
**АТОМНАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ**

УДК 539.18

**ВЫСШИЕ ПОРЯДКИ ПО ОСТАТОЧНОМУ
ДВУХЭЛЕКТРОННОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ**

© 2003 г. М. Г. Козлов

*Санкт-Петербургский институт ядерной физики, 188300 Гатчина, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: mgk@MF1309.spb.edu*

Поступила в редакцию 03.10.2002 г.

В настоящее время активно разрабатываются методы прецизионных расчетов многоэлектронных атомов. Такие расчеты должны учитывать высшие порядки теории возмущений по остаточному взаимодействию электронов. В работе рассмотрена модель атома с двумя электронами в остове и двумя валентными электронами. В рамках этой модели исследовано разложение по остаточному взаимодействию для двух начальных приближений, основанных на потенциалах $V^{(2)}$ и $V^{(4)}$. Оказалось, что величина поправок высших порядков в обоих случаях примерно одинакова. При этом потенциал $V^{(2)}$ имеет ряд преимуществ.

ВВЕДЕНИЕ

Полный учет электронных корреляций возможен только в атомах с очень малым числом электронов, а в общем случае атомные расчеты осуществляются в рамках каких-то приближенных методов. В настоящее время имеется несколько подходов к расчетам многоэлектронных атомов (см., например, [1, 2]). В качестве начального приближения обычно используется какой-то вариант среднего поля – чаще всего это хартри-фокковское поле для одной из электронных конфигураций. Для атомов с одним валентным электроном поверх заполненных оболочек остова естественно использовать хартри-фокковский потенциал остова. В случае двух и более валентных электронов кажется естественным строить начальное приближение с полным или частичным учетом поля валентных электронов. Многочастичная теория возмущений (МТВ), основанная на таком начальном приближении, более громоздка, так как содержит большой класс дополнительных диаграмм, которые принято называть вычитательными.

Возможность (частично) учитывать поле валентных электронов была предусмотрена в методе эффективного гамильтониана для валентных электронов [3–5], и, например, расчеты ртути и бария [6] проводились для потенциала $V^{(N)}$, где N – полное число электронов в атоме, включая два валентных электрона. При этом корреляционные поправки оказываются существенно меньше, чем в случае, когда начальное приближение строится на основе потенциала остова $V^{(N-2)}$. Это позволяет надеяться на более высокую точность расчетов, основанных на $V^{(N)}$ -приближении. В этой работе мы исследуем на примере простой модели

величину поправок высших порядков для потенциалов $V^{(N-2)}$ и $V^{(N)}$.

Одна из причин, по которым до сих пор не удается разработать полностью удовлетворительную теорию учета электронных корреляций в атомах, является отсутствие “хорошего” параметра малости. Даже в тех случаях, когда корреляционные поправки малы, не удается явным образом выделить этот параметр. Это затрудняет оценку неучтенных членов и определение точности расчета. Поэтому представляют интерес даже грубые оценки эффективного параметра малости.

Попробуем предложить простую оценку точности для метода эффективного гамильтониана валентных электронов [3–5]. В этом методе валентные корреляции учитываются точно, а остовно-валентные – во втором порядке МТВ. Вклад последних в энергию можно грубо оценить как

$$\delta E_{cv} = \frac{\langle V' \rangle^2}{\Delta_{cv}}, \quad (1)$$

где V' – остаточное взаимодействие, а Δ_{cv} – энергия возбуждения остова. Введем параметр

$$\lambda_{ef} = \frac{\langle V' \rangle}{\Delta_{cv}}, \quad (2)$$

характеризующий величину остаточного взаимодействия, и выразим его из (1):

$$\lambda_{ef} = \sqrt{\frac{\delta E_{cv}}{\Delta_{cv}}}. \quad (3)$$

Последнее уравнение позволяет связать λ_{ef} с хорошо определенными величинами. Для корреля-

