$$f'_m = f'_{m-1} + h[\alpha(a_{11} f_m + a_{12} g_m) + \beta f'_{m-1} + \gamma f'_{m-2} + \delta f'_{m-3} + \varepsilon f'_{m-4}] \quad (13)$$

$$g'_m = g'_{m-1} + h[\alpha(a_{21} f_m + a_{22} g_m + p_m) + \beta g'_{m-1} + \gamma g'_{m-2} + \delta g'_{m-3} + \varepsilon g'_{m-4}]$$

Разрешив эту систему относительно f'_m и g'_m , мы выразим их через f_{m-1} , g_{m-1} и значения производных в предыдущих точках.

Интегрирование на одном шаге осуществляет подпрограмма DIF

§ 3. Граничные условия

Рассмотрим сначала граничные условия (IV) при $r \rightarrow 0$. Если нам не нужна ВФ внутри и в непосредственной близости от ядра, то IV нужно задавать при $r_N \ll r \ll a_E/Z$ ($r_N \approx A^{1/3}/m\pi$ - радиус ядра). В противном случае - при $r \ll r_N$.

а) Граничные условия при $r_N \ll r \ll a_E/Z$.
В этой области

$$V(r) \approx -\frac{Z}{r} + C \quad (14)$$

Z - заряд ядра, C - потенциал электронов, который здесь можно считать постоянным. Таким образом возникает задача о движении в кулоновском поле частицы с эффективной энергией $\varepsilon' = \varepsilon - C$. Ее решение хорошо известно (см., например [6]). Если обозначим

$$\gamma = \sqrt{\varepsilon'^2 - Z^2 \alpha^2} \quad \text{и} \quad \mu = 1/\sqrt{2|\varepsilon'|}, \quad \text{то при} \quad \varepsilon' < 0$$

$$\begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} \mu \lambda \\ -\frac{\alpha}{2\mu} \end{pmatrix} r^\gamma e^{-\lambda r} \left\{ \left(\frac{Z}{\lambda} - \alpha \right) F(-n_r, 2\gamma+1, 2\lambda r) \mp \right. \\ \left. \mp n_r F(1-n_r, 2\gamma+1, 2\lambda r) \right\} \quad (15)$$

где $\lambda = \frac{1}{\mu} \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{4\mu^2}}$, $n_r = \frac{Z}{\lambda} \left(1 - \frac{\alpha^2}{2\mu^2} \right) - \gamma$

F - вырожденная гипергеометрическая функция (верхний знак в фигурной скобке относится к f , нижний - к g).

При $\varepsilon' > 0$

$$\begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} = A 2Z\mu \begin{pmatrix} \mu \lambda \\ \frac{\alpha}{2\mu} \end{pmatrix} r^\gamma \begin{pmatrix} Im \\ Re \end{pmatrix} \left\{ e^{i(\lambda r + \varphi)} F(\gamma - i\omega, 2\gamma+1, -2i\lambda r) \right\} \quad (16)$$

где

$$\lambda = \frac{1}{\mu} \sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{\mu^2}}, \quad \omega = \frac{Z}{\lambda} \left(1 + \frac{\alpha^2}{2\mu^2}\right), \quad e^{-2i\zeta} = \frac{\gamma - i\omega}{\alpha - iZ/\lambda}$$

Константа A может быть произвольной, поскольку ВФ впоследствии нормируются. Однако, чтобы не слишком ошибаться в масштабе функций, мы выбираем A в соответствии с квазиклассической формулой Ферми-Сегре (см., напр. [7])

$$A = \pm \frac{(\gamma - \alpha)(2Z)^\gamma}{\sqrt{ZV^2} \Gamma(2\gamma + 1)} \quad (I7)$$

где $V = 1/\sqrt{2|\epsilon|}$, $\Gamma(x)$ - гамма функция Эйлера. Знак в этой формуле подбирается так, что $f(r \rightarrow 0) > 0$.

Для интегрирования уравнения мы используем интерполяционную формулу пятого порядка, поэтому до интегрирования функции и производные должны быть вычислены в четырех точках. Эту процедуру осуществляет подпрограмма FG RQM.

б) Граничные условия при $r \ll r_N$.

Здесь потенциал ядра можно считать постоянным ($U_0 \approx \frac{3}{2} \frac{Z}{r_N}$) а электрон - ультрарелятивистским ($mc^2 \ll U_0$). Нетрудно убедиться, что в этом случае

$$\left. \begin{aligned} f &= A \frac{\alpha^2 U_0}{2\alpha + 1} r^{\alpha + 1} \\ g &= A r^\alpha \end{aligned} \right\} \quad \text{при } \alpha > 0$$

$$\left. \begin{aligned} f &= A r^{|\alpha|} \\ g &= -A \frac{U_0}{(2|\alpha| + 1)} r^{|\alpha| + 1} \end{aligned} \right\} \quad \text{при } \alpha < 0 \quad (I8)$$

Для простоты полагаем $A = 1$.

Соответствующие вычисления производит подпрограмма FG RQO.

