

Załącznik nr 2

do wniosku dr Magdaleny Elantkowskiej
o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Autoreferat (w języku polskim)

Spis treści

1	Imię i nazwisko	1
2	Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	1
3	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	1
4	Przebieg pracy naukowej	1
4.1	Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora	1
4.2	Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora	2
5	Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego	5
5.1	Wykaz prac stanowiących jednotematyczny cykl publikacji	5
5.2	Omówienie celu naukowego w.w. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	6
5.2.1	Wstęp	6
5.2.2	Charakterystyka zaproponowanej metody opisu oddziaływań elektromagnetycznych w atomie	7
5.2.3	Omówienie prac H1, H2 i H3 z jednotematycznego cyklu publikacji	9
5.2.4	Ewolucja metody opisu oddziaływań elektromagnetycznych w atomie	12
5.2.5	Omówienie prac H4 - H12 z jednotematycznego cyklu publikacji	13
5.2.6	Podsumowanie	27
5.3	Informacja o pozostałych osiągnięciach naukowo-badawczych	29
5.4	Plany naukowe na przyszłość	29

1 Imię i nazwisko

Magdalena Elantkowska

2 Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

- magister fizyki - Wydział Matematyki i Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, 1984 r.

Tytuł pracy magisterskiej - *Analiza schematu energetycznego atomu bizmutu na podstawie badania struktury nadsubtelnej*

Promotor - prof. dr hab. Jerzy Dembczyński

- doktor nauk fizycznych w zakresie fizyki - Wydział Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, 1994 r.

Tytuł rozprawy doktorskiej - *Struktura nadsubtelna poziomów elektronowych konfiguracji $4f^6 5d6s^2$ atomu europu*

Promotor - prof. dr hab. Jerzy Dembczyński

3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 01.09.1984 - 30.09.1985 - asystent stażysta

Laboratorium Spektroskopii Atomowej, Instytut Fizyki Politechniki Poznańskiej.

- 01.10.1985 - 30.09.1994 - asystent

Zakład Fizyki Atomowej, Instytut Fizyki Politechniki Poznańskiej.

- od 01.10.1994 - adiunkt

Zakład Fizyki Atomowej, Instytut Fizyki Politechniki Poznańskiej.

Katedra Fizyki Atomowej, Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej - po utworzeniu wydziału w 1997 r.

Katedra Inżynierii i Metrologii Kwantowej, Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej - zmiana nazwy katedry od 2006 r.

Laboratorium Inżynierii i Metrologii Kwantowej, Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej - przekształcenie katedry w laboratorium od 1 grudnia 2012 r.

Zakład Inżynierii i Metrologii Kwantowej, Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej - obecnie.

4 Przebieg pracy naukowej

4.1 Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

W wrześniu 1984 roku podjęłam pracę w Laboratorium Spektroskopii Atomowej Instytutu Fizyki Politechniki Poznańskiej, kierowanym przez prof. Jerzego Dembczyńskiego. W tym zespole prowadzono prace badawcze nt. „doświadczalnych i teoretycznych badań oddziaływania powłoki elektronicznej z jądrem atomowym”. Ich celem było opracowanie metody, która pozwoliłaby na interpretację

wyników doświadczalnych, najdokładniejszych na ówczesne czasy wyniki, dotyczących rozszczepień nadsubtelnych. Uzyskiwano je, wykorzystując metodę podwójnego rezonansu na strumieniu atomowym i w pułapce Paula, we własnym laboratorium, jak i w ośrodkach zagranicznych, z którymi zespół współpracował, kierowanymi przez prof. Wolfganga Ertmera i prof. Wolfganga Paula z Uniwersytetu w Bonn oraz prof. Gintera Wertha z Uniwersytetu w Mainz.

W pierwszych dwóch latach zostałam włączona w prace dotyczące badań nad strukturą subtelną atomu bizmutu i arsenu, które zakończyły się publikacją [1].

W latach 1986-90 uczestniczyłam, wraz z pracownikami Zakładu Fizyki Atomowej, w projekcie Problem CPBP 01.12.4.12, kierowanym przez prof. Bogusławę Jeżowską-Trzebiatowską. W ramach tego projektu zajmowałam się analizą widm elektronowych pierwiastków ziem rzadkich, w szczególności uzyskaniem opisu stanów elektronowych atomu ameryku i europu. Praca dotycząca atomu ameryku została zakończona obszerną publikacją, wykonaną we współpracy z Centrum Badań Jądrowych w Karlsruhe [2]. Zaprezentowane w tej publikacji wzory matematyczne, opisujące oddziaływania w strukturze subtelnej i nadsubtelnej atomów o konfiguracji $nl^N n' l' n'' l''$, przewidziane w ramach pierwszego rzędu rachunku zaburzeń, są mojego autorstwa. Dzięki tym formułom przeprowadzono parametryzację struktury nadsubtelnej i następnie wyznaczono moment kwadrupolowy jądra ameryku.

Prace dotyczące badania widm elektronowych atomu europu były przeze mnie kontynuowane i stały się podstawą mojej rozprawy doktorskiej. W tym celu, w ramach projektu DAAD, odbyłam w 1988 roku staż w Instytucie Fizyki Uniwersytetu w Hanowerze. Wykonałam w tamtejszym laboratorium pomiary rozszczepień nadsubtelnych kilkunastu linii atomu europu metodą spektroskopii laserowej na strumieniu atomowym. W celu zinterpretowania uzyskanych wyników eksperymentalnych przeprowadziłam analizę struktury subtelnej w przybliżeniu wielokonfiguracyjnym, uwzględniając po raz pierwszy konfigurację typu $nl^N (n' l')^2 n'' l''$. Wyniki zostały przedstawione w publikacji [3] oraz w rozprawie doktorskiej.

W latach 1992-93 przebywałam na stypendium w Instytucie Fizyki Eksperymentalnej Uniwersytetu Technicznego w Grazu. W czasie tego pobytu wykonałam pomiary struktury nadsubtelnej atomu tantalu metodą spektroskopii laserowej w katodzie wnekowej, które zostały opublikowane we wspólnym artykule [4].

Moja praca naukowa przed doktoratem była związana z działalnością eksperymentalną - wykorzystaniem technik spektroskopii laserowej w celu poszerzenia bazy danych doświadczalnych z zakresu struktury nadsubtelnej oraz z badaniami teoretycznymi, dotyczącymi struktury subtelnej i nadsubtelnej atomów złożonych, ograniczonymi jednak tylko do oddziaływań opisanych w ramach pierwszego rzędu rachunku zaburzeń.

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nauk fizycznych, od 01.10.1994 zostałam zatrudniona na stanowisku adiunkta w Zakładzie Fizyki Atomowej Instytutu Fizyki Politechniki Poznańskiej.

4.2 Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

W literaturze światowej znajdują się artykuły dotyczące struktury nadsubtelnej, w których interpretacja wyników doświadczalnych oparta jest na teoriach podanych przez Sandarsa i Becka [5], Judda [6, 7], Bauche'a i Judda [8], Bauche-Arnoult [9, 10] czy Armstronga [11]. Po zastosowaniu w tych pracach modeli ww. autorów, rozbieżności wyznaczonych parametrów struktury nadsubtelnej, w stosunku do ich wartości uzyskanych doświadczalnie, dochodziły do kilkuset procent. Autorzy ci bowiem ograniczali przyczynki do struktury nadsubtelnej, wynikające z drugiego rzędu rachunku zaburzeń, jedynie do wzbudzeń do rdzenia nl^N [7-9] lub co najwyżej do konfiguracji $nl^N n' s$ [10] i opisywali je za pomocą parametru Δ , który jest ilorazem efektów drugiego i pierwszego rzędu rachunku zaburzeń. Takie podejście wprowadzało błąd systematyczny do rozważań, ponieważ, jak później wykazałam (prace **H4**, **H9**, **H10**), istnieje wiele przypadków, w których elementy macierzowe drugiego rzędu są różne od zera, a pierwszego rzędu znikają. Wówczas parametr Δ dążyłby do nieskończoności i uzyskiwane wyniki są błędne. W związku z powyższym w grupie, w której pracowałam, podjęto prace nad metodą parametryzowania struktury nadsubtelnej. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora aktywnie w tych pracach uczestniczyłam.

Przedmiotem mojej działalności naukowej stało się badanie oddziaływań pomiędzy elektronami oraz oddziaływań poszczególnych elektronów z jądrem atomu w celu pokazania możliwości ilościowego określania poszczególnych rodzajów oddziaływań elektromagnetycznych do obserwowanych rozszczepień nadsubtelnych, wynikających ze stosowania do opisu struktury atomu złożonego, zarówno pierwszego, jak i drugiego rzędu rachunku zaburzeń. Powyższe badania były realizowane przeze mnie w ramach grantów i bieżącej działalności naukowej.

W latach 1993-97 uczestniczyłam jako wykonawca w realizacji projektów badawczych KBN Nr 2P30205204 „Wyznaczanie wyższych momentów jądrowych w pułapce Paula” oraz KBN Nr 2P30218206 „Budowa zestawu do spektroskopii swobodnych jonów w pułapce Paula. Wyznaczanie statycznych parametrów jąder atomów ziem rzadkich”. Moja rola w tych projektach dotyczyła głównie badania struktury elektronowej atomu i jonu praeodymu, a wyniki tej analizy zostały opublikowane [12].

W ramach projektu KBN Nr 0T11F01008p01, realizowanego w latach 1995-98 pod kierunkiem prof. Jacka Rychlewskiego wspólnie z Instytutem Chemii Bioorganicznej PAN, który dotyczył tzw. obliczeń wielkiej skali dla układów atomowych i molekularnych przy użyciu komputerów dużej mocy w Poznańskim Centrum Superkomputerowo-Sieciowym, stworzyłam formuły umożliwiające obliczanie współczynników kątowych operatorów oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy konfiguracjami do trzech otwartych podpowłok elektronowych (praca **H2**).

W prowadzonych od 1995 roku pracach związanych z tworzeniem metody do półempirycznej analizy struktury subtelnej i nadsubtelnej atomu złożonego w przybliżeniu wielokonfiguracyjnym, które doprowadziły do powstania pakietu programów do opisu struktury atomów, mój udział był znaczący. Jestem autorem większości formuł matematycznych, opisujących oddziaływania elektromagnetyczne w atomie, które zostały zapisane w formie procedur obliczeniowych. Efekty tych badań do roku 2000 są zawarte w publikacjach **H1**, **H2** i [13] oraz prezentowane były w licznych doniesieniach konferencyjnych.

W następnych latach zostały podjęte ponownie prace nad badaniem struktury elektronowej atomów z otwartymi podpowłokami 4f. Motywacją do tych badań stały się nowe dane doświadczalne dla pierwiastków ziem rzadkich oraz rozwijające się coraz szybciej możliwości obliczeniowe. Włączenie do obliczeń konfiguracji z czterema otwartymi podpowłokami stało się niezbędne. Wyprowadziłam w tym celu wzory analityczne na współczynniki kątowe operatorów, opisujących oddziaływania subtelne i nadsubtelne pomiędzy konfiguracjami w systemach elektronowych do czterech otwartych podpowłok, przewidziane w ramach pierwszego rzędu rachunku zaburzeń. Prace wykorzystujące ww. formuły do przeprowadzenia analizy struktury subtelnej i nadsubtelnej atomu europu i praeodymu zakończyły się publikacjami [14, 15].

Równocześnie prowadziłam badania dotyczące zastosowania drugiego rzędu rachunku zaburzeń do opisu struktury atomu. Na podstawie wyprowadzonych przeze mnie formuł matematycznych, umożliwiających obliczanie współczynników kątowych operatorów tworzących hamiltonian, można było uwzględnić w macierzy energii przyczynki, wynikające z rozważenia wirtualnych wzbudzeń jednego elektronu z powłok otwartych do pustych. Rozszerzyło to możliwości opracowywanego w Katedrze Fizyki Atomowej autorskiego pakietu programów do półempirycznej analizy struktury elektronowej atomu złożonego. Wyniki badań zostały zaprezentowane w obszernym artykule, dotyczącym interpretacji oddziaływań subtelnych i nadsubtelnych w atomie skandu w bazie wielu konfiguracji parzystych (praca **H3**). Ważnym elementem tej publikacji są zamieszczone w niej przewidywane wartości stałych struktury nadsubtelnej dla poziomów elektronowych w szerokim zakresie energetycznym, co stanowi istotną pomoc w planowaniu prac doświadczalnych.

Rozwój technik spektroskopowych oraz uzyskiwane w Katedrze Inżynierii i Metrologii Kwantowej nowe wyniki eksperymentalne implikowały prace interpretacyjne, dotyczące półempirycznej analizy struktury atomowej badanych pierwiastków, w których aktywnie uczestniczyłam [16–18].

W latach 2000-2004 byłam głównym wykonawcą projektu badawczego finansowanego przez KBN pt. „Weryfikacja modelu oddziaływań nadsubtelnych w atomie w tym hipotezy istotnego wpływu splełtania stanów jądra i powłoki elektronowej” (KBN 2 P03B 056 24) oraz projektu badawczego fi-

nansowanego przez MNiSW pt. „Kompletny pakiet programów do opisu struktury atomów złożonych oraz określenie jej atrybutów na podstawie baz danych doświadczalnych” (MNiSW N519 033 32/4065) w latach 2007-2010. Projekty te przyczyniły się dalszej rozbudowy tworzonego pakietu programów, szczególnie do rozszerzenia części związanej z parametryzacją struktury nadsubtelnej. W ramach tego ostatniego powstała fundamentalna praca **H4**, w której na przykładzie atomu lantanu, wykazano, że bezpośrednia diagonalizacja macierzy struktury nadsubtelnej pozwala na poprawne rozdzielenie przyczynków do rozszczepień nadsubtelnych, pochodzących od kolejnych rzędów oddziaływań (magnetycznego dipolowego, elektrycznego kwadrupolowego, itd.). Przeprowadzona została w niej również analiza porównawcza pomiędzy dwoma metodami parametryzacji struktury atomu, uwzględniającymi wzbudzenia „zamknięta powłoka-otwarta powłoka” lub „otwarta powłoka-pusta powłoka”. Efektem mojej pracy było stworzenie wszystkich formuł matematycznych, opisujących ww. wzbudzenia, które zostały zapisane w formie wspomnianych procedur komputerowych. W ramach tego projektu zaczęto również realizować zagadnienie półempirycznej parametryzacji przejść elektronowych. W tym celu wyproceedziłam wzory na współczynniki kątowe elementów macierzowych, reprezentujących elektryczny moment dipolowy, dla każdej pary rozważanych konfiguracji.

W latach 2011-14 byłam wykonawcą projektu „Procedura komputerowego projektowania nuklearnego wzorca częstotliwości” (NCN N N519 650740). W ramach tego projektu rozszerzono parametryzację struktury subtelnej i nadsubtelnej, w celu uwzględnienia konfiguracji elektronowych najczęściej pojawiających się w realnym atomie. Wszystkie formuły matematyczne, opisujące oddziaływania elektromagnetyczne występujące w atomie złożonym, dzięki którym uogólniono pakiet programów, zostały przeze mnie wyprowadzone. Wykorzystano je w przeprowadzonej analizie struktury atomu tantalu, a wyniki przedstawiono w publikacji [19], stanowiącej aplikację ww. pakietu programów. Podsumowaniem realizowanego projektu było zaproponowanie metody, której jestem jej współautorem, znalezienia izomerowego stanu jądra toru za pomocą badań struktury nadsubtelnej (praca **H11**). Poszukiwany stan jest kandydatem do nuklearnego wzorca częstotliwości.

Wieloletnia współpraca z prof. J. Dembczyńskim i dr J. Ruczkowskim zaowocowała uniikatowym w skali światowej pakietem programów, służącym do opisu struktury atomu złożonego i wykorzystującym metody półempiryczne, alternatywne do teoretycznych obliczeń *ab-initio*. Pakiet nasz został zacytowany, obok COWAN CODE [20] i innych uznanych programów do obliczeń struktury atomu, przez Aleksandra Kramidę w wykładzie pt. „Critical evaluation and estimation of uncertainties of atomic spectral data at NIST” wygłoszonym na konferencji *Sensitivity, Error and Uncertainty Quantification for Atomic, Plasma, and Material Data* w 2015 r. (<http://www.iacs.stonybrook.edu/sites/iacs.stonybrook.edu/files/pages/971/files/kramida.pdf>).

Wspomniany wyżej autorski pakiet programów powstał przy znaczącym moim udziale. Chciałabym podkreślić, że wprawdzie efekt końcowy jest wynikiem pracy grupowej, to każdy współwykonawca realizował inne, równoległe i niezależnie sprecyzowane zadania naukowe. Główne idee związane z opisem struktury atomu są autorstwa mojego i prof. J. Dembczyńskiego, formuły analityczne zostały wyprowadzone przeze mnie, natomiast algorytmy oraz prace związane z rozwojem oprogramowania są autorstwa dr J. Ruczkowskiego. Wspólnym wkładem w rozwój metody są prace związane z testowaniem poprawności formuł oraz programów. Jestem autorem około 600 formuł, przedstawiających wszystkie oddziaływania elektromagnetyczne występujące w atomie, wykorzystując do opisu, zarówno pierwszy, jak i drugi rząd rachunku zaburzeń. Było to możliwe przy zastosowaniu symetrii operatorów oraz skomplikowanych metod sprzęgania orbitalnych i spinowych momentów pędu, wykorzystując, znaną w literaturze pod nazwą, algebrę Racah [21–25]. Poprzez uwzględnienie konfiguracji elektronowych, składających się z N elektronów rozmieszczonych łącznie do czterech otwartych podpowłok, koniecznym było zastosowanie symboli nj aż do $15j$. Szczegółowy opis metody parametryzacji struktury subtelnej i nadsubtelnej atomu, wraz z jawnym przedstawieniem formuł analitycznych stosowanych do obliczania współczynników kątowych odpowiednich operatorów i przykładami jej zastosowania, zaprezentowałam w cyklu publikacji pod wspólnym tytułem: *Construction of the energy matrix for complex atoms* (prace **H5-H10**), które stanowią istotną część mojego osiągnięcia będącego podstawą ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitacyjnego. Opisana

metoda została przedstawiona również w artykułach, które powstały we współpracy z zagranicznymi grupami doświadczalnymi i dotyczyły badań nad strukturą atomu niobu oraz jonu tantalu [26, 27].

