

УДК 539.184.01

РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ХАРТРИ-ФОКОВСКИЕ ЭНЕРГИИ АТОМОВ В ТРЕТЬЕМ ПОРЯДКЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ПО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ЭЛЕКТРОНОВ

Шестаков А. Ф.

На основе полученного выражения для хартри-фоксовской энергии системы в высших порядках теории возмущений по межчастичному взаимодействию через волновые функции низшего порядка развита процедура расчета релятивистских хартри-фоксовских вкладов в энергию атомной системы третьего порядка по электростатическому взаимодействию электронов $\Delta E_3^{\text{HF}}(Z\alpha)$ с использованием аналитических релятивистских хартри-фоксовских функций первого порядка в виде отрезка ряда по штурмовским функциям. В качестве примера проведены релятивистские и нерелятивистские расчеты ΔE_3^{HF} для атомов He, Be, Ne, Hg и иона Cu^+ , а также тонкой структуры $1s^2 2p^2 P$ терма в Li-подобных ионах. Получено, что релятивистские эффекты приводят к уменьшению абсолютной величины поправки ΔE_3^{HF} , причем относительная величина ее изменения существенно выше, чем для поправок низших порядков. Результаты расчета в третьем порядке теории возмущений согласуются с хартри-фоксовской энергией и с релятивистской поправкой к хартри-фоксовской энергии в пределах 0.3 и 0.6% соответственно.

Теория возмущений по электростатическому взаимодействию электронов для полурелятивистского гамильтониана является хорошей основой для изучения многозарядных ионов [4-3]. В случае систем с числом электронов ~ 10 и более для достижения хорошего согласия с экспериментом требуется учет высших поправок теории возмущений. В работе [4] продемонстрирована эффективность полумпирического подхода к определению вклада высших членов по расхождению теоретических и экспериментальных величин для нескольких первых членов изоэлектронной последовательности. Однако в ряде случаев, например для автоионизационных состояний, необходимая информация отсутствует, что ставит задачу вычисления третьего и более высоких порядков теории возмущений.

В настоящей работе развита процедура расчета E_3^{RHF} — релятивистской хартри-фоксовской энергии систем с заполненными оболочками в третьем порядке теории возмущений по электростатическому взаимодействию электронов на основе волновых функций первого порядка $R_{n\kappa}^1$. Метод нахождения этих функций описан ранее в [1] и опирается на использование штурмовского разложения для функции Грина квадратированного уравнения Дирака.

Соотношения между E_3^{RHF} и $R_{n\kappa}^1$ известны лишь в немногих частных случаях [5], поэтому представляет интерес получить в общем виде выражение для хартри-фоксовской энергии системы в высших порядках теории возмущений по межчастичному взаимодействию через волновые функции низшего порядка.

В сокращенных обозначениях система хартри-фоксовских уравнений для гамильтониана

$$H = \sum_i h(i) + \lambda \sum_{i < j} g(i, j) \quad (1)$$

имеет вид

$$h\Phi + \lambda V\Phi = \varepsilon\Phi, \quad (2)$$

где Φ — вектор-столбец из одночастичных состояний Φ_i и

$$V\Phi = \int \gamma(1', 1') \varepsilon(1', 1) d^3r \Phi(1) - \int \gamma(1', 1) \Phi(1') \varepsilon(1', 1) d^3r \quad (3)$$

определяется одночастичной матрицей плотности системы

$$\gamma(1, 1') = \Phi^+(1) \Phi(1'). \quad (4)$$

Здесь и далее рассматривается случай однодетерминантных состояний. Хартри-фоковская энергия равна

$$E = \langle \Phi | h | \Phi \rangle + \frac{\lambda}{2} \langle \Phi | V | \Phi \rangle. \quad (5)$$

Разложим все величины в ряд по λ

$$\Phi = \sum_n \lambda^n \Phi_n, \quad V = \sum_n \lambda^n V_n, \quad \varepsilon = \sum_n \lambda^n \varepsilon_n, \quad E = \sum_n \lambda^n E_n. \quad (6)$$

При этом уравнения n - порядка теории возмущения по λ приобретают вид

$$h\Phi_n + \underbrace{V\Phi}_{n-1} = \underbrace{\varepsilon\Phi}_n, \quad (7)$$

