

Е.В. Мищенко, к.ф.-м.н., **Ю.Г. Чернякова**, к.ф.-м.н., **Д.Е. Сухарев**, ст.преп.
Одесский государственный экологический университет

РЕЛЯТИВИСТСКИЙ МЕТОД ШТУРМОВСКИХ РАЗЛОЖЕНИЙ В ЗАДАЧЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ ПОПРАВОК ВТОРОГО ПОРЯДКА ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Изложен новый релятивистский алгоритм метода штурмовских орбиталей для вычисления сумм второго порядка релятивистской теории возмущений и, в частности, определения поляризуемости атомной системы

Ключевые слова: метод штурмовских орбиталей, релятивистский алгоритм

Введение. В современной математической и теоретической атомной физике имеется широкий круг различных методов расчета электронной структуры атомных систем, различных энергетических и спектроскопических характеристик, в частности, методы самосогласованного поля Хартри-Фока и Дирака-Фока, методы квантового дефекта, модельного потенциала, функционала плотности, различные варианты теории возмущений (ТВ), включая ТВ Релея-Шредингера, Меллера-Плессета, различные версии обменных ТВ и т.д. (см., напр., [1-15]). Тем не менее, большинство из них до сих пор имеют целый ряд принципиальных недостатков (невыполнение принципа калибровочной инвариантности, использование неоптимизированных базисов орбиталей или недостаточно полный и корректный учет обменно-корреляционных поправок, плохая сходимость численных рядов, разложений по сферическим гармоникам и др.). Особенно остро эти проблемы при задач определения атомных характеристик, когда требуется обязательный аккуратный учет поправок второго порядка теории возмущений. Например, согласно стандартному определению, динамическая поляризуемость (для мнимых частот) атомной системы дается выражением [5,11]

$$\alpha_{\parallel}(L, M; iw) = 2 \sum_{\gamma, M_{\gamma}} \frac{(E_{\gamma} - E_L) |\langle LM | z | L_{\gamma} M_{\gamma} \rangle|^2}{(E_{\gamma} - E_L)^2 + w^2}, \quad (1)$$

где E_{γ} - энергия возбужденного электронного состояния $|L_{\gamma} M_{\gamma}\rangle$.

Естественно, вычисление динамической поляризуемости связано с суммированием, вообще говоря, по бесконечному числу промежуточных состояний (по состояниям дискретного спектра и интегрированием по состояниям непрерывного спектра). Эта известная проблема, существенно усложняющая и вычислительную процедуру и резко уменьшающая точность описания атомных характеристик.

С другой стороны, известно, что пространство функций атомных состояний можно натянуть на пространство штурмовских орбиталей, которое является и счетным и дискретным. Таким образом, имеется возможность в рамках формально точного подхода исключить из теории проблему учета непрерывного спектра. Естественно, набор штурмовских орбиталей вводится со специально заданной асимптотикой, что является принципиальным для сходимости спектрального разложения, включая спектральное разложение функций Грина. Нерелятивистские версии метода штурмовских разложений известны и с успехом применялись в задаче определения поляризуемостей атомных систем и других параметров. Для тяжелых атомных систем, очевидно, корректным стартовым приближением может быть релятивистское приближение типа Дирака-Фока или Дирака-Кона-Шэма (ДКШ), т.е. возникает важная,

актуальная задача развития релятивистского метода штурмовских орбиталей.

В данной статье изложен новый релятивистский алгоритм метода штурмовских орбиталей для вычисления сумм второго порядка релятивистской теории возмущений и, в частности, определения поляризуемости атомной системы.

Основные уравнения. Основная идея нашего подхода состоит в следующем. В обычной формулировке в качестве базисных функций используется система собственных функций обобщенной задачи на собственные значения для пучка операторов

$$(H_0 - \varepsilon)\Phi_\nu = \Lambda_\nu \hat{g}\Phi_\nu, \quad (2)$$

где H_0 – невозмущенный гамильтониан системы,

\hat{g} – весовой оператор, вообще говоря, не коммутирующий с оператором H_0 ;

Λ_ν, Φ_ν – собственные значения и собственные функции уравнения, скажем, Шредингера (Хартри-Фока).