W latach 2012-16 współuczestniczyłam w opracowywaniu, zaproponowanej przez dr J. Ruczkowskiego, metody półempirycznego opisu przejść elektrycznych dipolowych (określenia mocy oscylatorów (gf)). Metoda ta wykorzystuje precyzyjnie wyznaczone funkcje falowe za pomocą przedstawionego wyżej autorskiego sposobu ich uzyskiwania. Jestem współautorem publikacji, które powstały w ramach badań dotyczących opisu przejść elektrycznych dipolowych [28–35].

W 2016 roku, po opublikowaniu przez współpracowników z Zakładu wyników pomiarów, dotyczących systematycznych badań struktury nadsubtelnej atomu terbu [36, 37], podjęliśmy wspólnie z dr J. Ruczkowskim współpracę z dr A. Sikorskim z Instytutu Automatyki i Inżynierii Informatycznej Wydziału Elektrycznego Politechniki Poznańskiej, dotyczącą optymalizacji procedur wyznaczania funkcji własnych. Wyniki współpracy zostały wstępnie wykorzystane w przeprowadzonej analizie struktury subtelnej i nadsubtelnej atomu terbu (praca **H12**). W czerwcu 2016 roku dr A. Sikorski uzyskał grant *Microsoft Azure for Research*, w ramach którego zaproponowałam obliczenia dużej skali dla atomów ziem rzadkich. Dalsza optymalizacja procedur wraz z dostosowaniem ich do architektury *Microsoft Azure* umożliwi obliczenia w pełnej bazie stanów SL dla rdzenia $4f^N$ i pokaże, czy stosowane dotychczas ograniczenia istotnie wpływały na uzyskiwane wyniki dotyczące analizy struktury subtelnej i nadsubtelnej atomów złożonych.

5 Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

Jako osiągnięcie naukowe wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.) wskazuję jednotematyczny cykl publikacji pt. *Opis efektów wzbudzeń jedno- i dwuelektronowych, z powłok zamkniętych do otwartych i pustych oraz z powłok otwartych do pustych, w strukturze subtelnej i nadsubtelnej atomów złożonych*.

5.1 Wykaz prac stanowiących jednotematyczny cykl publikacji

(Podano Impact Factor czasopisma dla roku opublikowania pracy za wyjątkiem prac opublikowanych po 2015 r.)

- H1) J. Dembczyński, G. Szawioła, **M. Elantkowska**, E. Stachowska, J. Ruczkowski, *Construction of energy matrix for complex atoms in space of $(nd + n's)^{N+2} + \sum_{i,j} nd^{N+2-w_i-w_j} n_i l_i^{w_i} n_j l_j^{w_j}$ (where $w_i + w_j \leq 2$) configurations*, *Physica Scripta* **54** (1996) 444-457; IF=0.827
- H2) **M. Elantkowska**, J. Ruczkowski, J. Dembczyński, *Construction of Energy Matrix for Complex Atoms. Part 2*, *Physica Scripta* **58** (1999) 49-51; IF=0.663
- H3) J. Dembczyński, **M. Elantkowska**, J. Ruczkowski, D. Stefańska, *Semi-empirical predictions of even atomic energy levels and their hyperfine structure for the scandium atom*, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **93** (2007) 149-165; IF=3.207
- H4) J. Dembczyński, **M. Elantkowska**, B. Furmann, J. Ruczkowski, D. Stefańska, *Critical analysis of the methods of interpretation in the hyperfine structure of free atoms and ions: case of the model space $(5d+6s)^3$ of the lanthanum atom*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** (2010) 065001 (20pp); IF=1.902
- H5) **M. Elantkowska**, J. Ruczkowski, J. Dembczyński, *Construction of the energy matrix for complex atoms. Part I: General remarks*, *Eur. Phys. J. Plus* **130** (2015) 14 (8pp); IF=1.521

- H6) **M. Elantkowska**, J. Ruczkowski, J. Dembczyński, *Construction of the energy matrix for complex atoms. Part II: Explicit formulae for inter-configuration interactions*, Eur. Phys. J. Plus **130** (2015) 15 (15pp); IF=1.521
- H7) **M. Elantkowska**, J. Ruczkowski, J. Dembczyński, *Construction of the energy matrix for complex atoms. Part III: Excitation of two equivalent electrons from a closed shell into an open shell or an empty shell*, Eur. Phys. J. Plus **130** (2015) 83 (16pp); IF=1.521
- H8) **M. Elantkowska**, J. Ruczkowski, J. Dembczyński, *Construction of the energy matrix for complex atoms. Part IV: Excitation of one electron from a closed shell into an open shell*, Eur. Phys. J. Plus **130** (2015) 170 (35pp); IF=1.521
- H9) **M. Elantkowska**, J. Ruczkowski, J. Dembczyński, *Construction of the energy matrix for complex atoms. Part V: Electrostatically correlated spin-orbit and electrostatically correlated hyperfine interactions*, Eur. Phys. J. Plus **131** (2016) 47 (37pp); IF(2015)=1.521
- H10) **M. Elantkowska**, J. Ruczkowski, J. Dembczyński, *Construction of the energy matrix for complex atoms. Part VI: Core polarization effects*, Eur. Phys. J. Plus **131** (2016) 429 (15pp); IF(2015)=1.521
- H11) J. Dembczyński, **M. Elantkowska**, J. Ruczkowski, *Method for detecting the isomeric state $I = (3/2)^+$ in ^{229}Th with laser-induced fluorescence*, Phys. Rev. A **92** (2015) 012519 (19pp); IF=2.808
- H12) D. Stefańska, **M. Elantkowska**, J. Ruczkowski, B. Furmann, *Fine- and hyperfine structure investigations of even configuration system of atomic terbium*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **189** (2017) 441-456; IF(2015)=2.859

5.2 Omówienie celu naukowego w.w. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

5.2.1 Wstęp

Poznanie struktury atomu, mechanizmów oddziaływania pomiędzy poszczególnymi elektronami oraz oddziaływania powłoki elektronowej z jądrem atomu jest związane ze znalezieniem możliwie jak najdokładniejszej funkcji falowej opisującej stan atomu. Poszukiwanie funkcji falowej, charakteryzującej badany „obiekt” jest również ważnym celem badań, pozwalających na interpretację wyników eksperymentalnych dla swobodnych atomów i jonów, uzyskiwanych różnorodnymi metodami. Znajomość dokładnej funkcji falowej pozwala w konsekwencji na określanie, zgodnie z regułami mechaniki kwantowej, wartości oczekiwanych obserwabli, to jest przewidywanych wartości atrybutów struktury atomu, które są mierzalne, a zatem możliwa jest doświadczalna ich weryfikacja. Takimi atrybutami są, na przykład wartości energii poziomów w atomie, czasy życia atomu w stanach wzbudzonych, jak również wartości energii podpoziomów struktury nadsubtelnej, w przypadku, gdy jądro atomu posiada moment pędu $I > 0$, a obliczenia są prowadzone w bazie $|SLJF\rangle$. Właściwe przewidywanie wartości obserwabli jest w szczególności ważne nie tylko dla tworzenia precyzyjnych modeli poszczególnych atomów, ale także w zastosowaniach technologicznych, np. poszukiwania nowych standardów częstości w obszarze optycznym czy w projektowaniu nuklearnego wzorca częstości.

Do opisu struktury atomu stosuje się alternatywnie dwie metody - teoretyczną metodę *ab-initio* i metodę półempiryczną, opartą na wykorzystaniu doświadczalnie wyznaczonych wartości energii poziomów elektronowych i rozwijaną w zespole, w którym pracowałam.

W opisie *ab-initio* postuluje się funkcję falową, opisującą stany elektronu, w której część kątowna (suma momentów pędu w atomie) wynika z zasad mechaniki kwantowej, a część radialna wynika z przyjętego modelu funkcji jednoelektronowych. Na tej podstawie wyznacza się całki radialne (całki Slatera) i całki oddziaływania spin-orbita, które wprowadzane są do równania wiekowego, a w wyniku jego rozwiązania uzyskuje się spodziewane wartości energii poziomów elektronowych.

W proponowanej autorskiej metodzie procedowanie jest odwrotne. Do równania wiekowego wprowadza się eksperymentalne wartości energii znanych poziomów elektronowych i w wyniku procedury dopasowania wyznaczone są parametry radialne. Całki te opisują przyczynki od oddziaływań przewidzianych w ramach pierwszego i drugiego rzędu rachunku zaburzeń, które są następnie wykorzystywane do wyznaczenia amplitud wektorów własnych w przyjętej bazie stanów.

Głównym celem naukowym prac opisanych w cyklu publikacji **H1-H12** było określenie oddziaływań, będącym efektem jedno- i dwuelektronowych wzbudzeń, z powłok zamkniętych do otwartych i do pustych oraz z powłok otwartych do pustych, w strukturze elektronowej atomu złożonego (tzw. *many-body perturbation effects*), co pozwoliło znacząco rozszerzyć wiedzę na temat oddziaływań elektromagnetycznych w atomie.

Prace wykonane przeze mnie we współpracy z prof. J. Dembczyńskim i dr J. Ruczkowskim umożliwiły w rezultacie wytworzenie autorskiego pakietu programów, służącego do jednoczesnego określania wszystkich atrybutów atomu lub jonu swobodnego, wykorzystując bazy danych zawierające bezpośrednie pomiary częstotliwości lub długości fal emitowanych względnie absorbowanych przez swobodne atomy lub jony, uzyskiwane zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i na podstawie badań astrofizycznych.

Pomiary wykonane metodą podwójnego rezonansu na strumieniu atomowym [16], metodą podwójnego rezonansu w pułapce Paula [38–40] czy metodą laserowo indukowanej fluorescencji, bądź metodą optogalwaniczną [17, 18, 41–43] były dla mnie podstawą do poszukiwania najlepszych rozwiązań do opisu struktury atomu.

W powstającej przez lata metodzie, zapisanej w końcowym etapie w postaci procedur komputerowych, wykorzystywałam na początku idee parametryzacji struktury atomu (oddziaływania subtelne i nadsubtelne) zaproponowane w latach 1980-85 przez Dembczyńskiego i współpracowników [44, 45].

Od roku 2007, głównie w ramach grantów MNiSW N519 033 32/4065 i NCN N N519 650740, rozwijałam zaproponowane przeze mnie, nowe podejście dotyczące charakterystyki struktury atomu złożonego. Polega ono na włączeniu, zarówno do macierzy struktury subtelnej, jak i nadsubtelnej oddziaływań opisanych przez wzbudzenia z zamkniętych podpowłok do otwartych i do pustych. Moim zdaniem jest to najlepsza droga do wyznaczenia precyzyjnych funkcji falowych oraz uzyskania informacji o oddziaływaniach w atomie złożonym.

Opracowywaną i ciągle udoskonalaną półempiryczną metodę opisu atomu zastosowano wielokrotnie do analizy struktury różnych pierwiastków [3, 14–16, 19] oraz **H3**, natomiast same procedury i oryginalne formuły matematyczne zostały wcześniej opublikowane tylko fragmentarycznie [2] oraz **H1**, **H2** i **H4**. Pełen opis efektów występujących w atomie złożonym z dokładnością do drugiego rzędu rachunku zaburzeń wymagał wyprowadzenia i zaprogramowania około 600 formuł analitycznych, bazujących na teorii kwantowego dodawania momentów pędu. Należy podkreślić, że w konstrukcji macierzy energii nie założono żadnych uproszczeń, które spowodowałyby zaniedbanie pewnych oddziaływań, tylko z powodu przypuszczeń, iż te oddziaływania mogą być nieistotne. Dlatego też dopiero w latach 2015-16, po wielokrotnym sprawdzeniu modelu, zaprezentowano w sposób szczegółowy i wyczerpujący ideę pełnego opisu struktury atomu złożonego, która jest zawarta w sześciu pracach (**H5-H10**) stanowiących część jednotematycznego cyklu publikacji.

5.2.2 Charakterystyka zaproponowanej metody opisu oddziaływań elektromagnetycznych w atomie

Zaproponowany model opisu oddziaływań elektromagnetycznych pomiędzy elektronami w atomie oraz elektronów z jądrem atomu, może być zastosowany dla każdego atomu lub jonu, występującego w przyrodzie, o dowolnie wybranym układzie konfiguracji elektronowych, określonym zgodnie z prawami fi-

zyki kwantowej. Liczba rozważanych, wirtualnych wzbudzonych konfiguracji elektronowych ma wpływ tylko na rozmiary rozwiązywanego równania wiekowego, a zatem dokładność przewidywań będzie zależna wyłącznie od możliwości obliczeniowych użytych systemów komputerowych, pod warunkiem, że zostały w sposób prawidłowy uwzględnione wszystkie przyczynki do struktury atomu, wynikające z oddziaływań elektromagnetycznych.

Problem ten został zaprezentowany w cyklu przedłożonych przeze mnie publikacji **H1-H12**, w których pokazano, że obserwowane wielkości oddziaływań elektromagnetycznych w atomie są sumą dobrze zdefiniowanych przyczynków, opisanych w pierwszym i drugim rzędzie rachunku zaburzeń. Przyczynki pierwszego rzędu rachunku zaburzeń są możliwe do przewidzenia metodami *ab-initio* i mogą być używane jako wartości startowe w procedurze dopasowywania wartości obliczanych do wartości doświadczalnych, natomiast dla przyczynków drugiego rzędu nie jest to raczej możliwe, ponieważ efektywna liczba kwantowa orbitala nl w sposób dyskretny dąży do nieskończoności. Zasugerowany przeze mnie model opisu struktury atomu w pełni uwzględnia przyczynki do wartości energii poziomów elektronowych oraz do rozszczepień nadsubtelnych, mające swe źródło we wzbudzeniach jednego, względnie dwóch elektronów z zamkniętych powłok do otwartych lub z zamkniętych powłok do pustych, które są przewidziane przez drugi rząd rachunku zaburzeń.

Wielkość każdego oddziaływania w strukturze atomu zapisywana jest w postaci iloczynu, tak zwanej części kątowej, która jest sumą dodawania momentów pędów zgodnie z prawami fizyki kwantowej, przypisanych poszczególnym elektronom i jądra w atomie i tak zwanej części radialnej, opisującej stałą w czasie gęstość prawdopodobieństwa położenia elektronu w przestrzeni xyz . Opis poszczególnych oddziaływań w wielowymiarowej przestrzeni zapisany w postaci iloczynu (część kątowa)*(część radialna) prowadzi do utworzenia równania wiekowego, którego wartości własne energii E zależą od wyżej wspomnianych części radialnych. Stosując procedurę dopasowania wyliczanych i doświadczalnych wartości energii metodą najmniejszych kwadratów, wyznacza się wartości części radialnych poszczególnych oddziaływań i uzyskuje się funkcje falowe, opisujące wszystkie stany atomu dla zdefiniowanego systemu konfiguracji elektronowych. Wykorzystywanie w sposób iteracyjny coraz większej ilości danych doświadczalnych prowadzi za każdym razem do dokładniejszego określenia części radialnych, wspomnianych wyżej funkcji falowych.

Dostępne bazy danych doświadczalnych, z których na podstawie analizy linii widmowych przejść pomiędzy poziomami energetycznymi atomów, uzyskuje się opis poziomów elektronowych poprzez ich energię, wartość czynnika Landego g_J , czas życia oraz wartości stałych struktury nadsubtelnej, stanowiły dane wejściowe do opracowanego z moim udziałem pakietu programów. W oparciu o przyjęty model opisu struktury atomu, pozwala on również na przewidywanie wymienionych wyżej atrybutów.

Inne podejście do badań dotyczących struktury atomu, to rozgraniczenie na analizę struktury subtelnej (badania oddziaływań pomiędzy elektronami w polu centralnym jądra atomu), analizę struktury nadsubtelnej (oddziaływania poszczególnych elektronów z momentami elektromagnetycznymi jądra ($I > 0$)) czy badania prawdopodobieństw przejść radiacyjnych. W każdym z tych obszarów wytworzono autonomiczne metody badawcze o zróżnicowanym stopniu dokładności. Metody i osiągnięcia w obszarze struktury subtelnej są przedstawione w przeglądowej pracy Judda [46], sposoby opisu struktury nadsubtelnej w pracach Sandarsa i Becka [5], Wybourn'e'a [47], Woodgate'a [48], Bauche'a i Judda [8], Bauche-Arnoult [9, 10], Childsa [49] oraz Lindgrena i Rosena [50], a przejścia radiacyjne np. w pracach Kurucza [51] i Wiese'a [52].

Jak już wcześniej wspomniano, funkcje falowe opisujące stany elektronowe mogą być postulowane *ab-initio* i weryfikowane przez porównywanie otrzymanych na ich podstawie wartości oczekiwanych z wartościami zmierzonymi, albo półempirycznie poprzez diagonalizację równania wiekowego i procedury iteracyjne (*least-squares fits*). Aktualnie przeważnie wykonuje się obliczenia *ab-initio* z wykorzystaniem, np. wielokonfiguracyjnych metod Hartree-Fock (MCHF), rozszerzonych o możliwości uwzględniania efektów relatywistycznych (MCHF + Breit-Pauli *approximation*). W bibliotece oprogramowania czasopisma *Computer Physics Communications* (<http://www.cpc.cs.qub.ac.uk/cpc/>) dostępne są złożone pakiety programów do obliczeń *ab-initio* struktury atomów [53–55]. Wielką zaletą jest ich ogólna dostępność oraz szeroki zakres zastosowań, poczynawszy od obliczeń parametrów radialnych

struktury subtelnej, czynników Landego g_J , poprzez analizę prawdopodobieństw przejść, przesunąć izotopowych, aż do obliczeń energii poziomów struktury nadsubtelnej. Ograniczenie stanowi tu jednak sama metoda *ab-initio*, dająca często znaczne rozbieżności wyników obliczeń i danych doświadczalnych. Również wyliczane w sposób dokładny współczynniki kątowe parametrów związanych z oddziaływaniami w strukturze subtelnej, a w szczególności w strukturze nadsubtelnej, nie uwzględniają w pełni drugiego rzędu rachunku zaburzeń.