где

$$\underbrace{AB}_n = \sum_{k=0}^n A_k B_{n-k}. \quad (8)$$

Умножая (7) слева на $\langle \Phi_m |$ с учетом эрмитовости h , ε и V , имеем

$$\underbrace{\langle \Phi_m | \varepsilon | \Phi_{n+1} \rangle}_m - \underbrace{\langle \Phi_m | V | \Phi_{n+1} \rangle}_{m-1} + \underbrace{\langle \Phi_m | V \Phi \rangle}_n = \underbrace{\langle \Phi_m | \varepsilon \Phi \rangle}_{n+1}. \quad (9)$$

Далее, складывая вереницу равенств (9) с $n + m + 1 = \text{const}$, с учетом определения (8) находим

$$\sum_{i=0}^m \sum_{k=0}^n \langle \Phi_{m-i} | V_{i+k} | \Phi_{n-k} \rangle = \sum_{i=0}^m \sum_{k=0}^n \langle \Phi_{m-i} | \varepsilon_{1+i+k} | \Phi_{n-k} \rangle. \quad (10)$$

Выделим в этом выражении группу членов, не содержащих функций высоких порядков Φ_k , $k \leq n \leq m$

$$\sum_{k=0}^{n-1} \underbrace{\langle \Phi | V_{n+m-k} | \Phi \rangle}_k + A = \text{Sp } \varepsilon_{n+m+1} + B, \quad (11)$$

где

$$A = \sum_{i=0}^m \sum_{\substack{k=0 \\ i+k \geq n}}^n \langle \Phi_i | V_{n+m-i-k} | \Phi_k \rangle, \quad B = \sum_{i=0}^m \sum_{\substack{k=0 \\ i+k \geq n}}^n \langle \Phi_i | \varepsilon_{n+m+1-i-k} | \Phi_k \rangle. \quad (12)$$

Принимая во внимание теорему Гельмана—Фейнмана для хартри-фоковского случая [6]

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} E = \frac{1}{2} \langle \Phi | V | \Phi \rangle, \quad (13)$$

получим дополнительные соотношения

$$E_{n+m+1} = \frac{1}{n+m+1} \left[\sum_{k=0}^{n-1} \underbrace{\langle \Phi | V_{n+m-k} | \Phi \rangle}_k + \frac{C}{2} \right] = \frac{1}{n+m+1} \text{Sp } \varepsilon_{n+m+1} \quad (14)$$

(здесь $C = \sum_{k=n}^m \underbrace{\langle \Phi | V_{n+m-k} | \Phi \rangle}_k$), привлекая которые окончательно находим

$$E_{n+m+1} = A - B - \frac{C}{2}. \quad (15)$$

В частном случае $n=m=1$ это соотношение приобретает вид

$$E_3 = \langle \Phi_1 | V_0 | \Phi_1 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_0 | V_1 | \Phi_1 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_1 | V_1 | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_1 | \varepsilon_1 | \Phi_1 \rangle. \quad (16)$$

Заметим, что в принципе выражение для E_{n+m+1} через волновые функции низших порядков может быть получено сразу, если воспользоваться свойствами экстремальности хартри-фоковского функционала энергии (5). Такой подход был использован в [7] для вычисления поправок к хартри-фоковской энергии системы при наличии одночастичного возмущения. Однако применение этого подхода в интересующем нас случае привело бы к громоздким выражениям для E_{n+m+1} , неудобным для непосредственных вычислений, и потребовало бы трудоемких преобразований.

Для атомных задач удобно использовать приближение центрально симметричного поля. В этом случае в наборе функций $\{\Phi_\alpha\}$ будут варьироваться только радиальные части. Это приводит к изменению вида хартри-фоковских уравнений (2), однако из-за неизменности соотношений (9) и (14) окончательный результат (15) будет справедлив также и для хартри-фоковских функций центрально-симметричного поля.

В применении к полурелятивистскому гамильтониану

$$h = H_D = \left(\frac{c}{z}\right) \alpha p + \left(\frac{c}{Z}\right)^2 \beta m - \frac{1}{r}; \quad g = \frac{1}{r_{12}}; \quad \lambda = \frac{1}{Z}. \quad (17)$$

расчетная формула для хартри-фоковской поправки третьего порядка в случае конфигурации K с заполненными оболочками имеет вид

$$\Delta E_3^{\text{RHF}} = \sum_{n\alpha \in K} q_{n\alpha} \{ \langle R_{n\alpha}^1 | V_{\alpha}^{001} \rangle + \langle R_{n\alpha}^1 | V_{n\alpha}^{010} \rangle + \langle R_{n\alpha}^1 | V_{n\alpha}^{100} \rangle - \varepsilon_{n\alpha}^1 \langle R_{n\alpha}^1 | R_{n\alpha}^1 \rangle \}, \quad (18)$$