в. Граничные условия при $r \rightarrow \infty$

Для расчета волновых функций в фиксированном потенциале при больших r применимо квазиклассическое приближение

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{p(r)}} e^{-\int p(r) dr} \quad (I9)$$

$$p(r) = \sqrt{V(r) + \frac{\alpha(\alpha + 1)}{2r^2} - \epsilon}$$

Нижняя компонента спинора находится с помощью уравнения (7):

$$g(r) = \frac{1}{2} \left(-p(r) + \frac{\alpha}{r}\right) f(r) \quad (20)$$

Формулы (I9), (20) применимы, если $\exp\left(\int_{r_1}^r p dr\right) \gg 1$
(r_1 - точка остановки).

Вычисления производятся подпрограммой ASIMPTK.

§ 4. Решение уравнения Дирака в фиксированном потенциале

При фиксированном потенциале $\tilde{V}(r)$ уравнения (7) с граничными условиями (I5), (I9), (20) представляют из себя задачу на собственное значение ϵ . Вместо ϵ везде в программах используется эффективное главное квантовое число ν ($\epsilon = -1/2\nu^2$). Задача решается стандартным образом итерациями по ν . Начальное приближение ν_0 задается извне.

Интегрирование уравнений (7) производится слева и справа до точки сшивки. Сливка производится в точке первой смены знака нижней компоненты ВФ $g(r)$ при интегрировании из ∞ . В случае, если $g(r)$ не меняет знака (например, в состоянии $1s$) мы полагаем $r_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{Z} + \nu\right)$. Далее, стандартным образом вычисляется поправка к главному квантовому числу (см., например, [8]).

$$\Delta\nu = \frac{-\nu^3 \frac{g_R}{f_R} - g_L/f_L}{\frac{1}{f_L^2} \int_0^{r_c} (f^2 + \alpha^2 g^2) dr + \frac{1}{f_R^2} \int_{r_c}^{\infty} (f^2 + \alpha^2 g^2) dr} \quad (2I)$$

где f_R, g_R - функции в точке сшивки, полученные при интегрировании из ∞ ; f_L, g_L - при интегрировании из нуля.

Далее вся процедура повторяется с новым значением ν ($\nu^{(n)} = \nu^{(n-1)} + \Delta\nu$). Итерации прекращаются, когда $\Delta\nu$ становится меньше заданного значения. Сходимость итераций очень быстрая: $\Delta\nu^{(n+1)} = O(\Delta\nu^{(n)^2})$.

Описанная процедура реализована в подпрограмме FGDISADAMS.

§ 5. Процедура самосогласования в методе Хартри-Фока-Слейтера

В качестве нулевого приближения в методе ХФС мы берем ВФ и энергии, полученные в параметрическом потенциале:

$$\tilde{V}(r) = \frac{(Z-q)}{r(1-\eta r)^2} \frac{e^{-\frac{\mu}{d}r} + 1}{e^{\frac{\mu}{d}r} + 1} - \frac{q}{r} \quad (22)$$

Параметры потенциала подбираются так, чтобы примерно воспроизводить спектр атома. Например, для Cs $Z = 55$, $q = 1$, $\mu = 3,1 a_0$, $d = 0,4 a_0$, $\eta = 2,235 a_0^{-1}$. В грубом приближении для других атомов можно считать, что $\eta \sim Z^{1/3}$, а μ и d не зависят от Z .

Затем, по полученным ВФ, с помощью формулы (3) определяется потенциал $V(r)$ (подпрограмма *HFPOT*) и, далее учитывая эффективное обменное взаимодействие (6), (8) и правило Лэттера (9), находится $\tilde{V}(r)$. Таким образом на каждой итерации мы имеем начальный потенциал $\tilde{V}_i^{(n)}(r)$ - потенциал, в котором найдены ВФ, и конечный потенциал $\tilde{V}_f^{(n)}(r)$ - потенциал, восстановленный по ВФ (n - номер итерации). Начальный потенциал на следующей итерации $\tilde{V}_i^{(n+1)}(r)$ вычисляется точно так же, как это сделано в работе [1]. А именно, на нечетной итерации

$$\tilde{V}_i^{(n+1)}(r) = a \tilde{V}_i^{(n)}(r) + (1-a) \tilde{V}_f^{(n)}(r) \quad (23)$$

На четной итерации $\tilde{V}_i^{(n+1)}(r)$ вычисляется через $\tilde{V}_i^{(n)}(r)$, $\tilde{V}_f^{(n)}(r)$, $\tilde{V}_i^{(n-1)}(r)$, $\tilde{V}_f^{(n-1)}(r)$ согласно процедуре Пратта [9]. Обычно мы полагаем $a = 0,5$. Вычисление $\tilde{V}_i^{(n+1)}(r)$ производится подпрограммой *INPOT*.