W moim przekonaniu, metody półempiryczne, odnoszące się do danych doświadczalnych, ze względu na swój iteracyjny charakter, pozwalający na bieżącą kontrolę zgodności uzyskiwanych wyników z eksperymentem, dają możliwość bardziej adekwatnego opisu struktury atomu i procesów w nim zachodzących.

Sukcesywnie publikowane prace z jednotematycznego cyklu publikacji **H1-H12** pokazują rozwój idei parametryzacji struktury subtelnej i nadsubtelnej, zaproponowaną przeze mnie transformację metody, a w konsekwencji osiągnięcie, jakim jest otrzymywanie precyzyjnych funkcji własnych, które pozwalają na kompletny opis wszelkich atrybutów struktury atomów złożonych. Równocześnie stało się możliwe uzyskanie ilościowego określenia przyczynków, zarówno do wartości poziomów energetycznych, jak i do rozszczepień nadsubtelnych, pochodzących od wzbudzeń z zamkniętych powłok elektronowych do otwartych, z zamkniętych powłok do pustych, czy z powłok otwartych do pustych. Prezentowaną przeze mnie metodę opisu struktury subtelnej i nadsubtelnej atomu złożonego w sposób szkicowy przedstawiono na schemacie nr 1 zamieszczonym w pracy **H5**.

Świadectwem poprawności uzyskiwanych funkcji własnych jest wykorzystanie ich do bezpośredniej diagonalizacji macierzy struktury nadsubtelnej, która zawiera dodatkowo współczynniki kątowe oddziaływań w pierwszym i drugim rzędzie rachunku zaburzeń dla elementów niediagonalnych względem liczby kwantowej J w bazie stanów $\Psi(\text{configuration}, vSLJF)$, co w rezultacie pozwala na wyznaczenie skorygowanych stałych struktury nadsubtelnej A, B, C i D .

Również dokonanie ostatnich trzech lat, związane z opracowaniem półempirycznej metody parametryzacji prawdopodobieństw przejść i czasów życia poziomów [28–35] było możliwe jedynie z precyzyjnie określonymi funkcjami falowymi.

5.2.3 Omówienie prac H1, H2 i H3 z jednotematycznego cyklu publikacji

H1 - Construction of energy matrix for complex atoms in space of $(nd + n's)^{N+2} + \Sigma_{i,j} nd^{N+2-w_i-w_j} n_i l_i^{w_i} n_j l_j^{w_j}$ (where $w_i + w_j \leq 2$) configurations

Publikacja ta stanowi pierwszą pracę, w której zaproponowano metodę wyznaczania dokładnych funkcji falowych za pomocą parametryzacji oddziaływań, występujących w strukturze subtelnej dla rozszerzonego modelu konfiguracji elektronowych typu $(nd + n's)^{N+2} + \Sigma_{i,j} nd^{N+2-w_i-w_j} n_i l_i^{w_i} n_j l_j^{w_j}$ (gdzie $w_i + w_j \leq 2$). Omówiono w niej zastosowaną, alternatywną do metod *ab-initio*, metodę obliczeń półempirycznych, bazującą na metodzie najmniejszych kwadratów, w której wyliczane wartości energii poziomów elektronowych są dopasowywane do odpowiednich wartości doświadczalnych.

W tworzeniu macierzy energii struktury subtelnej wzięto pod uwagę oddziaływania, pojawiające się w zarówno w pierwszym, jak i drugim rzędzie rachunku zaburzeń. W pracy zaprezentowano, wykorzystując reguły algebry Racah, formuły matematyczne umożliwiające obliczanie elementów macierzowych operatorów, opisujących oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy konfiguracjami do trzech otwartych podpowłok elektronowych, przewidziane w ramach pierwszego rzędu rachunku zaburzeń.

Następnie przeprowadzono dyskusję dotyczącą oddziaływań magnetycznych: spin-spin, spin-inna orbita, orbita-orbita. Opierając się na pracach Judda i współl. [56], Barnes'a i Carrolla [57], Armstronga i Feneuille [58, 59], dotyczących wyżej wymienionych oddziaływań dla konfiguracji nl^N , wyprowadzono odpowiednie formuły dla konfiguracji $nl^N n_1 l_1$ i $nl^N n_1 l_1 n_2 l_2$.

Wpływ odległych konfiguracji na poziomy energetyczne omawianego modelu konfiguracji, uwzględniono poprzez poprawki drugiego rzędu do konstruowanej macierzy energii $\langle \psi | \mathbf{H} | \psi' \rangle$ w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń.

Oddziaływania elektrostatyczne konfiguracji, tzw. *efektywne oddziaływania elektrostatyczne* reprezentowane są przez operatory dwucząstkowe, które opisują zaburzenie systemu konfiguracjami wirtualnymi, utworzonymi przez wzbudzenie dwóch elektronów z powłok zamkniętych lub otwartych oraz przez operatory trójcząstkowe, opisujące zaburzenia spowodowane konfiguracjami powstałymi w wyniku wzbudzenia jednego elektronu z powłok zamkniętych lub otwartych. Na podstawie prac Rajnaka i Wybourne'a [47, 60, 61], dotyczących głównie konfiguracji nl^N , włączono te oddziaływania również do konfiguracji $nl^N n_1 l_1$ i $nl^N n_1 l_1 n_2 l_2$, jednakże w uproszczonej postaci, tzn. uwzględniono całki, w których występują tylko elektrony rdzenia nl . W przypadku konfiguracji $nd^N n's$ wyprowadzono formuły na współczynniki kątowe ww. oddziaływań, w których wzięto pod uwagę również elektron $n's$.

Następne kluczowe zagadnienie zaprezentowane w pracy dotyczyło poprawek w drugim rzędzie rachunku zaburzeń poprzez oddziaływania magnetyczne, czyli tzw. elektrostatycznie skorelowane oddziaływanie spin-orbita, oznaczone w tej pracy jako EL-SO. Oddziaływanie to było wcześniej rozważane przez Rajnaka i Wybourne'a [62] oraz Pasternaka i Goldshmidt [63] dla konfiguracji nl^N , ale w obydwu pracach pojawił się błąd, polegający na tym, że autorzy założyli równość pomiędzy operatorami $\langle \Psi | \mathbf{G} | \Psi'' \rangle \times \langle \Psi'' | \mathbf{H}_{so} | \Psi' \rangle = \langle \Psi | \mathbf{H}_{so} | \Psi'' \rangle \times \langle \Psi'' | \mathbf{G} | \Psi' \rangle$, co jest prawdą tylko w szczególnych przypadkach.

W pracy tej dla oddziaływań EL-SO rozważone zostały wszystkie wirtualne konfiguracje zaburzające, które powstają ze wzbudzenia jednego elektronu z powłok otwartych do powłok pustych. Zaprezentowane bezpośrednio formuły na współczynniki kątowe powyższych operatorów dotyczą konfiguracji nl^N , $nl^N n_1 l_1$ i $nl^N n_1 l_1 n_2 l_2$. Zastosowano jednak wtedy pewne uproszczenie polegające na tym, że rozważane całki radialne zawierały tylko elektrony rdzenia. Dla konfiguracji $nl^N n's$ rozpatrzono dodatkowo przypadek, w którym operator działał w przestrzeni związanej z elektronem $n's$. Podano również po raz pierwszy wzory pozwalające obliczyć elementy macierzowe ww. operatorów dla oddziaływań międzykonfiguracyjnych, ale tylko pomiędzy konfiguracjami przestrzeni modelowej $(nl + n's)^{N+2}$. Wszystkie formuły, zawarte w załączniku tej publikacji, zostały wyprowadzone przeze mnie.

Parametry radialne, opisujące elektrostatycznie skorelowane oddziaływanie spin-orbita, zostały przedstawione w postaci grafów dla przestrzeni modelowej $(3d + 4s)^{N+2}$.

Opisaną w tej publikacji metodę analizy struktury subtelnej atomu wykorzystano następnie do interpretacji wyników doświadczalnych dla kobaltu, tytanu i cyrkonu [64–66].

H2 - Construction of Energy Matrix for Complex Atoms. Part 2

Publikacja ta stanowi rozszerzenie pracy **H1**. Znajdują się w niej formuły matematyczne, pozwalające na obliczanie elementów macierzowych dla oddziaływań elektrostatycznych w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń.

Zastosowanie półempirycznej metody do analizy struktury elektronowej pierwiastków ziem rzadkich, których widma są o wiele bardziej złożone niż widma pierwiastków przejściowych, wymagało rozbudowania macierzy energii. Potrzeba ta wynika z faktu, że elektrony na podpowłokach 4f, 5d, 6s i 6p mają w przybliżeniu taką samą energię i w związku z tym pojawiają się konfiguracje, obejmujące aż cztery różne otwarte podpowłoki elektronowe. W opracowaniu tym podano wzory pozwalające na obliczenie współczynników kątowych operatorów oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy konfiguracjami do trzech otwartych podpowłok elektronowych typu: nl^{N+2} , $nl^{N+1}n'l'$, $nl^N n'l'n''l''$, $nl^N (n'l')^2$, $nl^{N-1}n'l'n''s^2$ i $nl^{N-1}(n'l')^2 n''l''$.

Praca ta umożliwiła interpretację nowych danych doświadczalnych dla pierwiastków ziem rzadkich, szczególnie dla europu, dla którego 134 nowe poziomy nieparzyste zostały znalezione

przez Nakhate i współ. [67, 68], jak i dla praeodymu dzięki naszej współpracy z prof. G.H. Guthöhrleinem z Uniwersytetu Bundeswehry w Hamburgu. Przeprowadzono następnie półempiryczną analizę struktury subtelnej i nadsubtelnej w przybliżeniu wielokonfiguracyjnym dla nieparzystych konfiguracji atomu europu, jak również dla parzystych konfiguracji atomu praeodymu. Uzyskane wyniki dla Eu I i Pr I zostały zaprezentowane odpowiednio w artykułach [14] i [15], których jestem współautorem.

Moje dalsze badania skoncentrowane zostały na rozbudowaniu macierzy energii o oddziaływania przewidziane w ramach drugiego rzędu rachunku zaburzeń. Obliczenia dotyczyły głównie elektrostatycznie skorelowanych oddziaływań, występujących zarówno w strukturze subtelnej, jak i nadsubtelnej. Postanowiłam rozwinąć ideę jednoczesnej parametryzacji jedno- i dwucząstkowych oddziaływań w strukturze nadsubtelnej, zaproponowaną wcześniej dla systemu konfiguracji $(3d + 4s)^{N+2}$, przez Dembczyńskiego i współ. [45]. Wyprowadziłam w tym celu około 200 formuł matematycznych, opisujących elementy macierzowe ww. oddziaływań dla konfiguracji elektronowych typu: nl^{N+2} , $nl^{N+1}n'l'$, $nl^N n'l'n''l''$, $nl^N (n'l')^2$, $nl^{N-1}n'l'n''s^2$ i $nl^{N-1}(n'l')^2n''l''$. Następnym krokiem było uwzględnienie oddziaływań pomiędzy wszystkimi rozważanymi konfiguracjami. Jako wirtualne konfiguracje zaburzające rozpatrzyłam takie, które powstają przez wzbudzenia elektronów z powłok otwartych do pustych. Oddziaływania te zostały włączone do obliczeń w celu interpretacji wyników doświadczalnych dla atomu tytanu, atomu lantanu, jonu cyrkonu oraz atomu chromu, a następnie przedstawione w pracach [13] i [16], których jestem współautorem.

H3 - Semi-empirical predictions of even atomic energy levels and their hyperfine structure for the scandium atom

Opisana w artykułach **H1** i **H2** metoda tworzenia macierzy energii z uwzględnieniem przyczynków, pojawiających się w drugim rzędzie rachunku zaburzeń, została zastosowana do analizy struktury subtelnej i nadsubtelnej parzystych konfiguracji atomu skandiu w bazie 58 konfiguracji:

$$3d^3 + 3d4s^2 + \sum_{n'=4}^9 3d^2n's + \sum_{n''=4}^9 3d^2n''d + \sum_{n'''=5}^6 3d^2n'''g + \sum_{n'=5}^9 3d4sn's + \sum_{n''=4}^9 3d4sn''d + \sum_{n'''=5}^6 3d4sn'''g + 3d4p^2 + 3d4p5p + 3d4p4f + 4s4p5p + 4s4p4f + 4s4f^2 + \sum_{n'=4}^9 4p^2n's + \sum_{n''=4}^9 4p^2n''d + \sum_{n'=5}^9 4s^2n's + \sum_{n''=4}^9 4s^2n''d.$$

Współczynniki kątowe elementów macierzy struktury subtelnej, używanej w procedurze dopasowywania wyliczonych wartości energii do wartości doświadczalnych odpowiednich poziomów elektronowych, zostały wyznaczone przy użyciu autorskiego programu, który powstał dzięki wyprowadzonym, głównie przeze mnie, wcześniej formułom, opisującym oddziaływania w atomie. Prace związane z powstaniem odpowiednich procedur komputerowych są autorstwa dr J. Ruczkowskiego.

Dla rozważanego systemu parzystych konfiguracji atomu skandiu uwzględniono w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń oddziaływania elektrostatyczne, oddziaływanie spin-orbita, spin-spin, spin-inna orbita oraz orbita-orbita. Drugi rząd rachunku zaburzeń reprezentowany był przez oddziaływanie elektrostatyczne konfiguracji, opisane przez parametry $T^2(3d,3d)$, $T^3(3d,3d)$ i α oraz przez elektrostatycznie skorelowane oddziaływanie spin-orbita, opisane przez parametry E-C0, E-C2 i Q2, odpowiedzialne za wzbudzenia z powłok otwartych do pustych. Utworzoną w ten sposób macierz energii charakteryzowały 3524 parametry radialne. Użycie wszystkich parametrów radialnych nie było możliwe ze względu na zbyt małą liczbę (146) znanych doświadczalnych wartości energii poziomów elektronowych. Ilość wolnych parametrów, czyli używanych w procedurze dopasowania, zredukowano przy pomocy oddzielnego programu, który łączy ze sobą całki

radialne, różniące się tylko główną liczbą kwantową, w sposób opisany w pracy Dembczyńskiego i Rebela [69]. Wykorzystując efektywną liczbą kwantową [69] liczba niezależnych parametrów została zredukowana do 70. Iteracyjna analiza struktury subtelnej pozwoliła w końcowym etapie na uzyskanie bardzo dobrej zgodności pomiędzy wyliczonymi i doświadczalnymi wartościami energii (średni błąd kwadratowy wynosił 13 cm^{-1}). Taki wynik nie byłby możliwy do osiągnięcia bez uwzględnienia przyczynków oddziaływania konfiguracji, wynikających z drugiego rzędu rachunku zaburzeń.

Kolejny etap polegał na obliczeniu macierzy współczynników kątowych parametrów radialnych oddziaływania nadsubtelnego, uwzględniając również drugi rząd rachunku zaburzeń w pełnej bazie 58 konfiguracji. Wykorzystując uzyskane z analizy struktury subtelnej amplitudy wektorów własnych oraz doświadczalne wartości stałych struktury nadsubtelnej przeprowadzono półempiryczną analizę struktury nadsubtelnej. Rozwiązano w tym celu nadokreślony układ równań metodą najmniejszych kwadratów i uzyskano jednoelektronowe parametry radialne struktury nadsubtelnej. Jednakże niewielka liczba danych eksperymentalnych: 10 stałych A oddziaływania magnetycznego dipolowego i 5 stałych B oddziaływania elektrycznego kwadrupolowego, nie pozwoliła w tamtym czasie na dokładne określenie przyczynków oddziaływania konfiguracji w strukturze nadsubtelnej.

W rezultacie, na podstawie badań struktury subtelnej i nadsubtelnej przeprowadzonych w ramach tej pracy, zaproponowano wiele zmian w stosunku do schematu energetycznego atomu skandiu, opublikowanego przez Sugara i Coriolissa [70]. W pracy został podany dokładny schemat poziomów energetycznych dla parzystych konfiguracji atomu skandiu w zakresie do 50000 cm^{-1} , jak również wartości przewidywanych stałych A struktury nadsubtelnej w tym zakresie energetycznym.

5.2.4 Ewolucja metody opisu oddziaływań elektromagnetycznych w atomie

Rozwijająca się współpraca Katedry, której byłam członkiem, z doświadczalnymi ośrodkami w Grazu (prof. L. Windholz) i Hamburgu (prof. G.H. Guthoehrlein) skierowała nasze zainteresowania w stronę atomów cięższych, szczególnie tantalu, lantanu i praeodymu. Zwiększająca się liczba danych eksperymentalnych stworzyła możliwości ilościowego określenia przyczynków, wynikających z zastosowania drugiego rzędu rachunku zaburzeń do opisu struktury atomu. Równocześnie zwielokrotniające się moce obliczeniowe powodowały, że można było uwzględniać coraz to szerszą bazę konfiguracji rydbergowskich.

Przeprowadzone wstępne obliczenia dla atomu tantalu zainspirowały mnie do poddania w wątpliwość dotychczasowego założenia, że rozważanie w ramach drugiego rzędu rachunku zaburzeń efektów wzbudzeń z powłok otwartych do pustych, jest najwłaściwszym sposobem opisu atomu złożonego, ponieważ zostały one w pewnym stopniu włączone poprzez uwzględnienie długich serii rydbergowskich. Dlatego postanowiłam zbadać zakładaną w ogólności liniową zależność pomiędzy współczynnikami kątowymi, wyznaczonymi dla wzbudzeń z powłok zamkniętych do otwartych a współczynnikami kątowymi, opisującymi wzbudzenia z powłok otwartych do pustych. Wiązało się to z wyprowadzeniem nowych wzorów, pozwalających wyliczyć elementy macierzowe dla elektrostatycznie skorelowanych oddziaływań spin-orbita czy nadsubtelnych, jak i również dla oddziaływań elektrostatycznych. Badania te były bardzo pracochłonne i polegały nie tylko na znalezieniu przeze mnie odpowiednich zależności, wykorzystując metody algebry Racah, ale i na stworzeniu modułu informatycznego, w który zaangażowany był również dr J. Ruczkowski. Z tego powodu pojawiła się duża przerwa w mojej działalności publikacyjnej. Z jednej strony uznałam, że nie ma sensu upowszechniać wzorów wprowadzonych przeze mnie wcześniej, z drugiej strony dodanie następnej, zamkniętej powłoki w zapisie konfiguracji elektronowych utrudniło, a w konsekwencji spowolniło proces generowania formuł.