где

$$V_{n\alpha}^{s_1 s_2 s_3} = \sum_{n'\alpha' \in K} q_{n'\alpha'} \left\{ \left\langle R_{n'\alpha'}^{s_1} \left| \frac{1}{r} \right| R_{n'\alpha'}^{s_2} \right\rangle R_{n\alpha}^{s_3} - \sum_{l+L+l'=2k} \left(\frac{1}{2} \frac{L}{0} - \frac{1}{2} \right)^2 \left\langle R_{n'\alpha'}^{s_1} \left| \frac{r^L}{r^{L+1}} \right| R_{n\alpha}^{s_2} \right\rangle R_{n'\alpha'}^{s_3} \right\}. \quad (19)$$

В (18) и (19) $R_{n\alpha}^0$ и $R_{n\alpha}^1$ — радиальные волновые функции нулевого и первого порядков (состоящие из большой и малой компонент), $q_{n\alpha} = 2J + 1 = 2|\kappa| -$ числа заполнения подоболочек и $l = |\kappa| + \frac{1}{2} \text{sign}(\kappa) - \frac{1}{2}$. Выражение для $R_{n\alpha}^1$ в виде ряда по штурмовским функциям приведено в [1].

Результаты расчета хартри-фоковских поправок третьего порядка в релятивистском и нерелятивистском приближениях для систем He, Be, Ne, Cu⁺, Hg содержатся в табл. 1. Там же для сопоставления указаны предыдущие члены разложения

$$E_3^{\text{RHF}} = Z^2 E_0^R + Z \Delta E_1^{\text{RHF}} + \Delta E_2^{\text{RHF}} + \frac{1}{Z} \Delta E_3^{\text{RHF}}, \quad (20)$$

взятые из [1], и соответствующие хартри-фоковские значения. Данные для ΔE_2^{RHF} и ΔE_3^{RHF} получены при сохранении 10 членов в штурмовских разложениях для $R_{n\alpha}^1$. Величины в скобках дают относительное различие в процентах между хартри-фоковскими энергиями и энергиями в третьем порядке теории возмущений. Зависимость ΔE_3^{HF} и ΔE_3^{RHF} от длины штурмовских разложений функций первого порядка m отражена в табл. 2. Там же величины ΔE_3^{HF} сопоставлены с имеющимися данными [13].

Сходимость разложения для релятивистской поправки к хартри-фоковской энергии

$$\Delta^R = E^{\text{RHF}} - E^{\text{HF}} = Z^2 \Delta_0^R + Z \Delta_1^R + \Delta_2^R + \frac{1}{Z} \Delta_3^R \quad (21)$$

Таблица 1

Разложение по $1/Z$ релятивистских и нерелятивистских хартри-фоковских энергий, ат. ед.

	$Z^2 E_0$	$Z \Delta E_1$	ΔE_2	$\frac{1}{Z} \Delta E_3$	E_3	E
He { RHF HF ΔR	-4.000 213	4.250 098	-0.111 024	-20.000 525	-2.861 664 (0.006)	-2.861 81 [10]
	-4	4.25	-0.111 003	-0.000 527	-2.861 531 (0.005)	-2.861 68 [11]
	+63.8%	-11.5%	+3.8%	0%	—	—
Be { RHF HF ΔR	-20.004 475	6.286 176	-0.806 10	-0.033 56	-14.557 95 (0.12)	-14.575 90 [9]
	-20	6.284 004	-0.805 46	-0.033 64	-14.555 09 (0.12)	-14.573 02 [11]
	+55.4%	-20.0%	+2.3%	-0.6%	—	—
Ne { RHF HF ΔR	-200.233 57	87.845 62	-15.536 87	-0.547 71	-128.472 54 (0.17)	-128.6019 [9]
	-200	87.708 30	-15.479 49	-0.557 21	-128.328 40 (0.17)	-128.5470 [11]
	+61.2%	-33.5%	+6.1%	-0.5%	—	—
Cu { RHF HF ΔR	-2543.7351	1 110.6108	-208.2091	-6.6675	-1 648.0009 (0.32)	-1 653.2232 [9, 9]
	-2523	1 101.1421	-204.4205	-7.3063	-1 633.5846 (0.34)	-1 638.7274 [11]
	+43.0%	-22.3%	+3.9%	-0.55%	—	—
Hf { RHF HF ΔR	-20 747.9	12 611.6	-2 451.9	-37.8	-19 596.1 (0.20)	-19 653.870 [9]
	-20 081.8	12 041.9	-2 241.9	-73.6	-18 355.3 (0.20)	-18 408.997 [11]
	+31.4%	-14.3%	+2.5%	-0.33%	—	—

иллюстрируется в табл. 1. Для каждой атомной системы в третьей строке приведены значения $\left(\sum_{k=0}^i Z^{2-k} \Delta_k^R / \Delta^R - 1\right) \cdot 100\%$ ($i=0-3$), являющиеся относительными ошибками аппроксимации последовательно возрастающим числом членов ряда (24).