§ 6. Решение уравнения Дирака в фиксированном нелокальном потенциале

Точное решение задачи РХФ сводится к интегрированию системы связанных интегро-дифференциальных уравнений (2). Сначала необходимо решить уравнения (2) для одного электрона, считая фиксированными потенциал $V(r)$ и ядро интегрального оператора $Q(r, r')$. Выпишем эти уравнения:

$$\begin{aligned} f'(r) + \frac{\kappa}{r} f(r) - [2 + \alpha^2(\epsilon - V(r))] g(r) &= 0 \\ g'(r) - \frac{\kappa}{r} g(r) + (\epsilon - V(r)) f(r) &= \int Q(r, r') f(r') dr' \end{aligned} \quad (24)$$

Это обычная задача на собственные значения, но с нелокальным потенциалом. Она также решается итерациями. Итерации устроены следующим образом. На каждой итерации считаем заданными энергию $\epsilon_n = -1/2 V_n^2$ и правую часть $F_n(r) = \int Q(r, r') f(r') dr'$ (n - номер итерации). Сначала находим свободное решение (т.е. при $F(r) = 0$), интегрируя (24) от $r = \infty$ до точки, в которой происходит смена знака производной верхней компоненты этого решения (точка сшивки r_c). Затем находим вынужденное решение, интегрируя (24) справа и слева до r_c . Вынужденное решение справа мы переопределяем далее, прибавляя к нему свободное решение с таким весом, чтобы обеспечить непрерывность верхней компоненты ВФ в точке сшивки. Таким образом, на каждой итерации мы получаем решение с непрерывной верхней компонентой и разрывной нижней. Чтобы перейти к следующей итерации, необходимо переопределить энергию и правую часть. Считая, что энергия и ВФ достаточно близки к точному решению, можно получить следующую экстраполяционную формулу:

$$V^{(n+1)} = V^{(n)} + \Delta V^{(n)}$$

$$\Delta V^{(n)} = \Delta V_1^{(n)} + \Delta V_2^{(n)}$$

где

$$\Delta V_1^{(n)} = -V^3 \frac{f(r_c)(g_R - g_L)}{\int_0^\infty (f^2 + \alpha^2 g^2) dr} \quad (25)$$

$$\Delta V_2^{(n)} = \frac{V^3}{\int_0^\infty (f^2 + \alpha^2 g^2) dr} \int_0^\infty \int_0^\infty dr dr' f^{(n)}(r) Q(r, r') (f^{(n)}(r') - f^{(n-1)}(r'))$$

Здесь g_R и g_L - значения нижней компоненты ВФ в точке сшивки, полученные при интегрировании уравнений справа и слева соответственно.

Правая часть на следующей итерации определяется так:

$$F^{(n+1)}(r) = \int Q(r, r') \tilde{f}(r') dr' \quad (26)$$

где $\tilde{f}(r) = a f^{(n)}(r) + (1-a) f^{(n-1)}(r)$

Параметр a выбирается таким образом, чтобы функция $\tilde{g}(r) = a g^{(n)}(r) + (1-a) g^{(n-1)}(r)$ не имела разрыва:

$$a = \frac{\Delta V_1^{(n-1)}}{\Delta V_1^{(n-1)} - \Delta V_1^{(n)}} \quad (27)$$

Если $a > 1$ или $a < 0$, то мы полагаем $a = 1$. Вычисление "вынуждающей силы" F по заданным ВФ (формулы (4), (5)) осуществляет подпрограмма $KKFF$.

Итерации прекращаются, если каждая из величин $|\Delta V_1|$, $|\Delta V_2|$ становится меньше заданного значения. Дело в том, что обычно ΔV_1 и ΔV_2 сильно компенсируются, так что $|\Delta V| \ll |\Delta V_1|, |\Delta V_2|$ и, поэтому, именно малость ΔV_1 и ΔV_2 , а не ΔV определяет близость к точному решению. Фактически это означает, что сходимость к точной энергии значительно более быстрая, чем к волновой функции. После завершения итераций ВФ нормируется.

Применяемая здесь итерационная процедура сходится существенно медленнее, чем аналогичная процедура для локального потенциала (см. §5). Как мы уже отмечали, для локального потенциала

$$\Delta V^{(n+1)} \sim (\Delta V^{(n)})^2 \quad (28)$$

Здесь же $\Delta V_{1,2} \sim \langle F/V \rangle \Delta V_{1,2}^{(n)}$

где $\langle F/V \rangle$ - некоторая величина, характеризующая отношение нелокального взаимодействия к локальному. В атомах величина обменного взаимодействия такова, что точность $10^{-3} + 10^{-4}$ достигается за 10-15 итераций.

Остановимся, наконец, на граничных условиях, используемых для интегрирования уравнений на каждой итерации. При $r \rightarrow 0$ обменное взаимодействие становится несущественным и, поэтому для граничных условий при $r \rightarrow 0$ формулы (15) или (18) остаются применимыми. Что касается граничного условия при $r \rightarrow \infty$, то для свободного решения естественно снова применимы формулы (19), (20). В вынужденном решении ситуация разная для внешних (оболочка с самой большой энергией) и внутренних электронов. Для внешних электронов при $r \rightarrow \infty$ обменное взаимодействие становится несущественным, и (19), (20) применимы. Для внутренних же электронов обменное взаимодействие меняет вид асимптотики [10]. Однако для простоты и единообразия мы пользуемся формулами (19), (20) и для внутренних электронов. Дело в том, что ошибка, вызванная неправильным заданием граничного условия на беско-

нечности быстро убывает по мере удаления от граничной точки и практически не сказывается на решении в целом.

Описанную в данном параграфе процедуру решения уравнения Дирака с нелокальным потенциалом осуществляет подпрограмма $FGDPAD$.