Postanowiłam, że w konstruowanej przeze mnie macierzy, odtwarzającej stany w rzeczywistym

atomie, zarówno struktury subtelnej, jak i nadsubtelnej nie należy wprowadzać żadnych uproszczeń. Zostaną uwzględnione zatem wszystkie, opisywane przez mechanikę kwantową, rodzaje oddziaływań elektromagnetycznych pomiędzy elektronami oraz powłokami elektronowymi i jądrem. Moją intencją było, aby zaproponowany model opisu struktury atomu w pełni uwzględniał przyczynki do wartości energii poziomów elektronowych oraz do rozszczepień nadsubtelnych, wynikające z drugiego rzędu rachunku zaburzeń.

Włączenie wszystkich oddziaływań w sposób bezpośredni spowodowało radykalną zmianę w konstrukcji dotychczasowej macierzy energii. Dotyczyło to przede wszystkim oddziaływania elektrostatycznego konfiguracji, czyli tzw. efektywnego oddziaływania elektrostatycznego, reprezentowanego przez operatory dwucząstkowe i trójcząstkowe. Operatory dwucząstkowe opisują oddziaływanie z konfiguracjami utworzonymi przez wzbudzenia dwóch elektronów z powłok zamkniętych lub otwartych, a operatory trójcząstkowe charakteryzują zaburzenia spowodowane przez konfiguracje powstałe ze wzbudzenia jednego elektronu z powłok zamkniętych lub otwartych. Oznaczało to zrezygnowanie z tzw. parametrów α , β i γ wprowadzonych przez Rajnaka i Wybourne'a [47, 60, 61] dla konfiguracji nl^N .

Po przeanalizowaniu często uwikłanych zależności liniowych pomiędzy przyczynkami do wartości energii poziomów elektronowych, mającymi swe źródło we wzbudzeniach jednego lub dwóch elektronów z powłok zamkniętych do otwartych a wzbudzeniami z powłok otwartych do pustych, zaproponowałam następujący model opisu struktury subtelnej:

- wzbudzenia z powłok otwartych do pustych uwzględniane są bezpośrednio poprzez jak najszerszą bazę konfiguracji rydbergowskich,
- elektrostatyczne oddziaływania konfiguracji scharakteryzowane są przez wzbudzenie dwóch elektronów z powłok zamkniętych do otwartych oraz przez wzbudzenie jednego elektronu z powłok zamkniętych do otwartych,
- elektrostatyczne skorelowane oddziaływanie spin-orbita opisane jest przez wzbudzenie jednego elektronu z powłok zamkniętych do otwartych,
- w przypadku, gdy rozważane są pierwiastki z otwartymi powłokami 3d lub 4f należy dodatkowo uwzględnić dla ww. operatorów, wzbudzenia z otwartych powłok 3d lub 4f do pustych $n'd$ lub $n'f$ (brak powłok zamkniętych n_0d i n_0f),
- oddziaływania międzykonfiguracyjne w drugim rzędzie rachunku zaburzeń są uwzględniane pomiędzy wszystkimi rozważanymi konfiguracjami dla ww. operatorów,
- wzbudzenia z powłok zamkniętych do pustych są uwzględniane w przypadku, gdy poprzez to wzbudzenie zostanie utworzona konfiguracja takiego samego typu, jak któraś z konfiguracji rozważanego systemu,
- przybliżenie wielokonfiguracyjne umożliwia, w zapisie elementów macierzowych równania wiekowego, wprowadzenie do współczynnika kąтового liczby elektronów ekwiwalentnych (N) w poszczególnych konfiguracjach składowych rozważanego systemu, co pozwala na powiązanie ze sobą tych samych parametrów w różnych konfiguracjach.

W ramach realizacji powyższych założeń wyprowadziłam około 300 formuł opisujących oddziaływanie związane ze strukturą subtelną, pojawiające się w drugim rzędzie rachunku zaburzeń. Opracowane zostały również przez dr J. Ruczkowskiego odpowiednie algorytmy komputerowe konstruujące macierz energii. Etapy rozwoju zaproponowanej metody przedstawione są szczegółowo w kolejnych publikacjach od **H5** do **H10**.

5.2.5 Omówienie prac H4 - H12 z jednotematycznego cyklu publikacji

H4 - Critical analysis of the methods of interpretation in the hyperfine structure of free atoms and ions: case of the model space $(5d+6s)^3$ of the lanthanum atom

W tej kluczowej pracy przedstawiono powyżej opisane podejście. Zostało ono docenione przez recenzenta naszego artykułu, który uznał, że idee zawarte w publikacji będą miały istotny wpływ na przyszłe prace teoretyczne dotyczące struktury atomu.

Pokazano w niej, że obserwowane wielkości oddziaływań elektromagnetycznych w atomie są sumą dobrze zdefiniowanych przyczynków, opisanych w pierwszym i drugim rzędzie rachunku zaburzeń. Parametry radialne, zarówno pierwszego, jak i drugiego rzędu, określane są za pomocą procedury iteracyjnej na podstawie danych doświadczalnych. Daje to gwarancję, że wraz ze wzrostem liczby danych eksperymentalnych, np. nowe wartości energii poziomów, będzie można określić ilościowo coraz więcej przyczynków do obserwowanych wielkości i iteracyjnie poprawiać dokładność otrzymywanych funkcji falowych, a zatem różnica pomiędzy otrzymywanymi przy ich pomocy wartościami oczekiwanymi a wartościami mierzonymi będzie dążyła do zera.

Istotną częścią tego artykułu było zaprezentowanie metody sprawdzenia wprowadzonych przez nas parametrów drugiego rzędu rachunku zaburzeń. Polegała ona na zastosowaniu dwóch modeli wzbudzeń: rozważenie przyczynków drugiego rzędu rachunku zaburzeń w modelu wzbudzenia „otwarta powłoka-pusta powłoka” lub według modelu „zamknięta powłoka-otwarta powłoka”. Jednoczesne stosowanie dwóch modeli w układzie rozważanych konfiguracji elektronowych nie jest możliwe ze względu na to, że w przypadku pełnej poprawności opisu matematycznego w obu modelach, muszą pojawić się uwikłane zależności liniowe pomiędzy współczynnikami kątowymi odpowiednich parametrów radialnych, które uniemożliwią określenie wartości tych parametrów. Jest to znakomity test potwierdzający poprawność wyprowadzonych skomplikowanych wzorów, które przy rozważaniu, np. konfiguracji o trzech otwartych powłokach wymagają przesprzęgnięcia pięciu lub więcej momentów pędów oraz rygorystycznego przestrzegania reguł permutacji elektronów, w szczególności w przypadku międzykonfiguracyjnych elementów macierzowych.

W pracy określono również w sposób ilościowy, tzw. przyczynki dwucząstkowe do struktury subtelnej i nadsubtelnej, czyli wartości parametrów, pochodzące od wzbudzeń z powłok zamkniętych do otwartych i pustych dla konfiguracji $(5d+6s)^3$ w atomie lantanu. Zaprezentowano w niej ideę parametryzacji efektów oddziaływania konfiguracji, zarówno w strukturze subtelnej, jak i w nadsubtelnej. W szczególności skoncentrowano się na interpretacji struktury nadsubtelnej.

Do konstrukcji macierzy współczynników kątowych parametrów, opisujących oddziaływania w strukturze nadsubtelnej wykorzystano operator sformułowany przez Schwartza [71, 72]:

$$\mathbf{H}_{\text{hfs}} = \sum_{K=1}^3 \mathbf{T}_e^{(\kappa k)K} \cdot \mathbf{T}_n^{(K)}, \quad (1)$$

gdzie $\mathbf{T}_e^{(\kappa k)K}$ oznacza operator działający tylko na współrzędne elektronowe, a $\mathbf{T}_n^{(K)}$ operator działający w przestrzeni jądrowej, opisany dokładnie w pracach Armstronga [11] oraz Lindgrena i Rosena [50]. W przypadku operatora $\mathbf{T}_e^{(\kappa k)K}$, działającego w przestrzeni elektronowej, wykorzystano ideę efektywnych operatorów zaproponowaną przez Sandarsa i Becka [5]. Sandars i Beck [5] pokazali, że możliwe jest dokładne odtworzenie efektów relatywistycznych w atomie poprzez odpowiednio zdefiniowane operatory efektywne, działające pomiędzy nierelatywistycznymi stanami sprzężenia SL . Operatory te określone są następująco:

$$\mathbf{T}_e^{(\kappa k)1} = \frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi} \sum_{i=1}^N \left[\mathbf{l}_i \langle r^{-3} \rangle^{01} - \sqrt{10} (\mathbf{s}_i \mathbf{C}_i^2)^{(1)} \langle r^{-3} \rangle^{12} + \mathbf{s}_i \langle r^{-3} \rangle^{10} \right], \quad (2)$$

$$\mathbf{T}_e^{(\kappa k)2} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \left[-\mathbf{C}_i^2 \langle r^{-3} \rangle^{02} + \sqrt{\frac{3}{10}} \left(\mathbf{U}_i^{(13)2} \langle r^{-3} \rangle^{13} + \mathbf{U}_i^{(11)2} \langle r^{-3} \rangle^{11} \right) \right], \quad (3)$$

$$\mathbf{T}_e^{(\kappa k)3} = \frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi} \sum_{i=1}^N \left[\sqrt{\frac{5}{3}} (\mathbf{C}_i^2 \mathbf{1}_i)^3 \langle r^{-5} \rangle^{03} - 6 (\mathbf{s}_i \mathbf{C}_i^4)^{(3)} \langle r^{-5} \rangle^{14} + \sqrt{\frac{5}{3}} (\mathbf{s}_i \mathbf{C}_i^2)^{(3)} \langle r^{-5} \rangle^{12} \right], \quad (4)$$

$$\mathbf{T}_e^{(\kappa k)4} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \left[-\mathbf{C}_i^4 \langle r^{-5} \rangle^{04} + \sqrt{\frac{1}{6}} \left(\mathbf{U}_i^{(15)4} \langle r^{-5} \rangle^{15} + \mathbf{U}_i^{(13)4} \langle r^{-5} \rangle^{13} \right) \right]. \quad (5)$$

Wyżej wymienione oddziaływania maleją bardzo silnie ze wzrostem wartości liczby K , tak więc oddziaływania oktopolowe są rzędu 10^8 razy słabsze niż magnetyczne dipolowe. Można je zatem rozważać dopiero wtedy, gdy istnieje wystarczająca ilość bardzo dokładnych danych dotyczących struktury nadsubtelnej, zawierająca informacje o interwałach pomiędzy podpoziomami struktury nadsubtelnej. Precyzyjne pomiary interwałów pozwalają na wyznaczenie skorygowanych stałych struktury nadsubtelnej poprzez bezpośrednią diagonalizację macierzy struktury nadsubtelnej (*hfs*) za pomocą autorskiej metody opracowanej przez dr J. Ruczkowskiego. Najczęściej jednak rozważania ogranicza się do oddziaływań magnetycznych dipolowych i elektrycznych kwadrupolowych.

Teoria Sandarsa i Becka [5] bardzo uprościła obliczenia, które prowadzone w bazie nierelatywistycznych stanów sprzężenia SL pozwalają w pełni wykorzystać techniki algebraiczne rozwinięte głównie przez Racah [21–23], Edmondsa [24], Yutsisa [25] i Judda [6]. Teoria ta ułatwiła również interpretację efektów relatywistycznych dla atomu wieloelektronowego. W ramach tej teorii każde multipolowe oddziaływanie nadsubtelne można wyrazić przez sumę trzech efektywnych operatorów (składających się z części kątowej i z całek radialnych) dla każdej podpowłoki elektronowej ($l > 0$). Części radialne operatorów efektywnych w badaniach struktury nadsubtelnej są uwzględniane jako parametry, które zawierają efekty relatywistyczne i tzw. efekty oddziaływania konfiguracji. W przypadku atomów wieloelektronowych dla każdego elektronu na niezapełnionej powłoce powyższe operatory wygodnie jest przedstawić w postaci parametrów jednoelektronowych, które dla oddziaływań magnetycznych dipolowych i elektrycznych kwadrupolowych są zdefiniowane zwykle następująco:

$$\begin{aligned} a_{nl}^{\kappa k} &= \frac{2\mu_B \mu_I}{h I} \langle r^{-3} \rangle_{nl}^{\kappa k} & \kappa k &= 01, 12, \\ a_{nl}^{\kappa k} &= \frac{4\mu_B \mu_I}{3h I} \langle r^{-3} \rangle_{nl}^{\kappa k} & \kappa k &= 10, \\ b_{nl}^{\kappa k} &= \frac{e^2 Q}{h} \langle r^{-3} \rangle_{nl}^{\kappa k} & \kappa k &= 02, 13, 11, \end{aligned} \quad (6)$$

gdzie a^{01} reprezentuje oddziaływanie pomiędzy dipolowym momentem magnetycznym jądra μ_I a polem magnetycznym wytworzonym przez „czysty” ruch orbitalny elektronu, a^{12} reprezentuje oddziaływanie dwóch dipoli magnetycznych jądrowego μ_I i elektronowego $-2\mu_B S$, a^{10} reprezentuje efekty relatywistyczne, którego wartość w przybliżeniu nierelatywistycznym i przy niewystępowaniu oddziaływania konfiguracji wynosi zero, b^{02} reprezentuje oddziaływanie pomiędzy elektrycznym momentem kwadrupolowym jądra a niejednorodnym polem elektrycznym powłoki elektronowej, b^{13} i b^{11} mają charakter „czysto” relatywistyczny.

Części kątowe operatorów: relatywistycznych i operatorów opisujących, tzw. oddziaływanie konfiguracji w strukturze nadsubtelnej, czyli przyczynki drugiego rzędu rachunku zaburzeń, pochodzące od wzbudzeń z powłok zamkniętych $n_0 l_0^{4l_0+2}$ do powłok pustych $n'l'$, są identyczne. Addytywna natura tych dwóch efektów nie pozwala na rozróżnienie ich na drodze doświadczalnej. Zaproponowano zatem następującą definicję wspomnianych wyżej parametrów jednoelektronowych, jeżeli $a_{nl}^{\kappa k}$ i $b_{nl}^{\kappa k}$ wyrażone są w MHz:

$$\begin{aligned}
a_{nl}^{\kappa k} &= \frac{2\mu_B}{h} g_I [\langle r^{-3} \rangle_{nl}^{\kappa k} + I_{n_0 l_0, n' l'}^{\kappa k}] = \frac{2\mu_B}{h} g_I \langle r^{-3} \rangle_{nl \text{ eff}}^{\kappa k}, \quad \kappa k = 01, 12, 10, \\
b_{nl}^{\kappa k} &= \frac{e^2}{h} Q [\langle r^{-3} \rangle_{nl}^{\kappa k} + I_{n_0 l_0, n' l'}^{\kappa k}] = \frac{e^2}{h} Q \langle r^{-3} \rangle_{nl \text{ eff}}^{\kappa k}, \quad \kappa k = 02.
\end{aligned} \tag{7}$$

W powyższych definicjach $\langle r^{-3} \rangle_{nl}^{\kappa k}$ reprezentują relatywistyczne całki radialne struktury nadsubtelnej, które, jak pokazali Lindgren i Rosen [50], mogą być wyliczone metodami *ab-initio*, natomiast $I_{n_0 l_0, n' l'}^{\kappa k}$ reprezentują parametry radialne wynikające z efektów opisanych przez drugi rząd rachunku zaburzeń, które redukują się do parametrów jednoelektronowych [73] i znane są pod nazwą „efektów polaryzacji rdzenia” (*core polarization effects*) [11].

Parametr radialny $I_{n_0 l_0, n' l'}^{\kappa k}$ jest zdefiniowany następująco:

$$\begin{aligned}
I_{n_0 l_0, n' l'}^{\kappa k} &= - \sum_{n_0 l_0, n' l'} \langle r^{-3} \rangle_{n_0 l_0, n' l'}^{\kappa k} \frac{2 t_{coeff}^{\kappa k}(n_0 l_0, n' l')}{t_{coeff}^{\kappa k}(nl, nl)} \\
&\times \left[\frac{2\delta(\kappa, 0)}{2k+1} (l_0 \| C^k \| l') (l \| C^k \| l) R^k(n_0 l_0 n l, n' l' n l) / \Delta E(n_0 l_0, n' l') \right. \\
&\quad \left. + \sum_t (-1)^{1+k+t} \begin{Bmatrix} l & k & l \\ l_0 & t & l' \end{Bmatrix} (l \| C^t \| l') (l_0 \| C^t \| l) \right. \\
&\quad \left. \times R^t(n_0 l_0 n l, n l n' l') / \Delta E(n_0 l_0, n' l') \right],
\end{aligned} \tag{8}$$

gdzie $t_{coeff}^{\kappa k}(nl, nl)$ jest współczynnikiem kątowym operatora *hfs* $\mathbf{t}^{\kappa k}$: $\langle nl \| \mathbf{t}^{\kappa k} \| nl \rangle = t_{coeff}^{\kappa k}(nl, nl) \langle r^{-3} \rangle_{nl}^{\kappa k}$, ΔE to różnica energii (dodatnia) pomiędzy odpowiednimi powłokami zamkniętymi i pustymi, n' obejmuje wszystkie puste powłoki do nieskończoności.

Wobec tego parametr radialny wyznaczony na podstawie danych eksperymentalnych $\langle r^{-3} \rangle_{nl \text{ eff}}^{\kappa k}$ powinien być zdefiniowany jako suma parametrów $\langle r^{-3} \rangle_{nl}^{\kappa k}$ i $I_{n_0 l_0, n' l'}^{\kappa k}$:

$$\langle r^{-3} \rangle_{nl \text{ eff}}^{\kappa k} = \langle r^{-3} \rangle_{nl}^{\kappa k} + I_{n_0 l_0, n' l'}^{\kappa k}. \tag{9}$$

W pracy podane zostały pełne definicje parametrów jednocząstkowych dla $\kappa k = 01, 12$ i 02 , uwzględniając przyczynki pochodzące od następujących wzbudzeń: $n_0 s \rightarrow n' d$, $n_0 p \rightarrow n' p$, $n' f$ oraz $n_0 d \rightarrow n' s$, $n' d$, $n' g$. Definicje te mogą być bardzo pomocne w obliczeniach teoretycznych.