Из анализа полученных результатов можно сделать несколько выводов. Удельный вес релятивистских поправок закономерно возрастает в ряду теории возмущений. В рамках теории возмущений третьего порядка удается воспроизвести релятивистскую поправку к хартри-фоковской энергии системы Δ^R с хорошей степенью точности — три значащие цифры. Штурмовские разложения для $\Delta_3^R = \Delta E_3^{\text{RHF}} - \Delta E_3^{\text{HF}}$ обладают более быстрой сходимостью, чем для ΔE_3^{RHF} и ΔE_3^{HF} по отдельности.

Таблица 2
Сходимость результатов расчета ΔE_3^{RHF} и ΔE_3^{HF} , ат. ед.

m	ΔE_3^{RHF}	ΔE_3^{HF}		$\Delta E_3^{\text{RHF}} - \Delta E_3^{\text{HF}}$	
		получено	данные [13]		
He	6	-0.001 056 0723	-0.001 059 9768	—	0.000 003 9145
	8	-0.001 048 5128	-0.001 052 4263	—	0.000 003 9135
	10	-0.001 050 8887	-0.001 054 8031	—	0.000 003 9144
	12	-0.001 051 2993	-0.001 055 2135	-0.001 056	0.000 003 9142
Be	6	-0.131 494	-0.131 830	—	0.090 336
	8	-0.134 129	-0.134 460	—	0.000 331
	10	-0.134 227	-0.134 557	—	0.000 330
	12	-0.134 171	-0.134 501	-0.134 490	0.000 330
Ne	6	-5.489 465	-5.584 487	—	0.095 022
	8	-5.477 301	-5.572 287	—	0.094 988
	10	-5.477 124	-5.572 114	—	0.094 990
	12	-5.477 130	-5.572 120	-5.572 36	0.094 990
Cu ⁺	6	-194.0599	-212.6664	—	18.6065
	8	-193.3767	-211.9050	—	18.5283
	10	-193.3563	-211.8827	—	18.5264
Hg	7	5 710.5	2 646.8	—	3 063.7
	8	-2 057.0	-4 975.8	—	2 918.8
	9	-2 924.3	-5 799.6	—	2 875.3
	10	-3 027.0	-5 899.5	—	2 872.5

Обращает на себя внимание уменьшение модуля хартри-фоковской поправки третьего порядка при переходе к релятивистскому описанию: $\Delta E_3^{\text{RHF}} / \Delta E_3^{\text{HF}} < 1$ (в то время как $\Delta E_n^{\text{RHF}} / \Delta E_n^{\text{HF}} > 1$ при $n=0, 1, 2$), что возможно является следствием отмеченного в [1] обстоятельства — меньшего различия между хартри-фоковской энергией атома и результатом вычисления во втором порядке теории возмущений в релятивистском случае по сравнению с нерелятивистским. По результатам расчета He-, Be- и Ne-подобных систем были определены ведущие коэффициенты разложения ΔE_3^{RHF} по $(Z\alpha)^2$

$$\Delta E^{\text{RHF}} \sim \Delta E_3^{\text{HF}} [1 + b (Z\alpha)^2], \quad (22)$$

соответственно равные -17.4, -2.90 и -3.18. Так как $b < -1$, то при достаточно больших значениях Z поправка ΔE_3^{RHF} меняет знак. Перемена знака ΔE_3^{RHF} происходит в интервалах 31—32, 67—68 и 67—68 для He-, Be- и Ne-подобных ионов соответственно. Согласно приближенному соотношению (22), $\Delta E_3^{\text{RHF}} = 0$ при $Z=32.8$ (He), 80.5 (Be), 76.8 (Ne).