Отметим, что в отличие от [4-8], невозмущенный гамильтониан системы является в нашем подходе релятивистским [9,10], т.е. в дальнейшем в (2) подставляется релятивистский гамильтониан типа Дирака-Фока или ДКШ (см.[2,3]). Соответственно, базовое уравнение является либо дирак-фоковским, либо ДКШ. Весовой оператор в (2) обычно выбирается таким образом, чтобы в отличие от спектра оператора H_0 , спектр задачи (2) был чисто дискретным.

Используя соотношения ортогональности и полноты, легко показать, что оператор Грина невозмущенной задачи диагонален в представлении, задаваемом набором функций Φ_ν и соответственно разложение

$$G_0(\varepsilon) = \sum_\nu |\Phi_\nu\rangle\langle\Phi_\nu| / \Lambda_\nu(\varepsilon) \quad (3)$$

содержит лишь однократное суммирование по квантовым числам $\{\nu\}$.

Соответствующее уравнение ДКШ имеет вид

$$[h_{DKS}(x) - \varepsilon_n]u_n(x) = 0. \quad (4)$$

Наряду с дискретным спектром ($\varepsilon = \varepsilon_n \leq \varepsilon_F$) имеется непрерывный спектр собственных значений ($\varepsilon > \varepsilon_F$), соответствующих ДКШ виртуальным орбиталям. В штурмовской постановке задачи ищутся собственные значения и собственные функции уравнения

$$[h_{DKS}(x) - \varepsilon]\varphi_\nu = \lambda_\nu \rho(x)\varphi_\nu, \quad (5)$$

где

$$\varepsilon = E - \sum_{k=1}^{N-1} \varepsilon_{n_k}.$$

При $\varepsilon < 0$ уравнение (5) имеет чисто дискретный спектр собственных значений $\lambda_\nu = \lambda_\nu(\varepsilon)$.

В качестве весового оператора обычно используются операторы, пропорциональные некоторой части или даже всей потенциальной энергии в гамильтониане H_0 .

Далее заметим, что Фурье-образ одночастичной функции Грина в приближении ДКШ можно представить в виде разложения по собственным функциям задачи (5)

$$G^{(+)} = (x, x'; \varepsilon) = \sum_{\nu} \frac{\tilde{\varphi}_{\nu}(x)\tilde{\varphi}_{\nu}^*(x')}{\lambda_{\nu}(\varepsilon) - 1}, \quad (6)$$

где $\tilde{\varphi}_{\nu}(x)$ - спроектированная штурмовская функция

$$\tilde{\varphi}_{\nu}(x) = \varphi_{\nu}(x) - \sum_{k=1}^N u_{n_k}(x) \langle u_{n_k} | \varphi_{\nu} \rangle. \quad (7)$$

В случае одночастичного возмущенного оператора

$$W(x) = \sum_{a=1}^N w_a(x)$$

поправка второго порядка к энергии атома определяется следующим стандартным выражением

$$\begin{aligned} \delta E^{(2)} &= - \sum_{k=1}^N \langle u_{n_k} | w G^{(+)}(\varepsilon_{n_k}) w | u_{n_k} \rangle = \\ &= - \sum_{k=1}^N \sum_{\nu} | \langle \tilde{\varphi}_{\nu} | w | u_{n_k} \rangle |^2 / [\lambda_{\nu}(\varepsilon_{n_k}) - 1] \end{aligned} \quad (8)$$

и фактически содержит только суммирование по занятым состояниям (остова) и виртуальным ДКШ орбитальям штурмовского типа, относящимся к чисто дискретному спектру.

В случае, если оператор $w_a(x)$ представляет собой взаимодействие с внешним электрическим полем, выражение (8) определяет поляризуемость (см. выражение (1)) многоэлектронного атома в релятивистском приближении ДКШ.

Численная реализация изложенного релятивистского метода штурмовских разложений фактически сводится к двум этапам. На первом этапе решается система релятивистских уравнений ДКШ (4) относительно дираковских радиальных функций и диагональных параметров Лагранжа $\varepsilon^{5s}, \varepsilon^{4p}, \varepsilon \varepsilon^{4s}$ (к примеру, для атома натрия) и т.д. На втором этапе численно решается система уравнений, эквивалентная (5)

$$(-i\alpha c \nabla + V_N(r) + \delta_i V_C(r) + V_{XC}(r | b_i) - \varepsilon_i) \varphi_i = 0, \quad (9)$$

где, как и выше, V_N – потенциал электрон-ядерного взаимодействия,

V_C - потенциал среднего поля, создаваемый остальными электронами;

V_{XC} – обменно-корреляционный потенциал Кона-Шэма.