§ 7. Решение уравнения Дирака с учетом конечного размера ядра

До сих пор мы обсуждали способы вычисления ВФ при $r \gg r_N$ (r_N - радиус ядра). Однако в ряде задач необходимо знать электронные ВФ на ядре (например, при расчете слабого или сверхтонкого взаимодействия). Способ получения ВФ внутри и вблизи ядра обсуждается в этом параграфе.

Обменным взаимодействием в области $r \sim r_N$ можно пренебречь, т.е. задача определения ВФ в этой области является чисто потенциальной. Для ее решения вводится дополнительный координатный массив (насчитываемый подпрограммой $XXXXO$), начальная точка которого r_0 лежит внутри ядра ($r_0 \ll r_N$), а последняя точка совпадает с четвертой точкой координатного массива, с которым мы работали раньше. Начальные данные задаются по формулам (18) и вычисляются подпрограммой $FGRQO$.

Зарядовая плотность ядра определяется по формуле:

$$\rho(r) = \frac{N}{\exp\left(\frac{r-r_N}{D}\right) + 1} \quad (29)$$

Константа N определяется из условия нормировки $\int \rho(r) dV = Z$. Полученные из экспериментов по рассеянию электронов значения r_N и D приведены в книге [11]. Их приближенные значения даются формулами

$$r_N \approx 1,1 A^{1/2} \text{ ферми}, \quad D \approx 2,5 \text{ ферми}$$

A - массовое число ядра.

Потенциал в области малых расстояний находит подпрограмма $POTENO$. При этом учитывается как потенциал, создаваемый зарядовой плотностью ядра (29), так и потенциал электронов, который считается постоянным.

Начальные данные к электронной ВФ задаются по формулам (18) и вычисляются подпрограммой FGQO. Затем ВФ находится численным решением уравнения Дирака в заданном потенциале. Подпрограмма FGDISO находит ВФ в области малых r описанным выше образом и сшивает ее с найденным ранее решением в области "больших" r , оставляя последнее неизменным. Более точный вариант учета конечного размера ядра реализует подпрограмма FGDPADNUC. В этом случае значения функций и производных в последних четырех точках решения, протянутого из области $r \ll r_N$, используются в качестве начальных данных для задачи с нелокальным потенциалом, описанной в предыдущем параграфе. Такой метод учитывает влияние конечного размера ядра на энергию и ВФ во всей области.

§ 8. Процедура самосогласования в методе РХФ

Для решения системы связанных уравнений РХФ (2) в качестве нулевого приближения мы обычно используем ВФ и энергии, полученные методом ХФС. Дело в том, что метод ХФС требует сравнительно малого объема вычислений, и в то же время является весьма точным для всех внутренних электронов. Поэтому при итерационном решении системы уравнений (2) выгодно сначала заморозить внутренние электроны и самосогласовать внешние, а потом в процессе итераций постепенно размораживать внутренние электроны. Потенциал от итерации к итерации переопределяется точно также, как в методе ХФС (см. § 6).

Наконец, еще одно замечание, связанное с процедурой самосогласования и касающееся ускорения работы подпрограммы FGDPAD (вычисление ВФ в заданном нелокальном потенциале - см. § 7). Как мы уже отмечали ранее, скорость сходимости итерационной процедуры в этой подпрограмме непосредственно связана с относительной величиной нелокального взаимодействия (см. формулу (28)). Обычно самым большим является обменное взаимодействие между электронами одной и той же подоболочки. В то же время очевидно, что в уравнениях РХФ (2) такое диагональное обменное взаимодействие может быть представлено в виде обычного локального потенциала. Эта перестановка заметно ускоряет сходимость итераций в подпрограмме FGDPAD. Соответствующую добавку к локальному потенциалу вычисляет подпрограмма DDBU. В то же время в подпрограмме KKF, которая вычисляет обменное взаимодействие, должно быть исключено диагональное слагаемое.

§ 9. Возбужденные состояния дискретного и непрерывного спектра

В данном параграфе мы будем обсуждать одночастичные возбужденные состояния в атоме с одним внешним электроном (например, в щелочном). Хотя существующая программа позволяет проводить согласование внутренних электронов с внешним, для удобства последующих вычислений корреляционных поправок мы проводили расчет ВФ возбужденных состояний в приближении замороженного ядра, причем ядро рассчитывалось для атома с удаленным внешним электроном (потенциал V^{N-1} [12]). Волновые функции и энергии состояний внешнего электрона, лежащих в дискретном спектре, в приближении замороженного ядра можно найти с помощью описанной в § 7 подпрограммы FGDPAD.