Учет хартри-фоковской поправки третьего порядка наиболее существен для описания атомных систем с небольшой кратностью ионизации. Это демонстрируется в табл. 3, где соотнесены вклады различного порядка ΔE_n^{RHF} , а также

Таблица 3
Различные вклады в тонкую структуру терма $1s^2 2p^2 P$, см⁻¹

	Z					
	3	4	5	6	7	8
δ_0^R	29.590	93.543	228.447	473.883	878.313	1 499.12
$\Delta\delta_1^R$	-60.188	-142.715	-278.853	-482.096	-765.997	-1 144.18
$\Delta\delta_2^{RHF}$	36.430	64.795	101.300	145.975	198.852	259.97
$\Delta\delta_3^{RHF}$	-5.037	-6.722	-8.412	-10.107	-11.810	-13.52
δ_3^{RHF}	0.705	8.901	42.601	127.654	299.357	299.36
$\Delta\delta_B$	-0.596	-3.540	-10.999	-25.009	-47.562	-80.63
$\Delta\delta_L$	0.068	0.216	0.523	1.081	1.989	3.21
$\delta_{теор}$	0.267	5.577	32.005	103.726	253.784	523.97
$\delta_{эксп} [^{15}, ^{16}]$	0.34	6.61	34.10	107.17	258.70	532.4

Таблица 3 (продолжение)

	Z				
	9	10	11	12	13
δ_0^R	2 402.68	3 664.39	5 368.81	7 609.69	10 490.1
$\Delta\delta_1^R$	-1 630.35	-2 238.32	-2 981.99	-3 875.41	-4 932.7
$\Delta\delta_2^{RHF}$	329.38	407.14	493.29	587.91	691.1
$\Delta\delta_3^{RHF}$	-15.24	-16.97	-18.71	-20.47	-22.2
δ_3^{RHF}	601.39	1086.46	1 816.23	2 861.39	4 301.7
$\Delta\delta_B$	-126.20	-186.23	-262.72	-357.67	-473.1
$\Delta\delta_L$	5.36	8.12	12.02	16.94	23.2
$\delta_{теор}$	965.63	1 639.12	2 610.7	3 961.0	5 776.3
$\delta_{эксп} [^{15}, ^{16}]$	977	1649	2631	3 981	5 798

вклады брейтовского взаимодействия $\Delta\delta_B$ и лэмбовского сдвига $\Delta\delta_L$ в тонкое расщепление терма $1s^2 2p^2 P$ в изоэлектронной последовательности Li.

$$\delta = \delta_0^R + \Delta\delta_1^R + \Delta\delta_2^{RHF} + \Delta\delta_3^{RHF} + \Delta\delta_B + \Delta\delta_L. \quad (23)$$

Величины $\Delta\delta_B$ взяты из [1], и для поправки $\Delta\delta_L$ использовано ее значение в водородоподобном приближении [14]. Вклад энергии третьего порядка $\Delta\delta_3^{RHF}$ в тонкое расщепление превосходит вклад энергии брейтовского взаимодействия до $Z=5$ и вклад радиационных поправок до $Z=13$. В результате учета хартри-фоковской поправки третьего порядка теоретические значения дублетных расщеплений хорошо согласуются с экспериментальными уже начиная с $Z=3$.

Литература

- [1] Шестаков А. Ф. — Опт. и спектр., 1976, т. 41, в. 4, с. 705.
- [2] Шестаков А. Ф. — Опт. и спектр., 1979, т. 46, в. 1, с. 209.
- [3] Draker M. N., Ivanova E. P., Ivanov L. N., Shestakov A. F. — JQSRT, 1982, v. 28, p. 531.
- [4] Шестаков А. Ф. — Хим. физ., 1983, № 1, с. 121.
- [5] Sharma S. S., Bowtell G. — J. Phys. B, 1970, v. 3, p. 1272.
- [6] Эпштейн С. Вариационный метод в квантовой химии. М., 1977.
- [7] Ребане Т. К. — Опт. и спектр., 1965, т. 19, в. 2, с. 313.
- [8] Maly J., Hussonois M. — Theor. Chem. Acta, 1973, v. 31, p. 137.
- [9] Maly J., Hussonois M. — Theor. Chim. Acta, 1973, v. 28, p. 363.
- [10] Desclaux J. P. — Atom. Data a. Nucl. Data Tables, 1973, v. 12, p. 312.
- [11] Clementi E. — IBM J. Res. Develop. Suppl., 1965, v. 9, p. 2.
- [12] Mann J. B. — Atom. Data a. Nucl. Data Tables, 1973, v. 12, p. 1.
- [13] Safronova U. I. — JQSRT, 1935, v. 15, p. 231.
- [14] Сафронова У. И., Шестаков А. Ф. — Препринт ИСАН № 7, 1976.
- [15] Moore C. E. Atomic Energy Levels. Washington, 1949.
- [16] Fawcett B. C. — Preprint ARU-R2, 1971. Culham laboratory.

Поступило в Редакцию 4 августа 1982 г.