Каждой i орбитали реального или штурмовского состояния соответствует два параметра: ε_i, δ_i . Для орбиталей реальных состояний параметр $\delta_i = 1$. Важно также подчеркнуть, что все орбитали штурмовского дополнения уравнения (6) имеют экспоненциальную асимптотику при $r \rightarrow \infty$, которая совпадает с асимптотикой последней орбитали реального состояния в соответствующем базисе орбиталей реальных состояний. В каждом случае функции явно учтенных реальных состояний представляют редуцированное спектральное разложение для функции Грина G . Остаточная часть при этом убывает как $\exp[-r(-2\varepsilon)^{1/2}]$ при $r \rightarrow \infty$, (ε – собственная энергия последнего явно учтенного реального состояния). Абсолютно ту же асимптотику имеют все орбитали штурмовского дополнения в соответствующем базисе. Это обстоятельство является очень существенным в плане сходимости метода. Количество

явно учитываемых функций реальных состояний, как обычно, определяется численным исследованием метода для рассматриваемых характеристик. Решение системы уравнений (9) выполняется методом Рунге-Кутты [16-18].

Результаты и выводы. В качестве иллюстрации возможностей новой методики и теста качества генерируемых без учета и с учетом оптимизации базисов релятивистских ДКШ волновых функций для щелочных атомов приведем результаты вычисления поляризуемости для атома Na (с использованием комплекса “Superatom-ISAN” [4,11-16]), а также альтернативные теоретические и экспериментальные данные. В таблице 1 приведены значения статической поляризуемости атома натрия в основном состоянии $3s^2S$, определенные экспериментально, а также рассчитанные на основе ряда *ab initio* и полуэмпирических методов [3-10].

Таблица 1 - Значения статической поляризуемости Na $3s^2S$ (в атомных единицах): экспериментальные и теоретические данные [3-10]

Метод	Атомные ед.
эксперимент	158.5
вариационная ТВ	182.0
одноконфигурационный метод ХФ,	213.0
метод разложений по Z^{-1}	179.9
метод конечных возмущений	162.4
метод штурмовских орбиталей ССП ХФ	173.3
метод суммирования сил осцилляторов	161.2
кулоновское приближение	160.0
метод квантового дефекта	164.9
метод модельного потенциала	150.5
Наша теория: метод штурмовских ДКШ орбиталей (без оптимизации и учета корреляций)	170.5
Наша теория: метод штурмовских ДКШ орбиталей (с оптимизацией и учетом корреляций)	159.4

В частности, к так называемым *ab initio* методам относятся вариационная ТВ, одноконфигурационный метод Хартри-Фока, метод разложений по Z^{-1} , метод конечных возмущений, метод штурмовских орбиталей самосогласованного поля Хартри-Фока. К полуэмпирическим методам относятся: метод суммирования сил осцилляторов, кулоновское приближение, метод квантового дефекта, метод эмпирического модельного потенциала (см. [3-10]). Расчет на основе нашего нового релятивистского (*ab initio*) метода выполнен в двух вариантах: без оптимизации и учета корреляций и с оптимизацией и учетом корреляций согласно методике [14]. Как видно из табл. 1, даже без оптимизации метод штурмовских орбиталей дает лучшее согласие по значениям статической поляризуемости с экспериментом по сравнению с методами вариационной ТВ, Хартри-Фока и метода разложения по Z^{-1} , в то же время, уступая в точности полуэмпирическим подходам, а также методу конечных возмущений. Погрешность около 8-10% характеризует ту точность, которую дает чисто одноэлектронное приближение самосогласованного поля ДКШ при расчете поляризуемости. В то же время релятивистский метод штурмовских ДКШ орбиталей с учетом оптимизации и корреляций обеспечивает очень хорошее согласие с экспериментом, лучшее, чем все остальные теоретические подходы

В заключение авторы выражает глубокую признательность профессору Глушкову А.В. за полезные советы и критические замечания.