Так же, как и состояния дискретного спектра, мы нумеруем состояния непрерывного спектра с помощью "главного квантового числа": $\epsilon = 1/2v^2$. Однако здесь, естественно, v меняется непрерывно от 0 до ∞ . Волновые функции непрерывного спектра мы нормируем на $\delta(v-v')$:

$$\int_0^{\infty} (f_v(r)f_{v'}(r) + r^2 g_v(r)g_{v'}(r)) dr = \delta(v-v') \quad (31)$$

Нормированные таким образом ВФ при $r \rightarrow \infty$ имеют следующий вид:

$$f_v(r) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{v} \sin(r/v + v \ln 2r/v + \varphi_v) \quad (32)$$

Удобно воспользоваться квазиклассическим приближением, чтобы в аналитическом виде продлить решение (32) как можно дальше влево (в область меньших r). Тогда

$$f_v(r) = \frac{A}{\sqrt{p(r)}} \sin S(r) \\ g_v(r) = \frac{A}{2\sqrt{p(r)}} \left[-p(r) \sin S(r) + \frac{\kappa}{r} \cos S(r) \right] \quad (33)$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{\pi v^2}}, \quad p(r) = \sqrt{2(\epsilon - V(r) - \frac{\kappa(\kappa+1)}{2r^2})} \\ S(r) = \int p(r) dr + S_0$$

Подпрограмма CONADAMS, которая находит волновую функцию непрерывного спектра для уравнения Дирака с локальным потенциа-

лом (7), устроена следующим образом. Граничные условия при $r \rightarrow 0$ задаются в соответствии с формулами (15), (16), (17). Затем уравнения интегрируются численно слева направо до тех пор, пока решение с точностью до нормировки не совпадет с квазиклассическим. Затем производится перенормировка численного решения, а оставшиеся справа точки координатного массива заполняются по квазиклассическим формулам (33). Требуемая точность сшивки численного решения с квазиклассическим является внешним параметром подпрограммы.

Что касается уравнения Дирака с нелокальным потенциалом (24), то оно решается итерациями. В качестве нулевого приближения используется ВФ, найденная в локальном потенциале без учета обменного взаимодействия. На каждой итерации решение находится так же, как в случае с локальным потенциалом, с той лишь разницей, что в уравнении имеется правая часть. В области же применимости асимптотических формул (33) правая часть (обменное взаимодействие) пренебрежимо мала. Итерации прекращаются, когда изменение фазы рассеяния на итерации становится меньше заданной величины. Описанные вычисления производит подпрограмма *CONDPR*.

§ 10. Неоднородное уравнение Дирака (Уравнение Штернгеймера)

До сих пор мы обсуждали Хартри-Фоковские ВФ атомного ядра и энергии и волновые функции внешнего электрона в приближении замороженного ядра. Для иллюстрации в табл. 1 мы привели энергии уровней внешнего электрона атома Cs, вычисленные в этом приближении (РХФ), в табл. 2 — интервалы тонкой структуры. Там же приведены экспериментальные значения. Видно, что погрешности довольно значительны. Скажем, потенциал ионизации воспроизводится с точностью ~10%, а тонкая структура $6p$ уровня ~30%. Для повышения точности необходим учет корреляционных поправок. Собственно корреляционные поправки мы обсуждать в данной работе не будем. Обсудим, однако, здесь технику, которая понадобится нам как при вычислении корреляционных поправок, так и для других задач, связанных с теорией возмущений.

Как уже говорилось, в качестве нулевого приближения для ВФ ядра в атоме с одним внешним электроном удобно взять ВФ однократного иона, найденную методом РХФ. Тогда ВФ основного и возбуж-

денных состояний внешнего электрона, вычисленные в поле замороженного ядра, будут собственными функциями того же одночастичного гамильтониана \hat{H}_0 , что и функции заполненных состояний ядра. На первый взгляд это утверждение кажется неправильным, так как внешний электрон взаимодействует со всеми электронами ядра, а внутренний — со всеми за исключением самого себя. Однако следует вспомнить, что уравнения ХФ для ядра устроены так, что формально мы можем учитывать самодействие внутренних электронов, поскольку прямое и обменное самодействие точно сокращаются между собой. Таким образом, оператор \hat{H}_0 определяет полный ортонормированный базисный набор одночастичных состояний. Поэтому, если нам нужно найти поправку к одночастичной волновой функции, вызванную некоторым оператором возмущения \hat{W} , мы можем воспользоваться обычной формулой теории возмущений

$$|\delta\psi\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \hat{W} | n \rangle}{E_m - E_n} |\psi_m\rangle \quad (34)$$

Нетрудно убедиться, что $|\delta\psi\rangle$ удовлетворяет уравнению Штернгеймера [13]

$$(\hat{H}_0 - E_n) |\delta\psi\rangle = -\hat{W} |n\rangle + \langle n | \hat{W} | n \rangle |n\rangle \quad (35)$$

и дополнительному условию ортогональности

$$\langle \delta\psi | \psi_n \rangle = 0 \quad (36)$$

Гамильтониан \hat{H}_0 соответствует сохраняющему пространственную четность центрально симметричному полю. Поэтому $|\delta\psi\rangle$ удобно разложить по состояниям с определенными l, j : $|\delta\psi\rangle = \sum_x |\delta\psi\rangle_x$, $x = (-1)^{l+j+\frac{1}{2}} (j+\frac{1}{2})$.