ционной поправки к энергии можно использовать результаты расчета во втором порядке МТВ. Тогда неучтенные в расчете члены имеют третий порядок по остаточному взаимодействию, и, следовательно,

$$\text{ошибка} \sim \frac{\langle V^3 \rangle}{\Delta_{cv}^2} = \lambda_{\text{ef}} \delta E_{cv}. \quad (4)$$

Для того чтобы проверить приведенные выше оценки, необходимо рассмотреть какую-то точно решаемую модель с явно заданным параметром λ и определить, как от него зависит ошибка расчетов.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Очевидное требование к модели заключается в том, что в ней должно быть возможно “точно” учесть валентно-остовные корреляции, т.е. должно быть возможно сделать полное наложение конфигураций (НК). Для этого достаточно рассмотреть атом с небольшим остовом и использовать короткий базис одноэлектронных орбиталей. Расчеты на коротком базисе не позволяют получить хорошее согласие с реальным спектром атома, но это и не входит в нашу задачу. Поскольку для полноценной проверки методов надо иметь не менее двух валентных электронов (для одноэлектронного атома отсутствуют двухэлектронные экранировочные диаграммы, которые крайне важны для многоэлектронных систем), то простейшей модельной системой может служить атом или ион с двумя остовными и двумя валентными электронами. Таким образом, речь идет об атоме с остовом $[1s^2]$ и двумя валентными электронами n_1l_1, n_2l_2 . Большее число электронов не позволяет решить задачу точно даже на очень коротком базисе. Для определенности мы выбрали ион C^{++} ($Z = 6$), что оказалось удобным с численной точки зрения.

В предлагаемой модельной системе энергия возбуждения остова $\Delta_{cv} \sim 10$ а.е. Согласно оценке (3), можно ожидать, что параметр $\lambda_{\text{ef}} \ll 1$ и эффекты высших порядков достаточно малы. С другой стороны, это позволяет вычислять большое количество уровней, не выходя из области применимости метода эффективного гамильтониана (последний имеет полюса, расположенные выше энергии возбуждения остова).

Запишем гамильтониан начального приближения H_0 , который, согласно [6], имеет вид

$$H_0 = PHP + QH_{DF}Q, \quad (5a)$$

$$H_{DF} = E_{\text{core}} + \varepsilon_i a_i^\dagger a_i - \varepsilon_n b_n^\dagger b_n, \quad (5b)$$

где a_i^\dagger и b_n^\dagger являются операторами рождения соответственно валентных электронов и дырок в

остове, а P – проектор на валентное подпространство ($Q = 1 - P$). Операторы рождения и уничтожения в формуле (5б) строятся в приближении Дирака–Фока для потенциалов $V^{(2)}$ и $V^{(4)}$. Тем самым мы получаем два варианта модели.

Полный гамильтониан модельной системы представим как

$$H^\lambda = H_0 + \lambda(H - H_0). \quad (6)$$

Явное ведение параметра λ позволяет регулировать величину остаточного взаимодействия и получать разложение собственных значений оператора H^λ :

$$E_i^\lambda = E_i^{(0)} + a_i \lambda^2 + b_i \lambda^3 + c_i \lambda^4 + \dots \quad (7)$$

При $\lambda = 1$ гамильтониан H^λ совпадает с исходным гамильтонианом H , а $E_i^\lambda|_{\lambda=1} = E_i$. Коэффициент a_i равен поправке второго порядка по остаточному взаимодействию $V' \equiv H - H_0$ для гамильтониана H . Его можно найти как прямой диагонализацией гамильтониана (6) с разными значениями λ , так и с помощью метода эффективного гамильтониана, который в нашей модели имеет следующий вид:

$$H_{\text{ef}}(E) = PHP + \lambda^2 PV'QR_{DF}(E)QV'P, \quad (8a)$$

$$R_{DF}(E) = (E - QH_{DF}Q)^{-1}. \quad (8b)$$

Таким образом, предлагаемая модель позволяет 1) проверить метод эффективного гамильтониана, 2) определить величину поправок высших порядков по остаточному взаимодействию и проверить оценки (3) и (4), 3) сравнить два начальных приближения, основанных на потенциалах $V^{(2)}$ и $V^{(4)}$.