Wszystkie współczynnikiątowe parametrów opisujących oddziaływania w strukturze *hfs*, wynikające z pierwszego rzędu rachunku zaburzeń dla konfiguracji do czterech otwartych podpowłok elektronowych typu $(nl + n_1 l_1 + n_2 l_2 + n_3 l_3)^N$, zostały przeze mnie wyprowadzone, łącznie z oddziaływaniami pomiędzy konfiguracjami tej przestrzeni. Jednoelektronowe parametry radialne $a^{\kappa k}$, $b^{\kappa k}$, $c^{\kappa k}$ i $d^{\kappa k}$ występujące we wszystkich rozważanych konfiguracjach mają tę samą definicję dla każdego elektronu $n_i l_i$ zarówno w systemie parzystych, jak i nieparzystych konfiguracji.

Przyczynki wynikające z drugiego rzędu rachunku zaburzeń do macierzy struktury nadsubtelnej, czyli tzw. elektrostatycznie skorelowane oddziaływanie nadsubtelne można zdefiniować następująco:

$$\begin{aligned}
- \sum_{\psi_1 \neq \psi, \psi'} \left[\langle \psi | \mathbf{G} | \psi_1 \rangle \times \langle \psi_1 | \mathbf{T}^{(\kappa k)K} | \psi' \rangle + \langle \psi | \mathbf{T}^{(\kappa k)K} | \psi_1 \rangle \times \langle \psi_1 | \mathbf{G} | \psi' \rangle \right] / \Delta E = \\
= - (\text{część kątowa}) \times (\text{część radialna}),
\end{aligned} \tag{10}$$

gdzie dla wzbudzeń typu „powłoka zamknięta–powłoka otwarta”:

$$\begin{aligned}
\psi &= (n_0 l_0)^{4l_0+2} {}^1S, (n_1 l_1)^{N_1} S_1 L_1, \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2 L_2, (n_3 l_3)^{N_3} S_3 L_3 \right) S_4 L_4; SLJ \\
\psi_1 &= (n_0 l_0)^{4l_0+1} {}^2L_0, (n_1 l_1)^{N_1+1} S_1'' L_1'', \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2'' L_2'', (n_3 l_3)^{N_3} S_3'' L_3'' \right) S_4'' L_4''; S'' L'' J \\
\psi' &= (n_0 l_0)^{4l_0+2} {}^1S, (n_1 l_1)^{N_1} S_1' L_1', \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2' L_2', (n_3 l_3)^{N_3} S_3' L_3' \right) S_4' L_4'; S' L' J. \quad (11)
\end{aligned}$$

Współczynnik kątowy wynika z części kątowych operatorów: dwucząstkowego operatora elektrostatycznego \mathbf{G} oraz jednocząstkowego operatora oddziaływania nadsubtelnego $\mathbf{T}^{(\kappa k)K}$, oznaczanego najczęściej jako $((\mathbf{H}_{\text{hfs}}))$. W pracy tej wprowadzono również opis nowych parametrów radialnych w postaci: $(P^t(n_i l_i; n_0 l_0, n_i l_i n_i' l_i')) P^{\kappa k}(n_0 l_0, n_i l_i)$.

Wzbudzenia z powłok zamkniętych do pustych zachodzą pod następującymi warunkami:

dla oddziaływań magnetycznych dipolowych $K = 1$:

$$|l_0 - l_1| = 0 \quad \text{jeżeli} \quad \kappa k = 01, 10 \quad \text{i} \quad |l_0 - l_1| = 0, 2 \quad \text{jeżeli} \quad \kappa k = 12, \quad (12)$$

dla oddziaływań elektrycznych kwadrupolowych $K = 2$:

$$|l_0 - l_1| = 0, 2 \quad \text{jeżeli} \quad \kappa k = 02 \quad \text{i} \quad |l_0 - l_1| = 0 \quad \text{jeżeli} \quad \kappa k = 11, 13. \quad (13)$$

Wyprowadzone przeze mnie formuły matematyczne, opisujące oddziaływania nadsubtelne w drugim rzędzie rachunku zaburzeń zostały zaprezentowane w pracach **H9** i **H10**.

Z drugiej strony, doświadczalne wartości stałych struktury nadsubtelnej można przedstawić jako kombinacje liniowe iloczynów części kątowej i radialnych parametrów oddziaływań, opisanych hamiltonianem struktury nadsubtelnej. Jak już zostało wspomniane, części kątowe obliczane są ściśle, natomiast części radialne są parametrami w procedurze dopasowania, metodą najmniejszych kwadratów, wyliczanych wartości stałych struktury nadsubtelnej do odpowiednich wartości doświadczalnych. Dla oddziaływania magnetycznego dipolowego (stała A) oraz elektrycznego kwadrupolowego (stała B) rozwinięcia te można przedstawić następująco:

$$A(\psi) = \sum_{\kappa k, nl} \alpha_{nl}^{\kappa k}(\psi) a_{nl}^{\kappa k} + \sum_{\kappa k, t, nl} \alpha_t^{\kappa k}(\psi) P^t a_{nl}^{\kappa k}, \quad (14)$$

$$B(\psi) = \sum_{\kappa k, nl} \beta_{nl}^{\kappa k}(\psi) b_{nl}^{\kappa k} + \sum_{\kappa k, t, nl} \beta_t^{\kappa k}(\psi) P^t b_{nl}^{\kappa k}, \quad (15)$$

gdzie $\alpha_{nl}^{\kappa k}$ i $\beta_{nl}^{\kappa k}$ oznaczają współczynniki kątowe parametrów radialnych $a_{nl}^{\kappa k}$ i $b_{nl}^{\kappa k}$ w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń (oddziaływania jednocząstkowe w strukturze nadsubtelnej) oraz $\alpha_t^{\kappa k}$ i $\beta_t^{\kappa k}$ oznaczają współczynniki kątowe parametrów radialnych $P^t a_{nl}^{\kappa k}$ i $P^t b_{nl}^{\kappa k}$ w drugim rzędzie rachunku zaburzeń (oddziaływania dwucząstkowe w strukturze nadsubtelnej).

Części kątowe wyliczane są pomiędzy czystymi stanami SL , stanowiącymi wszystkie możliwe stany rozważanych konfiguracji elektronowych. Uwzględniając rozwinięcie funkcji falowej uzyskane z analizy struktury subtelnej:

$$\Psi = \sum_{v, i} c_v(i) \Phi_v(i), \quad (16)$$

równania opisujące stałe struktury nadsubtelnej przyjmują postać:

$$\begin{aligned}
A(\Psi) &= \sum_v \sum_{nl, \kappa k} \left[\sum_{i,j} c_v(i) c_v(j) \alpha_{nl}^{\kappa k}(\Phi_i, \Phi_j)_{SLJ} \right] a_{nl}^{\kappa k} + \sum_v \sum_{t, nl, \kappa k} \left[\sum_{i,j} c_v(i) c_v(j) \alpha_t^{\kappa k}(\Phi_i, \Phi_j)_{SLJ} \right] P^t a_{nl}^{\kappa k}, \\
B(\Psi) &= \sum_v \sum_{nl, \kappa k} \left[\sum_{i,j} c_v(i) c_v(j) \beta_{nl}^{\kappa k}(\Phi_i, \Phi_j)_{SLJ} \right] b_{nl}^{\kappa k} + \sum_v \sum_{t, nl, \kappa k} \left[\sum_{i,j} c_v(i) c_v(j) \beta_t^{\kappa k}(\Phi_i, \Phi_j)_{SLJ} \right] P^t b_{nl}^{\kappa k} \quad (17)
\end{aligned}$$

gdzie $\alpha_{nl}^{\kappa k}(\Phi_i, \Phi_j)_{SLJ}$, $\beta_{nl}^{\kappa k}(\Phi_i, \Phi_j)_{SLJ}$, $\alpha_t^{\kappa k}(\Phi_i, \Phi_j)_{SLJ}$, $\beta_t^{\kappa k}(\Phi_i, \Phi_j)_{SLJ}$ oznaczają odpowiednio współczynniki kątowe parametrów radialnych $a_{nl}^{\kappa k}$, $b_{nl}^{\kappa k}$, $P^t a_{nl}^{\kappa k}$, $P^t b_{nl}^{\kappa k}$ dla pary czystych stanów $vSLJ$, a symbol $c_v(i)$ jest amplitudą występującą we wzorze (16). Sumowanie przebiega po wszystkich możliwych stanach rozważanego układu konfiguracji.

Następnie w ww. procedurze dopasowania uzyskuje się parametry radialne, opisujące strukturę nadsubtelną. Podczas analizy struktury nadsubtelnej otrzymuje się zatem istotne informacje o przyczynkach do stałych struktury nadsubtelnej, pochodzących od poszczególnych rodzajów oddziaływań, zarówno opisanych w pierwszym i drugim rzędzie rachunku zaburzeń, jak i zdefiniowanych poprzez różne wartości liczb kwantowych i rzędów κk .

W pracy wyznaczono parametry radialne jedno- i dwucząstkowe dla przestrzeni modelowej $(5d+6s)^3$ atomu lantanu na podstawie analizy struktury nadsubtelnej i przeprowadzono dyskusję efektów oddziaływania konfiguracji.

Jak już wcześniej wspomniano, w teorii Sandarsa i Becka [5] operator s i związany z nim parametr radialny a_{nl}^{10} (gdzie $l > 0$) reprezentuje efekty relatywistyczne, których części kątowe są identyczne z tymi, opisującymi wzbudzenia z powłok zamkniętych do pustych i w procedurze najmniejszych kwadratów nie mogą być wyznaczone niezależnie. Dlatego też, w prezentowanej procedurze zakłada się, że $a_{nl}^{10} = 0$ dla $l > 0$, a efekty polaryzacji rdzenia, które są różne dla każdej konfiguracji z rozważanej w tej pracy przestrzeni modelowej $(5d+6s)^3$ atomu lantanu, opisane są następująco:

- w konfiguracji $n_0s^25d^3$ zamknięte powłoki to $n_0 = 1, 2, \dots, 5$ a puste to $n' = 6, 7, \dots$,
- w konfiguracji $n_0s^25d^26s$ zamknięte powłoki są takie same jak wyżej, ale puste powłoki zaczynają się od $n' = 7$, podczas gdy powłoka $6s$ jest powłoką otwartą,
- w konfiguracji $n_0s^25d6s^2$ powłoki zamknięte to 1 do 6, powłoki puste zaczynają się od 7s.

W pracy określono ilościowo opisane wyżej przyczynki, pochodzące od wzbudzeń z zamkniętych powłok n_0s^2 do pustych $n's$ lub otwartych ns :

- dla wzbudzenia „zamknięta powłoka n_0s - pusta powłoka $n's$ ”
 $E^2(n_0s5d, 5dn's) P^{10}(n_0s, n's) = 4(3)$ au, ($n_0 = 1, 2, \dots, 6$, $n' = 7, 8, \dots$)
 $E^2(n_0s5d, 5dn's) P^{10}(n_0s, n's) = -23(3)$ au, ($n_0 = 1, 2, \dots, 5$, $n' = 7, 8, \dots$)
- dla wzbudzenia „zamknięta powłoka n_0s - otwarta powłoka $6s$ ”
 $E^2(n_0s5d, 5d6s) P^{10}(n_0s, 6s) = -19(2)$ au, ($n_0 = 1, 2, \dots, 5$).

Z powyższych obliczeń wynika, że wzbudzenia z zamkniętych powłok $n_0 = 1, 2, \dots, 5$ do powłoki otwartej bądź pustej $6s$ odgrywają dominującą rolę.

Praca ta zawiera teoretyczny opis wszystkich możliwych przyczynków do struktury atomu, mających swoje źródło w drugim rzędzie rachunku zaburzeń, przedstawia również wyniki obliczeń na podstawie danych doświadczalnych, nie zawiera jednak matematycznych formuł użytych do konstrukcji macierzy energii.

H5 - Construction of the energy matrix for complex atoms. Part I: General remarks

W ramach dalszych badań rozszerzono parametryzację oddziaływań opisujących strukturę atomu złożonego, zaprezentowaną dla przestrzeni modelowej w pracy **H4**. Dlatego uznałam za celowe, opublikowanie dokładnego opisu metody wraz z formułami, pozwalającymi na przeprowadzenie podobnych obliczeń.

Pierwsza publikacja z serii pod wspólnym tytułem *Construction of the energy matrix for complex atoms* przedstawia ogólne założenia dotyczące rozważanych oddziaływań w atomie, zarówno w pierwszym, jak i drugim rzędzie rachunku zaburzeń.

Analiza struktury subtelnej powinna być przeprowadzana w systemie wielokonfiguracyjnym, uwzględniając wszystkie przewidziane przez teorię oddziaływania. Zaproponowany został następujący układ konfiguracji składających się z N elektronów, przy czym elektrony mogą być rozmieszczone od jednej aż do czterech otwartych podpowłok elektronowych $(nl + n_1l_1 + n_2l_2 + n_3l_3)^N$:

- nl^N ,
- $nl^{N-N_1} n_1l_1^{N_1}$,
- $nl^{N-N_1-N_2} n_1l_1^{N_1} n_2l_2^{N_2}$,
- $nl^{N-3} n_1l_1 n_2l_2 n_3l_3$.

Skonstruowano macierz energii, w której uwzględniono oddziaływania elektrostatyczne między elektronami, opisane przez tzw. całki kulombowskie F^k i G^k oraz oddziaływania magnetyczne (oddziaływanie spin-orbita), jak również oddziaływania elektrostatyczne i spin-orbita pomiędzy konfiguracjami wziętymi do rozważań w sposób analogiczny do opisanego między innymi przez Cowana [74].

Poprawność wyprowadzonych przeze mnie formuł matematycznych, a następnie procedur, obliczających współczynniki kątowe dla wymienionych wyżej oddziaływań oraz dla każdego typu konfiguracji, została sprawdzona poprzez porównanie wyników obliczeń tworzonego pakietu z programami opartymi na tzw. „kodzie Cowana” (COWAN CODE) [20]. W celu sprawdzenia ewentualnych błędów w fazie, porównania te dokonano zawsze w systemach co najmniej trzech wzajemnie oddziaływujących konfiguracji. Bezpośrednie porównanie elementów macierzowych nie było możliwe z powodu różnych modeli sprzężenia kolejnych podpowłok elektronowych.

Jak już wspomniano, przyczynki pierwszego rzędu rachunku zaburzeń są możliwe do przewidzenia metodami *ab-initio* i mogą być używane jako wartości startowe w procedurze dopasowywania, natomiast dla przyczynków drugiego rzędu nie jest to raczej możliwe, ponieważ efektywna liczba kwantowa orbitala nl w sposób dyskretny dąży do nieskończoności.

Tworzona przeze mnie macierz energii została ponadto rozbudowana o elementy, uwzględniające w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń, dodatkowe oddziaływania magnetyczne, takie jak orbita-inna orbita, spin-inna orbita oraz spin-inny spin działające w rdzeniu nl^N , jak również elementy macierzowe opisujące mieszane oddziaływania magnetyczne działające pomiędzy elektronami $l - l'$. Stało się to możliwe po dotarciu do pionierskich prac Rudzikasa i współl. [75, 76]. Oryginalne formuły matematyczne na współczynniki kątowe dla oddziaływań spin-inna orbita oraz spin-inny spin pomiędzy elektronami nierównoważnymi nie zostały jeszcze opublikowane.

W kolejnych rozdziałach pracy omówiono przyczynki, wynikające z zastosowania drugiego rzędu rachunku zaburzeń, tzw. sprzężenie elektrostatyczne oraz elektrostatycznie skorelowane sprzężenie spin-orbita dla konfiguracji rozważanego systemu oraz pomiędzy nimi. Zostały one w całości opracowane przeze mnie. Można je przedstawić wg schematu:

$$- \sum_{\psi_1 \neq \psi, \psi'} [\langle \psi | \mathbf{G} | \psi_1 \rangle \times \langle \psi_1 | \mathbf{G} | \psi' \rangle] / \Delta E = - (\text{część kątowa}) \times (\text{część radialna}), \quad (18)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \psi &= (n_0 l_0)^{4l_0+2} {}^1 S, (n_1 l_1)^{N_1} S_1 L_1, \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2 L_2, (n_3 l_3)^{N_3} S_3 L_3 \right) S_4 L_4; SL \\ \psi_1 &= (n_0 l_0)^{4l_0+1} {}^2 L_0, (n_1 l_1)^{N_1+1} S_1'' L_1'', \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2'' L_2'', (n_3 l_3)^{N_3} S_3'' L_3'' \right) S_4'' L_4''; SL \\ \psi' &= (n_0 l_0)^{4l_0+2} {}^1 S, (n_1 l_1)^{N_1} S_1' L_1', \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2' L_2', (n_3 l_3)^{N_3} S_3' L_3' \right) S_4' L_4'; SL \end{aligned} \quad (19)$$

dla wzbudzeń typu „powłoka zamknięta–powłoka otwarta” oraz

$$\begin{aligned} \psi &= (n_1 l_1)^{N_1} S_1 L_1, \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2 L_2, (n_3 l_3)^{N_3} S_3 L_3 \right) S_4 L_4; SL \\ \psi_1 &= ((n_1 l_1)^{N_1-1} S_0'' L_0'', n' l'), S_1'' L_1'' \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2'' L_2'', (n_3 l_3)^{N_3} S_3'' L_3'' \right) S_4'' L_4''; SL \\ \psi' &= (n_1 l_1)^{N_1} S_1' L_1', \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2' L_2', (n_3 l_3)^{N_3} S_3' L_3' \right) S_4' L_4'; SL \end{aligned} \quad (20)$$

dla wzbudzeń „powłoka otwarta–powłoka pusta”.