Уравнение для радиальной части ВФ $|\delta\psi\rangle_x$ нетрудно получить проектированием уравнения (35) на соответствующий угловой спинор:

$$f'(r) + \frac{x}{r} f(r) - [2 + \alpha^2 (E_n - V(r))] g(r) = \alpha^2 \chi(r) \quad (37)$$

$$g'(r) - \frac{x}{r} g(r) + (E_n - V(r)) f(r) = F(r) + \varphi(r)$$

Радиальные компоненты f, g добавки $|\delta\psi\rangle_x$ определяются соотношением

$$|\delta\psi\rangle_x = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} f(r) \Omega_{j_z}(\frac{r}{r}) \\ i g(r) \tilde{\Omega}_{j_z}(\frac{r}{r}) \end{pmatrix} \quad (38)$$

Функции φ и χ в правой части уравнения (37) определяются формулой:

$$-(\hat{W}|n\rangle)_x + \langle n|\hat{W}|n\rangle|n\rangle = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} \varphi(r) \Omega_{j_e j_z}(\frac{r}{r}) \\ i\chi(r) \tilde{\Omega}_{j_e j_z}(\frac{r}{r}) \end{pmatrix} \quad (39)$$

где $(\hat{W}|n\rangle)_x$ - соответствующая угловая часть функции $\hat{W}|n\rangle$.
 $F(r) = \int Q(r, r') f(r') dr'$ - нелокальное обменное слагаемое.

Способы определения $|\delta\psi\rangle_x$ при $x = x_n$ и $x \neq x_n$ отличаются. Поэтому мы рассмотрим их отдельно. В пунктах а, б рассмотрим решение задачи при $E_n < 0$, в пункте в - при $E_n > 0$.

а) Диагональный случай ($x = x_n$).

Если $\varphi(r)$ и $\chi(r)$ в уравнении (37) стремятся к нулю при $r \rightarrow 0$ и $r \rightarrow \infty$, то при $E_n < 0$ тем же граничным условиям должна удовлетворять функция $\delta\psi$. Однако этих условий недостаточно для однозначного определения решения. Так как тем же граничным условиям удовлетворяет свободное решение $|n\rangle$, при любом β функция $|\delta\psi\rangle_x + \beta|n\rangle$ также будет решением. Поэтому нужная нам функция однозначно определяется после наложения условия ортогональности (36).

Алгоритм поиска решения следующий:

1) Определяется "свободное" решение (f_0, g_0) уравнения (37) при $\varphi(r), \chi(r), F(r) \equiv 0$ от точки $r = r_{\max}$ до первого нуля функции g_0 . Точка r_c , где $g_0(r_c) = 0$, берется за точку сшивки. Свободное решение при $r < r_c$ не используется.

2) В точке $r_0 \ll r_N$ налагаются граничные условия $f = g = 0$. Граничные условия при $r \rightarrow \infty$ зависят от вида оператора \hat{W} . Если это обычное локальное взаимодействие (сверхтонкое, слабое, электростатическое), то f и g полагаются равными нулю в некоторой точке $r = r_{\max}$, где φ, χ и функция $|n\rangle$ достаточно малы. Если же оператор \hat{W} не локален (например, обменное кулоновское взаимодействие), и правая часть падает значительно медленнее, чем свободное решение, то в качестве граничных условий, а также значений функции на больших расстояниях, используется квазиклассическое решение, полученное в [10].

3) Из-за наличия нелокального обменного взаимодействия уравнения (37) решаются итерациями. В качестве нулевого прибли-

жения используем решение в отсутствии обмена. Для его определения полагаем в (37) $F(r) = 0$ и при заданных в пункте 2) граничных условиях находим вынужденные решения слева и справа от точки сшивки r_c (при $r < r_c$ решение находится интегрированием слева направо, при $r > r_c$ - справа налево). Полученное таким образом решение имеет разрыв в точке r_c . Затем к решению при $r > r_c$ добавляем свободное решение (f_0, g_0) с таким весом, чтобы устранить разрыв верхней компоненты f . В нижней компоненте g остается конечный скачок Δg .

4) В дальнейших итерациях процедура, описанная в пункте 3), фактически, повторяется с той лишь разницей, что $F(r)$ и граничное условие справа определяется по функции на предыдущей итерации. Граничное условие слева не изменяется. Итерации прекращаются, когда скачок нижней компоненты $\Delta g/g$ станет меньше заданного значения. Необходимо отметить, что для ускорения сходимости в качестве входных функций на $(n+1)$ -й итерации используются взвешенные функции:

$$\begin{aligned} f_i^{(n+1)} &= \gamma f_f^{(n)} + (1-\gamma) f_f^{(n-1)} \\ g_i^{(n+1)} &= \gamma g_f^{(n)} + (1-\gamma) g_f^{(n-1)} \end{aligned} \quad (40)$$

Индекс f означает, что соответствующие функции получены в результате решения уравнения. Коэффициент γ выбирается так, чтобы скачок $\Delta g_i^{(n+1)} = 0$. Если при этом окажется, что необходимое $\gamma > 1$ или $\gamma < 0,1$, то полагается $\gamma = 1$ или $\gamma = 0,5$ соответственно.

5) Производится ортогонализация по формуле

$$\psi'(r) = \psi(r) - \langle \psi | n \rangle | n \rangle \quad (41)$$

6) Весь цикл вычислений, начиная с пункта 4, повторяется ("внешние итерации"). В качестве граничного условия при $r \rightarrow 0$ используется решение, полученное на предыдущей внешней итерации (в процессе внутренних итераций это граничное условие не меняется!). Внешние итерации продолжаются до тех пор, пока функция не перестанет изменяться.

Описанный алгоритм осуществляет подпрограмма SOLDRT.