При сравнении результатов расчетов в рамках полного НК и методом двухэлектронного эффективного гамильтониана надо иметь в виду, что последний метод позволяет определять корреляционные поправки не к полной, а к валентной энергии. При этом не учитывается корреляционная поправка к энергии остова E_{core} . Эта поправка одинакова для всех уровней и не меняет валентный спектр атома. Поэтому следует сравнивать не коэффициенты a_i , а разности $a_i - a_1$.

С другой стороны, поправку второго порядка к энергии остова можно рассчитать в рамках обычной МТВ и таким образом провести сравнение не только разностей $a_i - a_1$, но и самих коэффициентов

a_i . Для потенциала $V^{(N_{\text{core}})}$ поправка второго порядка к E_{core} описывается двумя диаграммами, изображенными на рис. 1. В общем случае к этим диаграммам добавятся вычитательные диаграммы. Как диаграммы рис. 1, так и все вычитательные диаграммы могут быть получены суммирова-

нием по внешней линии диаграмм, приведенных на рис. 2 и 3, которые описывают одночастичную корреляционную поправку второго порядка (ее называют собственно-энергетической поправкой). В частности, две диаграммы рис. 1 получают-ся из диаграмм 3 и 4 рис. 2. Общее выражение для корреляционной поправки к E_{core} имеет вид

$$\delta E_{\text{core}} = -\sum_a (2j_a + 1) \left[\frac{1}{2} D(\text{рис. 2, 3}) + \frac{1}{2} D(\text{рис. 2, 4}) + D(\text{рис. 3, 5}) + 2D(\text{рис. 3, 6}) + D(\text{рис. 3, 7}) \right], \quad (9)$$

где все диаграммы в правой части вычисляются для $b = a$. Численные коэффициенты при диаграммах в уравнении (9) отражают их симметрию, а общий множитель равен статистическому весу орбитали.

ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Как отмечалось выше, в этой работе мы не ставим задачу расчета физического спектра иона S^{++} . Вместо этого мы хотим сравнить результаты полного НК с методом эффективного гамильтониана. Поэтому мы используем очень короткий базис из 14 орбиталей: 1 – $4s_{1/2}$, 2 – $4p_j$, 3, $4d_j$, для которого полное НК для четырех электронов можно сделать на обычном персональном компьютере. Но даже тут размерность матрицы гамильтониана примерно равна 14000 и полная диагонализация невозможна. Поэтому мы ограничились расчетом только первых 11 уровней конфигураций $2s^2$, $2s2p$, $2p^2$ и $2s3s$.

В расчетах мы пользуемся программами, которые основаны на уравнении Дирака с кулоновским взаимодействием. При этом многоэлектронные базисные функции записываются в виде детерминантов Слейтера. Последние имеют определенное значение проекции полного момента электронов J_z , но не имеют определенного значения квантового числа J . Это число возникает в результате диагонализации матрицы гамильтониана. Для тяжелых атомов, где тонкое расщепление между уровнями с разным J достаточно велико, такой метод обычно работает достаточно хорошо. Здесь мы рассматриваем легкий атом, в котором тонкая структура мала и уровни одного мультиплета почти вырождены. В таких случаях численная диагонализация может смешивать близкие уровни, что приводит к малым отличиям квантового числа J от целых значений.

Для собственных значений энергии связанные с этим численные ошибки пренебрежимы, но они могут стать заметными при расчете других на-



Рис. 1. Диаграммы, описывающие поправку второго порядка к энергии остова. Волнистые линии соответствуют кулоновскому взаимодействию.