Współczynnik kątowy wynika z przesprzęgania kątowych momentów pędów operatora \mathbf{G} . Parametry radialne otrzymują oznaczenia, które charakteryzują oddziaływanie. Poszczególne parametry radialne są zapisywane w postaci: $P^t (n_i l_i n_j l_j, n_0 l_0 n_i l_i) P^{t'} (n_i l_i n_j l_j, n_0 l_0 n_i l_i)$. Aby dokładniej odtworzyć poszczególne oddziaływania symbol P^t (t -oznacza rząd) jest zastępowany odpowiednio przez D^t w przypadku oddziaływań bezpośrednich, względnie E^t dla oddziaływań wymiennych albo R^t , jeżeli elektrony są ekwiwalentne. W przyjętym modelu opisu atomu rozważane są obydwa przypadki, to jest: wzbudzenie jednego oraz dwóch elektronów z zamkniętej powłoki $n_0 l_0^{4l_0+2}$, względnie otwartej $n l^N$, kolejno do wszystkich otwartych powłok albo pustych powłok elektronowych przy zachowaniu warunków:

$$|l_i - l_0| = 0, 2 \quad \text{oraz} \quad N_1 + N_2 + N_3 = N_1' + N_2' + N_3'. \quad (21)$$

Przyczynki drugiego rzędu rachunku zaburzeń dla elektrostatycznie skorelowanych oddziaływań spin-orbita (CSO) są zdefiniowane następująco:

$$\begin{aligned} - \sum_{\psi_1 \neq \psi, \psi'} [\langle \psi | \mathbf{G} | \psi_1 \rangle \times \langle \psi_1 | \mathbf{H}_{\text{so}} | \psi' \rangle + \langle \psi | \mathbf{H}_{\text{so}} | \psi_1 \rangle \times \langle \psi_1 | \mathbf{G} | \psi' \rangle] / \Delta E = \\ = - (\text{część kątowa}) \times (\text{część radialna}), \end{aligned} \quad (22)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \psi &= (n_0 l_0)^{4l_0+2} {}^1 S, (n_1 l_1)^{N_1} S_1 L_1, \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2 L_2, (n_3 l_3)^{N_3} S_3 L_3 \right) S_4 L_4; SLJ \\ \psi_1 &= (n_0 l_0)^{4l_0+1} {}^2 L_0, (n_1 l_1)^{N_1+1} S_1'' L_1'', \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2'' L_2'', (n_3 l_3)^{N_3} S_3'' L_3'' \right) S_4'' L_4''; S'' L'' J \\ \psi' &= (n_0 l_0)^{4l_0+2} {}^1 S, (n_1 l_1)^{N_1} S_1' L_1', \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2' L_2', (n_3 l_3)^{N_3} S_3' L_3' \right) S_4' L_4'; S' L' J \end{aligned} \quad (23)$$

dla wzbudzeń typu „powłoka zamknięta–powłoka otwarta” oraz

$$\begin{aligned}
\psi &= (n_1 l_1)^{N_1} S_1 L_1, \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2 L_2, (n_3 l_3)^{N_3} S_3 L_3 \right) S_4 L_4; S L J \\
\psi_1 &= \left((n_1 l_1)^{N_1-1} S_0'' L_0'', n' l' \right), S_1'' L_1'' \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2'' L_2'', (n_3 l_3)^{N_3} S_3'' L_3'' \right) S_4'' L_4''; S'' L'' J \\
\psi' &= (n_1 l_1)^{N_1} S_1' L_1', \left((n_2 l_2)^{N_2} S_2' L_2', (n_3 l_3)^{N_3} S_3' L_3' \right) S_4' L_4'; S' L' J
\end{aligned} \tag{24}$$

dla wzbudzeń „powłoka otwarta–powłoka pusta”.

Współczynnik kątowy wynika z części kątowych operatorów: dwucząstkowego operatora elektrostatycznego \mathbf{G} oraz jednocząstkowego operatora oddziaływania spin-orbita \mathbf{H}_{so} . W przypadku oddziaływań CSO musi być spełniony warunek:

$$|l_0 - l_1| = 0. \tag{25}$$

Korzystając z relacji (18) i (22) oraz uwzględniając warunki (21) i (25) wyznacza się elementy macierzowe, budujące macierz struktury subtelnej w oparciu o autorski pakiet programów.

Ponadto, jak wynika z definicji przedstawionych powyżej, parametry oddziaływań drugiego rzędu są sumą iloczynów odpowiednich parametrów pierwszego rzędu, możliwe jest zatem sprawdzenie ich poprawności poprzez przeprowadzenie odpowiednich sumowań. Powstało wiele dodatkowych programów umożliwiających tę procedurę, co po wcześniejszym stwierdzeniu poprawności obliczeń parametrów pierwszego rzędu, pozwoliło na wyeliminowanie błędów w konstruowaniu całej macierzy energii. Jest to jedyny sposób na sprawdzenie poprawności uzyskanych i zaprogramowanych do tej pory formuł matematycznych, które nie mogą być porównywane z innymi autorami z powodu braku analogicznych wzorów.

Dla układów zawierających dużą liczbę konfiguracji przyjęto model, w którym parametry radialne oddziaływań tego samego typu, opisywane takimi samymi liczbami kwantowymi, są identyczne. Ponadto dla konfiguracji elektronowych tego samego typu, różniących się jedynie główną liczbą kwantową (tzw. serie rydbergowskie), można wprowadzić zależności pomiędzy parametrami, których czynniki zależne są od tzw. efektywnych liczb kwantowych [69, 77–79]. Prowadzi to do znaczącej redukcji liczby parametrów niezależnych, ułatwiając procedurę diagonalizacji macierzy oddziaływań struktury subtelnej. Rozszerzenie macierzy struktury subtelnej o elementy oddziaływań drugiego rzędu spowodowało znaczący wzrost liczby parametrów. W przypadku układów zawierających kilkadziesiąt konfiguracji możliwa jest redukcja liczby parametrów z kilkudziesięciu tysięcy do kilkuset. Jest to niezbędny warunek do efektywnej analizy struktury subtelnej badanego układu.

Do diagonalizacji macierzy energii struktury subtelnej posłużył własny program, wykorzystujący metodę Householdera [80]. W iteracyjnej procedurze dopasowania wyliczanych wartości energii do wartości doświadczalnych wyznacza się parametry radialne oraz amplitudy funkcji własnych. Otrzymane w rezultacie wartości parametrów opisujących strukturę subtelną oraz funkcje falowe, stanowią bazę wyjściową do wyznaczenia innych atrybutów, związanych zarówno z poziomami elektronowymi, jak i z przejściami pomiędzy nimi.

Postać funkcji falowej opisuje równanie:

$$\Psi = \sum_{v,i} c_v(i) \Phi_v(i), \tag{26}$$

w którym sumowanie po konfiguracjach oznaczone jest indeksem v , natomiast $\Phi_v(i)$ są stanami bazy w sprzężeniu SL , a $c_v(i)$ – odpowiadającymi im amplitudami. Indeks i oznacza sumowanie po stanach w ramach jednej konfiguracji. Funkcja falowa jest unormowana, stąd:

$$\sum_{v,i} c_v^2(i) = 1. \quad (27)$$

Następnym etapem obliczeń, które wykorzystują uzyskane w powyższej analizie struktury subtelnej funkcje falowe, jest wyznaczenie liniowych równań, opisujących eksperymentalne stałe struktury nadsubtelnej. Rozwiązanie nadokreślonego układu równań metodą najmniejszych kwadratów, umożliwia uzyskanie zarówno parametrów radialnych, jak i przewidywanych wartości stałych struktury nadsubtelnej. Jest to doskonały test poprawności otrzymanych funkcji falowych.

H6 - Construction of the energy matrix for complex atoms. Part II: Explicit formulae for inter-configuration interactions

W publikacji tej zamieściłam 88 nowych formuł matematycznych na obliczanie elementów macierzy dla oddziaływań elektrostatycznych międzykonfiguracyjnych. Opisują one oddziaływania pomiędzy 36 parami konfiguracji w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń. Podczas analizy widm atomów złożonych pojawiają się konfiguracje posiadające do czterech otwartych powłok elektronowych, co sprawia, tworzona macierz energii jest bardziej skomplikowana, niż w przypadku opisanym w pierwszych pracach **H1** i **H2**. W niniejszym artykule zostały dodane wszystkie brakujące oddziaływania. Część z nich wykorzystano już wcześniej do analizy struktury subtelnej atomu europu i prazeodymu [14, 15], a ostatnio podczas półempirycznej analizy 47 konfiguracji parzystych atomu tantalu [19].

H7 - Construction of the energy matrix for complex atoms. Part III: Excitation of two equivalent electrons from a closed shell into an open shell or an empty shell

Praca ta jest trzecią z serii, która zawiera konstrukcję macierzy energii i rozpoczyna opis oddziaływań przewidzianych w ramach drugiego rzędu rachunku zaburzeń. Dotyczy ona tzw. elektrostatycznych efektów oddziaływania konfiguracji, opisanych przez wzbudzenia dwóch elektronów z powłok zamkniętych do otwartych lub pustych.

Historycznie, poprawkę do energii w formie $\alpha L(L+1)$ po raz pierwszy wprowadził intuicyjnie Tress [81–83], co zaowocowało znacznie lepszym dopasowaniem pomiędzy teoretycznymi i eksperymentalnymi wartościami poziomów energetycznych.

Niniejsza praca prezentuje nowe podejście związane z opisem efektów oddziaływania konfiguracji w stosunku do prezentowanych wcześniej przez Rajnaka i Wybourne'a [47, 60, 61] przy użyciu dwucząstkowych operatorów efektywnych, dotyczących głównie konfiguracji nl^N , jak i w stosunku do prac Feneuille [84], który podał opis tych oddziaływań dla konfiguracji $(nd + ns')^{N+2}$, stosując teorię grup. Jego formalizm obejmował zarówno pierwszy, jak i drugi rząd teorii rachunku zaburzeń.

Zaproponowana przeze mnie próba przedstawienia tego efektu polega na rezygnacji z tzw. parametrów α , β i γ , które reprezentują radialne części operatorów efektywnych, w zamian za bezpośrednie obliczenie elementów macierzowych odpychania kulombowskiego w drugim rzędzie rachunku zaburzeń. Jako wirtualne stany zaburzające wzięto pod uwagę konfiguracje, powstające przez wzbudzenia dwóch elektronów z powłok zamkniętych do otwartych i pustych. Uwzględnianie wzbudzeń z powłok zamkniętych do pustych zależy od badanego systemu konfiguracji. Gdy rozważamy, np. układ konfiguracji: nl^N , $nl^{N-1}n_1l_1$ i $nl^{N-2}n_1l_1n_2l_2$, wtedy dla konfiguracji nl^N istotne są następujące wzbudzenia:

- wzbudzenie dwóch elektronów z powłoki zamkniętej $n_0l_0^{4l_0+2}$ do otwartej nl ,

- wzbudzenie jednego elektronu z powłoki zamkniętej $n_0l_0^{4l_0+2}$ do otwartej nl , a drugiego do powłoki pustej n_1l_1 ,
- wzbudzenie jednego elektronu z powłoki zamkniętej $n_0l_0^{4l_0+2}$ do pustej n_1l_1 , a drugiego do powłoki pustej n_2l_2 .

Te same parametry pojawią się w konfiguracji $nl^{N-1}n_1l_1$, jednakże tym razem są to wzbudzenia z powłok zamkniętych do otwartych w przypadku elektronów nl , n_1l_1 i z powłok zamkniętych do powłoki pustej n_2l_2 . Sytuacja powtórzy się w konfiguracji $nl^{N-2}n_1l_1n_2l_2$, w tym wypadku wzbudzenia z powłok zamkniętych będą tylko wzbudzeniami do powłok otwartych. Im więcej różnych typów konfiguracji w układzie, tym więcej możliwości, aczkolwiek jest to jedyny sposób na uzyskanie pełnego opisu oddziaływań.

W procedurze dopasowania parametry tego samego typu są powiązane odpowiednimi relacjami. W publikacji przedstawiono 22 formuły matematyczne, pozwalające obliczać powyższe elementy macierzowe, uwzględniając najczęściej występujące konfiguracje w rzeczywistym atomie. Aby konstruowana macierz energii była kompletna, wprowadzono również oddziaływania między wszystkimi rozpatrywanymi konfiguracjami. W pracy zawarte są dokładne definicje parametrów, objaśnienia używanych symboli, precyzyjnie zdefiniowane stany konfiguracji analizowanych, jaki i konfiguracji zaburzających.

Opisane w tej pracy oddziaływania elektrostatyczne przewidziane w ramach drugiego rzędu rachunku zaburzeń zostały włączone do rozważań w publikacji pt. *Parametric study of the fine and hyperfine structure for the even parity configurations of atomic Niobium* [26].

H8 - Construction of the energy matrix for complex atoms. Part IV: Excitation of one electron from a closed shell into an open shell

Praca ta dotyczy elektrostatycznych efektów oddziaływania konfiguracji, opisanych tym razem przez wzbudzenia jednego elektronu z powłok zamkniętych do otwartych lub pustych dla konfiguracji elektronowych do trzech otwartych podpowłok.

Po raz pierwszy oddziaływania te zostały wprowadzone przez Feneuille [84] dla konfiguracji z rdzeniem d^N i znane one pod nazwą trójcząstkowych operatorów efektywnych. Elementy macierzowe dla konfiguracji d^3 stabelaryzował Dembczyński [44]. W pracy **H1** z 1996 roku, wykorzystując efektywne operatory trójcząstkowe, podano zależności pozwalające uwzględnić te oddziaływania w modelu konfiguracji $(nd + n's)^{N+2} + \sum_{i,j} nd^{N+2-w_i-w_j} n_i l_i^{w_i} n_j l_j^{w_j}$.

Niniejsza publikacja podaje *explicit* formuły, umożliwiające obliczenie elementów macierzowych dla oddziaływań elektrostatycznych w drugim rzędzie rachunku zaburzeń. Jest ona bardzo obszerna, ponieważ zawiera 138 wzorów, wyprowadzonych przeze mnie, na współczynniki kątowe ww. operatorów dla konfiguracji nl^N , $nl^N n_1 l_1^{N_1}$ i $nl^N n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2$. Podobnie jak w pracy **H7**, wzięłam pod uwagę zarówno wzbudzenia jednego elektronu z powłok zamkniętych do otwartych, jak i również wszystkie istotne dla danego systemu rozpatrywanych konfiguracji, wzbudzenia z powłok zamkniętych do pustych.

Uwzględnianie w macierzy energii konfiguracji elektronowych do trzech otwartych podpowłok elektronowych wymaga sprzęgania do czterech momentów pędu. Wystarczy wtedy skorzystać z zapisu w postaci symboli n_j , wprowadzonych przez Jahna and Hope'a [85] i analizowanych przez Ord-Smitha [86]. Natomiast w przypadku czterech lub więcej obsadzonych podpowłok elektronowych, bądź wtedy, gdy każda podpowłoka jest obsadzona więcej niż jednym elektronem, niezastąpiona stała się kompleksowa praca Yutsisa i współl. [25]. Na jej podstawie wprowadziłam do obliczeń symbole $12j$ i $15j$ pierwszego i drugiego rodzaju. Znalazłam również zależności pomiędzy ww. dwoma modelami sprzęgania momentów pędu, które zamieszczono w niniejszej

pracy. Wprowadzając symbole n_j drugiego rodzaju można było skorzystać z większej ilości ich własności symetrii i dzięki temu skomplikowane formuły zapisałam w dość zwężonej postaci.

W celu obrazowego przedstawienia opisywanych oddziaływań, przeprowadzono w rozdziale 3 tej pracy szczegółową analizę użytych parametrów dla każdej konfiguracji oddzielnie, jak i parametrów, opisujących oddziaływania pomiędzy nimi. Pokazano zależności między parametrami i wyjaśniono konieczność ich wprowadzenia.

Parametry te zostały użyte w pracy pt. *Method for detecting the isomeric state $I = (3/2)^+$ in ^{229}Th with laser-induced fluorescence* (praca **H11**).

H9 - Construction of the energy matrix for complex atoms. Part V: Electrostatically correlated spin-orbit and electrostatically correlated hyperfine interactions

W publikacji tej przedstawiono teorię, dotyczącą oddziaływań magnetycznych z dokładnością do drugiego rzędu rachunku zaburzeń, czyli tzw. elektrostatycznie skorelowane oddziaływanie spin-orbita i elektrostatycznie skorelowane oddziaływanie nadsubtelne. Oddziaływanie spin-orbita i oddziaływania nadsubtelne są opisane przez operatory jednocząstkowe, a zatem wzbudzenia elektronów z powłok zamkniętych $n_0l_0^{4l_0+2}$ do otwartych nl czy do pustych $n'l'$ w taki sam sposób wpływają na rozszczepienie spin-orbita, jak i na rozszczepienia nadsubtelne. Mogą być zatem rozważane wspólnie.

Około 150 zależności wyznaczonych przeze mnie wcześniej, dotyczących wzbudzeń z otwartych powłok do pustych, które nie zostały opublikowane, posłużyły do znalezienia zależności liniowych z elementami macierzowymi, opisującymi wzbudzenia z powłok zamkniętych do otwartych.

Wspomniane wzory na współczynniki kątowe operatorów, opisujące wzbudzenia z powłok otwartych do pustych zostały również częściowo wykorzystane w przypadku, gdy nie ma zamkniętej powłoki n_0d czy n_0f . Należy je zatem włączyć dla pierwiastków z otwartą powłoką 3d lub 4f.

W pracy zamieszczono 54 formuły matematyczne, zapisane w formie skompresowanej, za pomocą których można obliczyć elementy macierzowe oddziaływań elektrostatycznie skorelowanych spin-orbita, jak i nadsubtelnych. Warto zwrócić uwagę, że sam proces tworzenia formuł był bardzo pracochłonny. Jak już wcześniej pisałam, Rajnak i Wybourne [62] oraz Pasternak i Goldshmidt [63] w pracach dotyczących konfiguracji nl^N , popełnili błąd, polegający na tym, że autorzy założyli równość pomiędzy operatorami $\langle \Psi | \mathbf{G} | \Psi'' \rangle \times \langle \Psi'' | \mathbf{H}_{so} | \Psi' \rangle = \langle \Psi | \mathbf{H}_{so} | \Psi'' \rangle \times \langle \Psi'' | \mathbf{G} | \Psi' \rangle$.