б) Недиагональный случай ($\chi \neq \chi_n$).

Часть поправки к ВФ $|n\rangle \delta\psi_\chi$ с $\chi \neq \chi_n$ ортогональна $|n\rangle$ по угловым переменным. Поэтому специального наложения условия ортогональности к этой функции не требуется. Однако при вычислении корреляционных поправок, как правило, необходимо обеспечить ортогональность искомой функции $\delta\psi$ не только к $|n\rangle$, но и ко всем функциям кора (чтобы исключить запрещенные принципом Паули переходы в заполненные оболочки). Для большинства функций кора ортогональность можно обеспечить вычитанием этих функций из $\delta\psi$ по формулам теории возмущений уже после того, как функция $\delta\psi$ найдена. Исключения составляют те случаи, когда энергия соответствующей оболочки близка к E_n (например, отделена от нее лишь интервалом тонкой структуры). Для них такой счет является неустойчивым, и условие ортогональности к этой функции следует заложить непосредственно в подпрограмму определения $\delta\psi$. Таким образом, при решении уравнения (37) для случая $\chi \neq \chi_n$, по-прежнему, требуется обеспечить ортогональность решения к некоторой ВФ кора $|m\rangle$, однако, при данном $\chi \neq E_n$ уже не является собственным значением оператора \hat{H}_0 . Заметим, что в уравнении для ортогонализованной ВФ в правой части появляется дополнительное слагаемое $\langle m|\hat{W}|n\rangle|m\rangle$.

Алгоритм поиска решения построен следующим образом.

1) Определяются решения (f_0, g_0) уравнения (37) при $\psi(r), \chi(r), F(r) = 0$ от $r = r_{\max}$ до точки сшивки r_c и от $r_0 \ll r_N$ до r_c .

2) Находится вынужденное решение в этих областях при $F(r) = 0$. Это решение имеет скачок при $r = r_c$ как в верхней, так и в нижней компоненте. Эти скачки устраняются путем добавления решений (f_0, g_0) в правой и левой области (с разными коэффициентами!).

Получившаяся функция решала бы задачу в отсутствии обменного взаимодействия. В принципе, решение при $F(r) \neq 0$ можно было бы получить итерациями п.2). Однако оказывается, что такие итерации сходятся плохо или вообще не сходятся. Поэтому решение находится более сложным путем.

3) Используя полученное в п.2) решение в качестве нулевого приближения, находится вынужденное решение при включенном обмен-

ном взаимодействии. Скачок в верхней компоненте устраняется путем добавления решения (f_0, g_0) при $r > r_c$. В нижней компоненте остается конечный скачок. Затем процедура в п.3) повторяется до тех пор, пока решение не перестает изменяться. Подчеркнем, что граничные условия при $r = r_0$ остаются в этом случае неизменными. Как раз этим условием и обеспечивается стабильная сходимость.

4) Находится свободное решение \tilde{f}, \tilde{g} ($\chi = \varphi = 0$) при ненулевом обменном взаимодействии (заметим, что это решение отличается от (f_0, g_0) , которое вычислялось при $F(r) \equiv 0$). Это решение также содержит скачок нижней компоненты $\Delta\tilde{g}$ в точке $r = r_c$, т.к. решение с $E = E_n$ не является собственным для радиального уравнения при данном χ . Свободное решение (\tilde{f}, \tilde{g}) прибавляется к вынужденному с таким весом, чтобы занулить скачок нижней компоненты

$$\begin{aligned} f_1(r) &= f(r) + \alpha \tilde{f}(r) \\ g_1(r) &= g(r) + \alpha \tilde{g}(r) \end{aligned} \quad (42)$$

где $\alpha = (g_L(r_c) - g_R(r_c)) / (\tilde{g}_R(r_c) - \tilde{g}_L(r_c))$

5) Производится ортогонализация по формуле

$$\psi'(r) = \psi(r) - \langle \psi | m \rangle | m \rangle$$

6) Вычисления, описанные в пп.3)–5) повторяются до тех пор, пока функция не перестает изменяться ("внешние итерации"). Это происходит довольно быстро, поскольку сама необходимость внешних итераций обусловлена только вычислительными погрешностями.

Описанный алгоритм осуществляет подпрограмма *SOLD*.

Процедура определения поправки $\delta\psi$ к волновой функции $|n\rangle$ требует небольшого уточнения для случая, когда оператор возмущения не является одночастичным (например, кулоновское взаимодействие между электронами) [14]. Выражение (34) для $\delta\psi$ переписывается следующим образом:

$$\delta\psi = \sum_m \frac{a_k(nimj)}{E_n + E_i - E_m - E_j} |m\rangle \quad (43)$$

где $a_k(nimj)$ – обычный кулоновский интеграл. $\delta\psi$ удовлетворяет уравнению

$$(\hat{H}_0 - E) \delta \psi = P(r) \quad (44)$$

где $E = E_n + E_i - E_j$

$$P(r) = f_n(r) \left[\frac{1}{r^{k+1}} \int_0^r x^k f_i(x) f_j(x) dx + r^k \int_r^\infty \frac{f_i(x) f_j(x)}{x^{k+1}} dx \right]$$

Здесь даже при $\alpha = \alpha_n$ обычной является ситуация, когда E не есть собственное значение гамильтониана \hat{H}_0 . Поэтому и в этом случае вычисление $\delta \psi$ производится подпрограммой SOLD. Условие ортогональности накладывается к той функции коора, которая при заданном α имеет энергию, наиболее близкую к E .