Список литературы

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Квантовая механика.-М.: Наука, 1977.-700С.
2. Dyall K. G., Faegri K.Jr. Introduction to relativistic quantum theory.-Oxford, Acad., 2007.-590P.
3. Grant I. P. Relativistic quantum theory of atoms and molecules.-N.-Y.: Springer, 2007.-286P.
4. Глушков А.В. Релятивистская квантовая теория. Квантовая механика атомных систем.- Одесса: Астропринт, 2008.- 900С.
5. Jamieson M.J., Drake G.W.F., Dalgarno A. Variational calculation of the dynamic polarizabilities of rare-earth metal atoms// Phys.Rev. A.-1995.-Vol.51.-P.3358-3370.
6. Buchachenko A.A., Szczesniak M.M., Chalasinski G. Calculation of the Van der Waals coefficients for interaction of rare-earth metal atoms with helium atoms// J.Chem. Phys.-2006.-Vol.124.-P.114301.
7. Chu X., Dalgarno A., Groenenboom G.C. Dynamic polarizabilities of rare-earth metal atoms and dispersion coefficients for their interaction with helium atoms// Phys. Rev. A.-2007.-Vol.75.-P.032723.
8. Груздев П.Ф., Соловьева С.Г., Шерстюк А.И. Расчет параметров взаимодействия многоэлектронных атомов с внешними полями с использованием разложений по дискретному базису ХФ виртуальных орбиталей штурмовского типа //Иzv.вузов. Сер.Физ.-1988.-№8.-С.73-85.
9. Dorofeev D., Zon B., Kretinin I., Chernov V. Method of quantum defect Green's function for calculating dynamic polarizability/ Opt.Spectr.-2005-Vol.99.-P.540-548.
10. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Loboda A.V., Malinovskaya S.V., Mischenko E.V., Svinarenko A.A. Optimized perturbation theory scheme for calculating the interatomic potentials and hyperfine lines shift for heavy atoms in the buffer inert gas// Intern. Journ. of Quantum Chem.-2009.-Vol.109.-P.3031-3036.
11. Mischenko E.V., Loboda A.V., Svinarenko A.A., Dubrovskaya Yu.V. Quantum measure of frequency and sensing collisional shift of the ytterbium hyperfine lines// Sensor Electr. and Microsyst. Techn.-2009.-N1.-P.25-29.
12. Ivanova E.P., Ivanov L.N., Aglitsky E.V., Modern Trends in Spectroscopy of multi-charged Ions// Physics Rep.-1988.-Vol.166.-P.315-390.
13. Ivanova E.P., Ivanov L.N., Glushkov A.V., Kramida A.E., High order corrections in the relativistic perturbation theory with the model zeroth Approximation, Mg-like and Ne-like ions// Phys.Scripta –1985.-Vol.32.-P.512-524.
14. Glushkov A.V., Ivanov L.N. Radiation decay of atomic states: atomic residue and gauge noninvariant contributions//Phys.Lett.A.-1992.-V.170.-P.33-37.
15. Ivanova E.P., Grant I.P. Oscillator strength anomalies in Ne isoelectronic sequence with applications to X-ray laser modeling// J.Phys.B.-1998.-Vol.31.-P.2871-2883.
16. Бахвалов Н.С. Численные методы. - М.: Наука, 1977.
17. Глушков О.В., Лобода А.В., Хецелиус О.Ю., Свинаренко А.А. Обчислювальні методи динаміки суцільних середовищ. Спеціальні розділи. -Одесса: Екологія, 2007.-154С.
18. Глушков О.В., Сербов М.Г., Хецелиус О.Ю., Дубровська Ю.В., Флорко Т.О. Прикладна математика.- Одесса: Екологія, 2009.-132С.

Релятивістський метод штурмівських розкладень в задачі обчислення поправок другого порядку теорії збурень. Мищенко О.В., Чернякова Ю.Г., Сухарев Д.Є.

Викладений новий релятивістський алгоритм штурмівських розкладень в задачі обчислення сум другого порядку релятивістської теорії збурень, зокрема, визначення поляризуємості атомної системи.

Ключові слова: метод штурмівських розкладень, релятивістський алгоритм

Relativistic method of the Sturm expansions in problem of calculating perturbation theory second order corrections. Mischenko E.V., Chernyakova Yu.G., Sukharev D.E.

It is proposed a new relativistic algorithm of the Sturm expansions in order to calculate the second order corrections of relativistic perturbation theory and, in particular, polarizability of an atomic system.

Keywords: Sturm expansions method, relativistic algorithm