A zatem zaprezentowane 54 formuły, opisujące ww. oddziaływania są złożeniem 216 wzorów, wyprowadzonych przeze mnie oddzielnie dla oddziaływań kulombowskich i spin-orbita. Zamieszczone wzory dla konfiguracji nl^N , $nl^N n_1 l_1^{N_1}$ i $nl^N n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2$ uwzględniają wzbudzenia z powłok zamkniętych do otwartych i pustych, wykorzystując te same zasady przedstawione już w dwóch poprzednich pracach **H7** i **H8**. W publikacji podano również dokładne definicje parametrów dla oddziaływań kulombowskich, spin-orbita, magnetycznych dipolowych i elektrycznych kwadrupolowych, parametrów zdefiniowanych w drugim rzędzie rachunku zaburzeń, wzory pozwalające usunąć zależność od liczby kwantowej J oraz metodę obliczenia zredukowanych elementów macierzowych, zarówno dla oddziaływania spin-orbita, jak i oddziaływań nadsubtelnych.

Wpływ opisanych oddziaływań na wyniki półempirycznej analizy struktury atomu pokazano na przykładzie przestrzeni modelowej atomu lantanu. Powtórzono obliczenia opublikowane przez nas w pracy **H4** z 2010 roku w celu zaprezentowania wniosków dotyczących opracowywanej metody:

- przewidywane wartości poziomów energii i stałych struktury nadsubtelnej są rzetelne - znaleziony w międzyczasie poziom $5d^3 \ ^2D_{3/2}$ o energii $25558.770 \text{ cm}^{-1}$ potwierdza spodziewany wcześniej poziom, dotyczy to również wyznaczonej doświadczalnie stałej oddziaływania magnetycznego dipolowego, która jest zgodna z antycypowaną,

- zwiększenie liczby doświadczalnych wartości poziomów energetycznych poprawia jakość uzyskanych wektorów własnych - wartości parametrów radialnych struktury subtelnej wyznaczono z mniejszymi błędami,
- poprawione wektory własne, jak również dokładniejsze wartości stałych struktury nadsubtelnej zaowocowały dokładniejszym określeniem przyczynków pochodzących od wzbudzeń z powłok zamkniętych do otwartych lub pustych.

H10 - Construction of the energy matrix for complex atoms. Part VI: Core polarization effects

Praca ta jest kontynuacją serii artykułów, dotyczących struktury elektronowej atomów złożonych. Zaprezentowano w niej wpływ efektów, pochodzących ze wzbudzeń jednego elektronu n_0s z podpowłok zamkniętych n_0s^2 do podpowłok pustych $n's$ lub z podpowłok zamkniętych n_0s^2 do podpowłok otwartych ns , na strukturę nadsubtelną atomów o konfiguracjach nl^N , $nl^N n_1 l_1^{N_1}$ i $nl^N n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2}$.

Po raz pierwszy efekt ten został opisany przez Bauche i Judda [8] przy okazji analizy widma atomu plutonu. Autorzy zasugerowali, że niezmiernie istotne są efekty zaburzenia struktury nadsubtelnej poprzez interakcje z konfiguracjami, wynikającymi ze wzbudzenia jednego elektronu z zamkniętej powłoki n_0s^2 do pustej $n's$. Od nich pochodzi również powszechnie używana nazwa „efekt polaryzacji rdzenia”.

Należy wspomnieć, że powyższe efekty, rozpatrywane w ramach drugiego rzędu rachunku zaburzeń dotyczą nie tylko elektronów z zamkniętych powłok n_0s^2 , ale również elektronów n_0p , n_0d czy n_0f , jeżeli zapełniają one powłoki zamknięte. Związek parametrów opisujących powyższe wzbudzenia z powłok zamkniętych do pustych z jednoelektronowymi parametrami nadsubtelnymi a^{01} , a^{12} i b^{02} został szczegółowo opisany przy okazji prezentacji pracy **H4**.

Jak już wspomniano, podczas opisu pracy **H4**, przewidziany przez teorię Sandarsa i Becka [5] operator s i związany z nim parametr radialny a_{nl}^{10} (gdzie $l > 0$) reprezentuje efekty relatywistyczne, których części kątowe są identyczne z opisującymi wzbudzenia z powłok zamkniętych do pustych i w procedurze najmniejszych kwadratów nie mogą być wyznaczone niezależnie. Dlatego też, w prezentowanym sposobie postępowania założono, że $a_{nl}^{10} = 0$ dla $l > 0$, a efekty polaryzacji rdzenia, które są różne dla każdej z konfiguracji nl^N , $nl^N n_1 l_1^{N_1}$ i $nl^N n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2}$ mogą być opisane przez wzbudzenia elektronów z powłok zamkniętych n_0s^2 do otwartych ns lub do pustych $n's$.

W niniejszej pracy zaprezentowano 22 nowe formuły matematyczne, wyprowadzone przez mnie, które pozwalają obliczać współczynniki kątowe operatorów, opisujących efekty oddziaływania konfiguracji w strukturze nadsubtelnej. Wśród nich piętnaście wzorów dotyczy oddziaływań międzykonfiguracyjnych.

W 1981 roku Johann i współl. [87] donieśli o znalezieniu eksperymentalnego dowodu na niezwykle silny wpływ niediagonalnych oddziaływań odległych konfiguracji na strukturę nadsubtelną. Rozbieżności pomiędzy wyznaczonymi w metodzie parametryzacji stałymi struktury nadsubtelnej a wartościami doświadczalnymi, mogły być usunięte jedynie po uwzględnieniu tzw. „międzykonfiguracyjnego efektu polaryzacji rdzenia”. Później Dembczyński i współl. [45], prezentując ideę parametryzacji struktury nadsubtelnej, podali również wzory na wyznaczanie elementów macierzowych niediagonalnych dla systemu konfiguracji $(nd+n's)^3$.

Zaprezentowane w niniejszej pracy formuły, które w przypadku tych oddziaływań stanowią uogólnienie wcześniejszych idei, są podstawą poprawnej interpretacji pomiarów rozszczepień nadsubtelnych oraz gwarancją prawidłowych przewidywań stałych struktury nadsubtelnej dla poziomów, dla których nie zostały one jeszcze zmierzone.

Szczegółowym przykładem zastosowania, opisanego w pracach **H5-H10** półempirycznej metody analizy struktury subtelnej i nadsubtelnej było jej wykorzystanie do interpretacji nowych wyników doświadczalnych dla atomu niobu. Przedstawiono je w artykule *Parametric study of the fine and hyperfine structure for the even parity configurations of atomic Niobium* [26]. W publikacji osiągnięto bardzo dobre wyniki dopasowania struktury subtelnej i nadsubtelnej. Średni błąd kwadratowy uzyskany w procedurze dopasowania poziomów energetycznych wynosił 36 cm^{-1} dla 74 znanych poziomów eksperymentalnych, natomiast w wyniku parametryzacji struktury nadsubtelnej dla 74 stałych A i 21 stałych B uzyskany błąd wyznaczenia tych stałych wynosił odpowiednio 20 MHz i 5 MHz. Określono w niej również wartości parametrów radialnych, których nie można było wyznaczyć wcześniej, gdy doświadczalne stałe struktury nadsubtelnej były dostępne tylko dla poziomów z systemu konfiguracji $(4d+5s)^5$. Są to przyczynki pochodzące od wzbudzeń z powłok zamkniętych do otwartych i pustych. Podano również przewidywane wartości poziomów energetycznych parzystych konfiguracji atomu niobu i odpowiadające im wartości stałych A i B struktury nadsubtelnej w szerokim zakresie energetycznym.

H11 - Method for detecting the isomeric state $I = (3/2)^+$ in ^{229}Th with laser-induced fluorescence

Publikacja ta prezentuje opracowaną z moim udziałem metodę, pozwalającą na znalezienie izomerowego stanu metastabilnego jądra toru, na podstawie badania struktury nadsubtelnej jonu lub atomu toru. Praca jest równocześnie przykładem zastosowania opracowanej metody parametryzacji struktury atomu złożonego.

Podstawą do skonstruowania nuklearnego wzorca częstotliwości jest znalezienie częstości rezonansowego przejścia zegarowego, zatem fundamentalną rzeczą jest określenie położenia poziomu metastabilnego jądra ^{229}Th . Zadanie to wymaga przeprowadzenia systematycznych badań struktury nadsubtelnej wielu linii widmowych $^{229}\text{Th}^+$ metodą LIF (laserowo indukowana fluorescencja) w katodzie wnekowej. Badania te powinny dostarczyć dowodów na mieszanie się funkcji falowych opisujących stany jądra - podstawowy i metastabilny *via* powłoka elektronowa. Taki efekt dotychczas nie został zaobserwowany dla żadnego atomu, ale, jak przewiduje Armstrong na str.63 w *Theory of the Hyperfine Structure of Free Atoms*, jest on możliwy [11].

Ponadto, jest to zwierciadlane odbicie obrazu powszechnie występującego w atomach, posiadających niezerowy moment pędu jądra $I > 0$, gdzie elektronowe funkcje falowe mieszają się *via* stany jądra atomu. Ten efekt jest znany jako „zepsucie dobroci” liczby kwantowej J (*breakdown of J as a good quantum number*).

Na podstawie danych literaturowych dokonano analizy struktury subtelnej i nadsubtelnej jonu toru w bazie 70 parzystych konfiguracji. Jak wynika z tych obliczeń, wyliczone i eksperymentalne stałe struktury nadsubtelnej A oraz B zgadzają się doskonale, świadczy to, że w tych przypadkach nie występuje mieszanie się funkcji falowych, opisujących jądro w stanie metastabilnym i funkcji falowych, charakteryzujących stan elektronu. Zatem wszystkie, zawarte w tabeli 1 tej pracy, wartości przewidywanych stałych A i B są wyliczone przy założeniu, że stan izomerowy nie zaburza funkcji falowej $|\text{conf.SLJIF}\rangle$. Jeżeli pojawią się rozbieżności pomiędzy przewidywanymi i wyznaczonymi doświadczalnie stałymi struktury nadsubtelnej A i B , to będzie to dowód, że stan podstawowy jądra $|g_I = 5/2\rangle$ i stan izomerowy $|g_I = 3/2\rangle$ są mieszane poprzez stany elektronowe. A zatem efekt mieszania się funkcji falowej w stanie podstawowym jądra z funkcją w stanie izomerowym powinien być zauważony w składowych struktury nadsubtelnej linii widmowych. Konieczna jest więc eksperymentalna weryfikacja tych przewidywań, która może dla pewnego zakresu energii wykazać znaczące rozbieżności pomiędzy przewidzianymi a doświadczalnymi wartościami stałych A i B dla wielu poziomów elektronowych. Badania takie umożliwią więc określenie wartości energii metastabilnego stanu wzbudzonego jądra. Brak wspomnianych różnic będzie świadczył, że metastabilny poziom jądra ^{229}Th nie występuje w przewidywanym

obszarze, a zatem dalsze prace nad nuklearnym wzorcem częstotliwości na ^{229}Th nie wróżą powodzenia.

H12 - Fine- and hyperfine structure investigations of even configuration system of atomic terbium

Praca ta, podobnie jak w przypadku atomu niobu jest wynikiem ścisłej współpracy z grupami doświadczalnymi i pokazuje wartość zaprezentowanej przeze mnie metody opisu struktury atomu złożonego.

W tym artykule przedstawiono parametryczną analizę struktury subtelnej i nadsubtelnej dla parzystych konfiguracji atomu terbu, opartą w znacznej części o nowe wyniki eksperymentalne.

Parametryzację struktury subtelnej i nadsubtelnej przeprowadzono w przybliżeniu 7 parzystych konfiguracji: $4f^8 5d^3 + 4f^8 5d^2 6s + 4f^8 5d 6s^2 + \sum_{n'=6}^8 4f^9 6sn'p + 4f^9 5d 6p$.

Bazując na wstępnych obliczeniach dla konfiguracji $4f^8$, uwzględniono 13 termów dla rdzenia $4f^8 ({}^7F + {}^5S + {}^5P + {}^5D_{1,2,3} + {}^5F_{1,2} + {}^5G_{1,2,3} + {}^5H_{1,2})$ i 3 termy dla rdzenia $4f^9 ({}^6P + {}^6F + {}^6H)$. Ze względu na olbrzymie rozmiary macierzy w obliczeniach struktury subtelnej, poczyniono pewne uproszczenia w stosunku do oddziaływań przewidzianych przez drugi rząd rachunku zaburzeń. W przypadku, tzw. oddziaływań elektrostatycznych konfiguracji, użyto wcześniejszych parametrów α i β , natomiast dla elektrostatycznie skorelowanego oddziaływania spin-orbita zastosowano nowe podejście, czyli uwzględniono wzbudzenia z zamkniętych powłok do otwartych.

W wyniku procedury dopasowania poziomów energii wyliczonych dla 97 poziomów doświadczalnych uzyskano średni błąd kwadratowy $\sigma(E) = 56 \text{ cm}^{-1}$, który nie byłby możliwy do osiągnięcia bez wykorzystania parametrów drugiego rzędu rachunku zaburzeń.

Również parametryzacja struktury nadsubtelnej stała się realna tylko pod warunkiem uwzględnienia wzbudzeń z powłok zamkniętych do otwartych i pustych.

Łącząc uzyskane w ramach tej pracy dane eksperymentalne z autorską procedurą półempiryczną można było zidentyfikować dolny i górny poziom linii 544.1440 nm zmierzonej przez Childsa [88] techniką podwójnego rezonansu optyczno-mikrofalowego na strumieniu atomowym.

5.2.6 Podsumowanie

W cyklu publikacji **H1-H12** opisano metodę parametryzacji struktury subtelnej i nadsubtelnej atomu, dzięki której znacząco poszerzono wiedzę na temat mechanizmów oddziaływania pomiędzy elektronami oraz interakcji powłoki elektronowej z jądrem. Podstawą warsztatu naukowego była autorska koncepcja opisu struktury atomu złożonego za pomocą funkcji falowych, gdzie część kątowna wyliczona została ściśle, a część radialna jest ustalana na podstawie wszystkich dostępnych danych eksperymentalnych. Przedstawiona powyżej metoda jest moim zdaniem poprawna i opisuje rzeczywisty stan atomu, ponieważ zostały uwzględnione wszystkie przyczynki do struktury atomowej, wynikające z wzajemnych oddziaływań elektromagnetycznych, co jest moim autorskim wkładem we wspólną koncepcję opisu struktury atomu.

Pierwsze publikacje cyklu **H1** i **H2** stanowią wyniki początkowej fazy opracowywania metody parametryzacji struktury subtelnej atomu złożonego i dotyczą oddziaływań elektromagnetycznych przewidzianych przez pierwszy rząd rachunku zaburzeń oraz elektrostatycznie skorelowanego oddziaływania spin-orbita, opisanego przez wzbudzenia z powłok otwartych do pustych w ramach drugiego rzędu rachunku zaburzeń. Praca **H3** jest aplikacją zaprezentowanej w **H1** i **H2** metody i została zastosowana do analizy struktury subtelnej i nadsubtelnej parzystych konfiguracji atomu skandu w bazie 58 konfiguracji. Również publikacje [13–18] przedstawiają wyniki analizy widm przeprowadzonych dla różnych pierwiastków w oparciu o powyższą metodę. W kluczowej pracy **H4** wykazano, że

bezpośrednia diagonalizacja macierzy struktury nadsubtelnej pozwala na poprawne rozdzielenie przyczynków do rozszczepień nadsubtelnych, pochodzących od kolejnych rzędów oddziaływań (magnetycznego dipolowego, elektrycznego kwadrupolowego, itd.), przeprowadzono analizę porównawczą pomiędzy dwoma metodami parametryzacji struktury atomu, uwzględniającymi wzbudzenia „zamknięta powłoka-otwarta powłoka” lub „otwarta powłoka-pusta powłoka” oraz pokazano metodę ilościowego określania przyczynków do stałych struktury nadsubtelnej przy pomocy pierwszego i drugiego rzędu rachunku zaburzeń. Następne sześć prac **H5-H10** pod wspólnym tytułem: *Construction of the energy matrix for complex atoms* stanowią szczegółowy opis rozbudowanej i udoskonalonej autorskiej metody parametryzacji struktury subtelnej i nadsubtelnej atomu, który posiada kilka elektronów na niezapełnionych powłokach wraz z jawnym przedstawieniem formuł analitycznych, wyprowadzonych wyłącznie przeze mnie, stosowanych do obliczania współczynników kątowych operatorów, opisujących wszystkie oddziaływania elektromagnetyczne w atomie złożonym z dokładnością do drugiego rzędu rachunku zaburzeń. Praca **H11** podaje sposób, opracowany z moim udziałem, na znalezienie izomerowego stanu metastabilnego jądra toru, na podstawie badania struktury nadsubtelnej jonu lub atomu toru, wykorzystując autorską metodę parametryzacji struktury atomu. Poszukiwany stan jest kandydatem do nuklearnego wzorca częstotliwości. Ostatnia publikacja **H12** z cyklu jest zaimplementowaniem metody do interpretacji widm pierwiastków z otwartą powłoką 4f na przykładzie atomu terbu. Wdrożona metoda została z powodzeniem zastosowana w artykułach, które powstały we współpracy z zagranicznymi grupami doświadczalnymi i dotyczyły badań nad strukturą atomu tantalum [19], niobu [26] oraz jonu tantalum [27], jak również do uzyskania precyzyjnych funkcji falowych, które stanowiły podstawę do parametryzacji mocy oscylatorów zaprezentowanej w pracach [28, 29, 32–35].