в) Решение уравнения Штернгеймера при положительной энергии ($E_n > 0$).

Так как в непрерывном спектре всегда есть свободное решение уравнения с заданной энергией, рассматриваемый случай близок к ситуации, описанной в пункте "а". Решение находится следующим образом:

Сначала, путем итераций по обменному взаимодействию находится вынужденное решение при некоторых заданных граничных условиях при $r \rightarrow 0$ (например, при нулевых). Функция, являющаяся требуемым решением уравнения Штернгеймера, согласно формуле теории возмущений должна быть ортогональна к свободному решению при данной энергии. Поэтому далее из полученного вынужденного решения вычитается свободное (которое насчитывается заранее и задается в подпрограмму в качестве параметра) с таким коэффициентом, чтобы получившаяся функция имела в асимптотической области ($r \rightarrow \infty$) квазиклассическую фазу, отличающуюся от фазы свободного решения на $\pi/2$. Это условие обеспечивает ортогональность искомой функции к свободному решению. При вычитании свободного решения соответственно переопределяются граничные условия. Затем весь цикл вычислений повторяется до тех пор, пока решение не перестает изменяться (внешние итерации).

Описанный алгоритм осуществляет подпрограмма SOLCON.

Л и т е р а т у р а

1. И.М.Банд, В.И.Фомичев. Комплекс программ RAINB, ч. I-V; препринт ЛИЯФ - 498, 1979 г.
2. I.P. Grant, *Adv. Physics*, 19, 747, 1970.
3. J.C. Slater. *Quantum Theory of Atomic Structure*, New-York, Mc. Graw-Hill, 1960.
4. R. Latter, *Phys. Rev.*, 99, 510, 1955.
5. В.Ф.Братцев. Таблицы атомных волновых функций. "Наука", Ленинград, 1966 г.
6. В.Б.Берестецкий, Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский. Релятивистская квантовая теория, ч. I, Москва, 1968 г.
7. А.Н.Москалев, Р.М.Рындин, И.Б.Хриплович. Усп. физ. наук, 118, 409, 1976.
8. Д.Хартри. Расчёты атомных структур, ИЛ, 1960.
9. G.W. Pratt, *Phys. Rev.*, 88, 1217, 1952.
10. В.А.Дзюба, В.В.Фламбаум, Г.И.Сильвестров. Препринт ИЯФ 82-39, Новосибирск, 1982.
11. Ким Е. Мезонные атомы и ядерная структура. Москва, Атомиздат, 1975.
12. Kelly H.P., *Phys. Rev.*, 131, 684, 1963; 136B, 896, 1964; 144, 39, 1966
13. Sternheimer R.M., *Phys. Rev.*, 84, 244, 1951.
14. В.А.Дзюба, О.П.Сушков, В.В.Фламбаум. Препринт ИЯФ 82-85, Новосибирск, 1982 г.
15. Moore C.E. *Atomic Energy Levels*, NSRDS-NBS35, v. III, 1971
16. Eriksson K.B.S., Wenäker I., *Phys. Scr.*, 1, 21, 1970.

Таблица 1. Уровни энергии цезия (см^{-1})

Состояние	РХФ	РХФ+корреляции [14]	Эксперимент [15]
6s	27926	31440	31407
7s	12104	12924	12872
8s	6790	7116	7090
6p	18388	19667	19675
7p	9079	9478	9460
5d	14168	16318	16810
6d	7924	8780	8775
4f	6865	6916	6935

Таблица 2. Интервалы тонкой структуры уровней цезия (см^{-1})

Состояние	РХФ	РХФ+корреляции [14]	Эксперимент
6p	404	556	554 [15]
7p	151	185	181 [15]
5d	-22	63	97,6 [16]
6d	0,028	48	42,9 [15]
4f	-0,217	-0,180	-0,1813 [16]

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
В в е д е н и е.....	3
§ 1. Уравнения ХФС и РХФ для атомов с замкнутыми оболочками.....	4
§ 2. Выбор координатной сетки и интегрирование уравнений на одном шаге.....	6
§ 3. Граничные условия.....	7
§ 4. Решение уравнения Дирака в фиксированном потенциале.....	9
§ 5. Процедура самосогласования в методе Хартри-Фока-Слэйтера.....	10
§ 6. Решение уравнения Дирака в фиксированном нелокальном потенциале.....	10
§ 7. Решение уравнения Дирака с учетом конечного размера ядра.....	13
§ 8. Процедура самосогласования в методе РХФ.....	14
§ 9. Возбужденные состояния дискретного и непрерывного спектра.....	15
§10. Неоднородное уравнение Дирака (Уравнение Штернгеймера).....	16
а) диагональный случай ($\mathcal{E} = \mathcal{E}_n$).....	
б) недиагональный случай ($\mathcal{E} \neq \mathcal{E}_n$).....	
в) решение уравнения Штернгеймера для положительной энергии ($E_n > 0$).....	