Opracowany z moim udziałem pakiet o nazwie „Pakiet programów do opisu struktury atomów złożonych oraz określania jej atrybutów na podstawie doświadczalnych baz danych” gwarantuje uzyskiwanie wiarygodnej funkcji falowej opisującej stan atomu. Stanowi on zatem narzędzie do precyzyjnego określania atrybutów atomu, posiadającego kilka elektronów walencyjnych, które mogą występować we wszystkich przewidzianych przez mechanikę kwantową konfiguracjach. Wspomnianymi atrybutami są energie poziomów elektronowych, wartości rozszczepień nadsubtelnych czy prawdopodobieństwa przejść. Wyniki uzyskane przy wykorzystaniu zaproponowanych procedur obliczeniowych do parametryzacji struktury atomu mogą być one uzupełnieniem powszechnie dostępnych baz danych, np. NIST Atomic Spectra Database (<http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>), Vizier (<http://vizier.ustrasbg.fr/viz-bin/VizieR>). Przewidywane wartości stałych struktury nadsubtelnej, podane w materiałach uzupełniających do pracy dotyczącej jonu tytanu [29] (dostępne *on-line*), zostały dodane przez R.Kurucz do jego bazy danych <http://kurucz.harvard.edu/atoms/2201/> (pliki ab220147.dat oraz ab220149.dat).

Chciałabym również podkreślić, że stworzony pakiet jest przystosowany do interaktywnego współdziałania z wykonującymi pomiary. Otrzymywane w wyniku naszych obliczeń przewidywane wartości energii poziomów elektronowych atomu lub jonu ułatwiają znalezienie nowych poziomów, a mierzone jednocześnie rozszczepienia nadsubtelne, moce oscylatorów, pozwalają na ich jednoznaczny interpretację. W ten sposób zostaje powiększana baza danych, a w wyniku wielokrotnego powtórzenia procedury, przewidywane na podstawie praw fizyki kwantowej i bezpośrednich pomiarów wartości atrybutów atomu stopniowo przybliżają się do rzeczywistych. Świadczy o tym współpraca z grupą doświadczalną prof. L. Windholza z Uniwersytetu Technicznego w Grazu. W wyniku tej współpracy liczba znanych poziomów energii dla konfiguracji parzystych atomu lantanu wzrosła do ok. 400. Dla wszystkich nowych zaobserwowanych doświadczalnie poziomów elektronowych wyznaczono także stałe struktury nadsubtelnej A i B , które porównywano z przewidywanymi. Takie postępowanie pozwoliło na wykrycie zarówno błędów w klasyfikacji przejść, jak i błędów w procedurach obliczeniowych. Dzięki tak dużej bazie danych eksperymentalnych będzie można w pełni zastosować opracowaną metodę opisu atomu i określić przyczynki do parametrów, opisujących strukturę subtelną i nadsubtelną, które wynikają z zastosowania drugiego rzędu rachunku zaburzeń. Wyniki zostaną zaprezentowane w przygotowywanej do publikacji pracy pt. *Many-body perturbation effects in atomic lanthanum*.

5.3 Informacja o pozostałych osiągnięciach naukowo-badawczych

Przedstawiona przeze mnie szczegółowo autorska metoda parametryzacji struktury subtelnej ma na celu uzyskanie funkcji falowych, opisujących stany elektronowe. Weryfikację poprawności tych funkcji można przeprowadzić na podstawie metody parametryzacji struktury nadsubtelnej, której opracowanie było również przedmiotem mojego dorobku habilitacyjnego. Jednakże najbardziej czułym testem poprawności funkcji falowych jest zastosowanie ich do opisu przejść elektronowych. Dr J. Ruczkowski zaproponował i opracował półempiryczną metodę parametryzacji mocy oscylatorów (gf) dla przejść elektrycznych dipolowych. Jest to metoda alternatywna w stosunku do powszechnie dotychczas stosowanych metod czysto teoretycznych lub zastosowania półempirycznej funkcji falowej w połączeniu z teoretycznie obliczonymi radialnymi parametrami, opisującymi przejścia elektryczne dipolowe. Mój udział w tych pracach polegał na znalezieniu współczynników kątowych elementów macierzowych operatora tensorowego, reprezentującego elektryczny moment dipolowy oraz udziale w obliczeniach mocy oscylatorów dla różnych pierwiastków. Metoda ta pozwala nie tylko na porównanie wyliczanych wartości z wartościami doświadczalnymi, ale również na podanie przewidywanych wartości dla przejść, dla których moce oscylatorów nie zostały jeszcze określone. Ich ścisły związek z czasami życia poziomów wzbudzonych umożliwia przewidywanie także i tych wielkości. Ta nowa metoda parametryzacji przejść elektronowych została uznana przez recenzentów o czym świadczą liczne opublikowane prace [28–35], których jestem współautorem.

5.4 Plany naukowe na przyszłość

Ostatnia z prezentowanych prac **H12** w cyklu jednotematycznych publikacji, która była wynikiem współpracy z grupą doświadczalną, dotyczyła analizy struktury atomu terbu. Terb należy do pierwiastków ciężkich z otwartą powłoką 4f. Dzięki wcześniejszemu doświadczeniu w obliczeniach, dotyczących struktury elektronowej ziem rzadkich, postanowiłam zastosować nową metodę półempiryczną do obliczeń dla tego pierwiastka. Ze względu na olbrzymie rozmiary macierzy ograniczono termy od rdzenia nl^N : do 13 z 119 dla rdzenia 4f⁸ i do 3 z 72 dla rdzenia 4f⁹, jak również zrezygnowano z części parametrów przewidzianych w ramach drugiego rzędu rachunku zaburzeń. Z powodu zarówno, bariery związanej z generacją tak ogromnych macierzy, jak i czasochłonnych obliczeń na i tak zredukowanych elementach macierzowych, podjęto współpracę z dr A. Sikorskim z Instytutu Automatyki i Inżynierii Informatycznej Wydziału Elektrycznego Politechniki Poznańskiej z zamiarem optymalizacji naszych procedur komputerowych. Dzięki tej kooperacji praca nad terbem została szybko sfinalizowana (praca **H12**) i stworzyła perspektywy na dalsze przyspieszenie i rozszerzenie obliczeń.

W czerwcu 2016 roku dr A. Sikorski uzyskał grant *Microsoft Azure for Research* pt. „HPC for Quantum Physics Semi-Empirical Atom Structure Research”. Grant został przyznany na rozwiązania w chmurze dla obliczeń o wysokiej wydajności (HPC). W ramach tego grantu zaproponowałam obliczenia dużej skali dla atomów ziem rzadkich. Wstępne prace zostały już rozpoczęte i jestem przekonana, że jeśli uda nam się wdrożyć proponowane przez dr A. Sikorskiego rozwiązania, to w przyszłości uzyskamy wiarygodne i pełne informacje o strukturze elektronowej pierwiastków ziem rzadkich.

Następnym zadaniem naukowym, którego wdrożenie może poprawić „dobroć” otrzymywanych amplitud wektorów własnych, jest równoczesne przeprowadzanie parametryzacji dla systemu konfiguracji parzystych i nieparzystych, a zatem jednoczesne otrzymywanie parametrów opisujących atom, które są tak samo zdefiniowane, ale obecnie są rozważane oddzielnie.

Obiecującym problemem wydaje się również opracowanie parametryzacji przejść wzbronionych oraz przesunięć izotopowych.

Literatura

- [1] J. Dembczyński, E. Stachowska, M. Elantkowska, *Physica* **138C** 345-355 (1986)
- [2] J. Dembczyński, M. Elantkowska, K. Bekk, H. Rebel, M. Wilson, *Z. Phys. D* **13** 181 (1989)

- [3] M. Elantkowska, A. Bernard, J. Dembczyński, J. Ruczkowski, Z. Phys. D **27** 103-109 (1993)
- [4] H. Hammerl, G.H. Guthöhrlein, M. Elantkowska, V. Funtov, G. Gwehenberger, L. Windholz, Z. Phys. D **33** 97-100 (1995)
- [5] P.G.H. Sandars, J. Beck, Proc. R. Soc. Lond. **A289** 97 (1965)
- [6] B.R. Judd, Proc. Roy. Soc. **82** 874 (1963)
- [7] B.R. Judd, La Structure Hyperfine Magnetique des Atomes et des Molecules, (ed R Lefebvre and C Moser, C.N.R.S., Paris,1967) p.311
- [8] J. Bauche, B.R. Judd, Proc. Phys. Soc. **83** 145 (1964)
- [9] C. Bauche-Arnoult, Proc. R. Soc. **A322** 361 (1971)
- [10] C. Bauche-Arnoult, J. Phys. **34** 301 (1973)
- [11] L. Armstrong Jr., Theory of the Hyperfine Structure of Free Atoms (Willey-Interscience, New York, 1971)
- [12] J. Dembczyński, D. Stefańska, G. Szawiola, B. Furmann, E. Stachowska, A. Jarosz, B. Arcimowicz, A. Buczek, W. Koczorowski, A. Krzykowski, A. Kajoch, M. Elantkowska, J. Ruczkowski, W. Kowalkiewicz, Acta Physica Polonica A **92**(3) 517-526 (1997)
- [13] J. Dembczyński, E. Stachowska, J. Ruczkowski, M. Elantkowska, G. Szawiola, D. Stefańska, Hyperfine Interactions **127**, 49-56 (2000)
- [14] E. Stachowska, M. Elantkowska, J. Ruczkowski, J. Dembczyński, Physica Scripta **65** 237 (2002)
- [15] J. Ruczkowski, E. Stachowska, M. Elantkowska, G.H. Guthöhrlein, J. Dembczyński, Physica Scripta **68** 133-140 (2003)
- [16] A. Jarosz, D. Stefańska, M. Elantkowska, J. Ruczkowski, A. Buczek, B. Furmann, P. Głowacki, A. Krzykowski, Ł. Piątkowski, E. Stachowska, J. Dembczyński, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40** 2785-2797 (2007)
- [17] B. Furmann, J. Ruczkowski, D. Stefańska, M. Elantkowska, J. Dembczyński, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41** (2008) 215004
- [18] B. Furmann, M. Elantkowska, D. Stefańska, J. Ruczkowski, J. Dembczyński, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41** (2008) 235002
- [19] B. Arcimowicz, J. Dembczyński, P. Głowacki, J. Ruczkowski, M. Elantkowska, G.H. Guthöhrlein, L. Windholz, Eur. Phys. J. Special Topics **222** 2085-2102 (2013)
- [20] R.D. Cowan, Robert D. Cowan's Atomic Structure Code [Online]. Available: <https://www.tcd.ie/Physics/people/Cormac.McGuinness/Cowan/>
- [21] G. Racah, Phys.Rev. **62** 438 (1942)
- [22] G. Racah, Phys.Rev. **63** 367 (1943)
- [23] G. Racah, Phys.Rev. **76** 1352 (1949)
- [24] A.R. Edmonds *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton: Princeton University Press 1957)

- [25] A.P. Yutsis, I.B. Levinson, V.V. Vanagas, *Mathematical Apparatus of the Angular Momentum Theory* (Vilnius 1960) English translation (Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1962; Gordon and Breach, New York, 1963)
- [26] J. Dembczyński, M. Elantkowska, J. Ruczkowski, I.K. Öztürk, A. Er, F. Güzelçimen, Gö. Başar, S. Kröger, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **48** (2015) 015006
- [27] E. Stachowska, J. Dembczyński, L. Windholz, J. Ruczkowski, M. Elantkowska, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **113** (2017) 350-360
- [28] J. Ruczkowski, M. Elantkowska, J. Dembczyński, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **145** 20 (2014)
- [29] J. Ruczkowski, M. Elantkowska, J. Dembczyński, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **149** 168 (2014)
- [30] J. Ruczkowski, S. Bouazza, M. Elantkowska, J. Dembczyński, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **155** 1–9 (2015)
- [31] S. Bouazza, J. Ruczkowski, M. Elantkowska, J. Dembczyński, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.* **166** (2015) 55-63
- [32] J. Ruczkowski, M. Elantkowska, J. Dembczyński, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.* **176** (2016) 6-11
- [33] J. Ruczkowski, M. Elantkowska, J. Dembczyński, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.* **170** (2016) 106-116
- [34] J. Ruczkowski, M. Elantkowska, J. Dembczyński, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **459** (2016) 3768-3782
- [35] J. Ruczkowski, M. Elantkowska, J. Dembczyński, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **464** (2017) 1127-1136
- [36] B. Furmann, D. Stefanska, A. Krzykowski, *Spectrochim. Acta Part B* **111** (2015) 38–45
- [37] B. Furmann, D. Stefanska, A. Krzykowski, *J. Phys. B* **49** (2016) 025001
- [38] O. Becker, K. Enders, G. Werth, J. Dembczyński, *Phys. Rev. A* **48** 3546 (1993)
- [39] K. Enders, O. Becker, L. Brand, J. Dembczyński, G. Marx, G. Revalde, Pushpa M. Rao, E. Stachowska, G. Werth, *Phys. Rev. A* **52** 4434 (1995)
- [40] K. Enders, E. Stachowska, G. Marx, Ch. Zölch, U. Georg, J. Dembczyński, G. Werth and the ISOLDE collaboration/ CERN, *Phys. Rev. A* **56** 265 (1997)
- [41] H.-D. Kronfeld, D.-J. Weber, J. Dembczyński, E. Stachowska, *Phys. Rev. A* **44** 5737 (1991)
- [42] J. Dembczyński, B. Arcimowicz, G.H. Guthohrlein, L. Windholz, *Z. Phys. D* **39** 143-152 (1997)
- [43] B. Furmann, D. Stefańska, J. Dembczyński, E. Stachowska, *Physica Scripta* **72** 300-308 (2005)
- [44] J. Dembczyński, *Physica* **100C**, 105 (1980)
- [45] J. Dembczyński, W. Ertmer, U. Johann, P. Unkel, *Z. Phys. A* **321**, 1 (1985)
- [46] B.R. Judd, *Rep. Prog. Phys.* **48**, 907 (1985)
- [47] B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (New York: Interscience, 1965)

- [48] G.K. Woodgate, Proc. R. Soc. **A293** 117 (1966)
- [49] W.J. Childs, Case Stud. At. Phys. **3** 215 (1973)
- [50] I. Lindgren, A. Rosen, Case Stud. At. Phys. **4**, 199 (1974)
- [51] R.L. Kurucz, Smithsonian Astrophysical Observatory Special **351** (Cambridge, Mass., 1973)
- [52] W.L. Wiese, Physica Scripta **35** 846 (1987)
- [53] A. Hibbert, R. Glass, C. Froese Fischer, A general program for computing angular integrals of the Breit-Pauli Hamiltonian, Comp. Phys. Comm. **64** 455 (1991)
- [54] C. Froese Fischer, G. Tachiev, G. Gaigalas, M.R.Godefroid, An MCHF atomic-structure package for large-scale calculations, Comp. Phys. Comm. **176**, 559 (2007)
- [55] P. Jönsson, G. Gaigalas, J. Bieroń, C. Froese Fischer, I.P. Grant, New version: Grasp2K relativistic atomic structure package, Comp. Phys. Comm. **184** 2197 (2013)
- [56] B.R. Judd, H.M. Crosswhite and H. Crosswhite, Phys. Rev. **169** 130 (1968)
- [57] J.A. Barnes and B.L. Carroll, At. Data **2** I-43 (1970)
- [58] L. Armstrong Jr. and S. Feneuille, Phys. Rev. **173** 58 (1968)
- [59] L. Armstrong Jr. and S. Feneuille, Adv. Atom. Molec. Phys. **10** 1 (1974)
- [60] B.G. Wybourne, J. Math. Phys. **4** 354 (1963)
- [61] K. Rajnak and B.G. Wybourne, Phys. Rev. **132** 280 (1963)
- [62] K. Rajnak and B.G. Wybourne, Phys. Rev. A **3** 596 (1964)
- [63] A. Pasternak and Z.B. Goldschmidt, Phys. Rev. A **1** 55 (1972)
- [64] J. Dembczyński, Physica Scripta **T65** (1996) 88
- [65] E. Stachowska, Z. Phys. D **42** 33–43 (1997)
- [66] S. Bouazza, J. Dembczyński, E. Stachowska, G. Szawiola, J. Ruczkowski, Eur. Phys. J. D **4** 39–46 (1998)
- [67] S.G. Nakhate, M.A.N. Razvi, G.L. Bhale, and S.A. Ahmad, J. Phys. B **29** 1439 (1996)
- [68] S.G. Nakhate, M.A.N. Razvi and S.A. Ahmad, J. Phys. B **33** 191 (2000)
- [69] J. Dembczyński, H. Rebel, Physica B+C **125**, 341–52 (1984)
- [70] J. Sugar, C. Corliss, J. Phys. Chem. Ref. Data **14** (Suppl. 2) (1985)
- [71] C. Schwartz, Phys. Rev. **97** 380 (1955)
- [72] C. Schwartz, Phys. Rev. **105** 173 (1955)
- [73] I. Lindgren, J. Morrison, Atomic Many-Body Theory (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1982)
- [74] R.D. Cowan *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (Berkeley, Berkeley University of California Press, 1981)
- [75] Z. Rudzikas, J. Vizbaraitė, R. Karazija, A. Jucys, Lietuovos Fiz. Rinkiny 1, 54 (1964)

- [76] Z. Rudzikas, J. Vizbaraitė, A. Jucys, Lietuovos Fiz. Rinkiny 1, 37 (1965)
- [77] A.G. Shenstone, H.N. Russell, Phys. Rev. **39** 415–34 (1932)
- [78] B. Edlen, Encyclopaedia of physics. Berlin, Gottingen, Heidelberg: Springer; 1964
- [79] J. Dembczyński, Physica B+C **141**, 219–29 (1986)
- [80] A.S. Householder, Journal of the ACM **5** (4): 339–342 (1958), doi:10.1145/320941.320947
- [81] R.E. Tress, Phys. Rev. **83** 756 (1951)
- [82] R.E. Tress, Phys. Rev. **84** 1089 (1951)
- [83] R.E. Tress, Phys. Rev. **85** 382 (1952)
- [84] S. Feneuille, J. Phys. **28**, 61, 315, 497, 701 (1967)
- [85] H.A. Jahn, J. Hope, Phys. Rev. **93** 318 (1954)
- [86] R.J. Ord-Smith, Phys. Rev. **94** 1227 (1954)
- [87] U. Johann, J. Dembczyński, W. Ertmer, Z. Phys. A **303** 7 (1981)
- [88] W. J. Childs, J. Opt. Soc. Am. B **9** 191–196 (1992)

M. Elaitkowsky