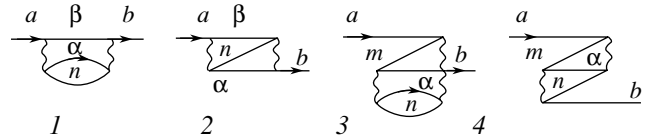


Рис. 2. Основные диаграммы второго порядка для собственной энергии.

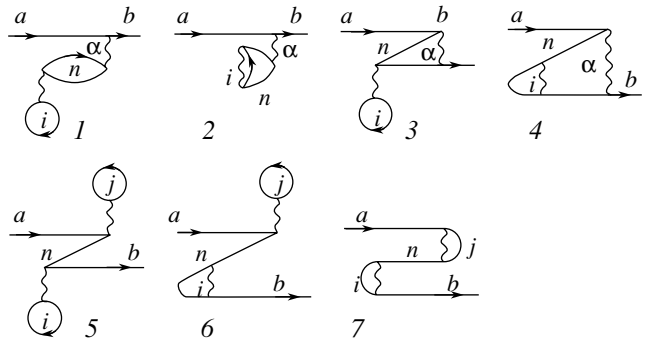


Рис. 3. Вычитательные диаграммы второго порядка для собственной энергии. Суммирование по индексам i, j проводится по валентным орбиталям, включенным в потенциал начального приближения. Эти диаграммы зануляются для потенциала $V^{(N_{\text{core}})}$.

блюдаемых. Поэтому вместо матрицы гамильтониана мы численно диагоналируем матрицу

$$H^g = H + g\mathbf{J}^2, \quad (10)$$

где \mathbf{J} – оператор углового момента электронов, а параметр g выбирается произвольно. Матрицы H и H^g имеют общий набор собственных векторов, а собственные значения связаны соотношением

$$E_n = E_n^g - gJ_n(J_n + 1). \quad (11)$$

Уравнения (10) и (11) позволяют вместо матрицы H диагонализировать матрицу H^g и тем самым избежать квазивырождения уровней. Мы убедились, что такой метод позволяет существенно улучшить качество диагонализации близких уровней.

Для определения коэффициентов разложения (7) расчеты методом полного НК проводились для пяти значений параметра λ : 0, ± 0.5 , ± 1 . Это

Таблица 1. 4-электронный расчет иона C^{++} в потенциале $V^{(2)} = V[1s^2]$. $E^{(0)}$ соответствует расчету с замороженным остовом $[1s^2]$; a , b и c – коэффициенты разложения (7). Используются атомные единицы

Уровень	$E^{(0)}$	a	b	c
$^1S_0[2s^2]$	36.497727	0.007132	0.000348	0.000041
$^3P_0^o[2s2p]$	36.257342	0.008002	0.000483	0.000048
$^3P_1^o[2s2p]$	36.257189	0.008002	0.000483	0.000047
$^3P_2^o[2s2p]$	36.256883	0.007998	0.000484	0.000049
$^1P_1^o[2s2p]$	36.015509	0.010743	0.000643	0.000075
$^3P_0[2p^2]$	35.862936	0.011272	0.000786	0.000088
$^3P_1[2p^2]$	35.862786	0.011273	0.000786	0.000086
$^3P_2[2p^2]$	35.862489	0.011268	0.000786	0.000087
$^1D_2[2p^2]$	35.820411	0.010012	0.000622	0.000064
$^1S_0[2p^2]$	35.643836	0.010744	0.000558	0.000065
$^3S_1[2s3s]$	35.404971	0.007397	0.000440	0.000046

позволяет найти коэффициенты разложения (7) вплоть до пятого порядка. Однако для нашей модели последний коэффициент имеет порядок 10^{-6} а.е., и на него существенно влияют ошибки округления. Поэтому мы его в дальнейшем не рассматриваем. При использовании эффективного гамильтониана разложение (7) содержит только четные степени λ , поэтому достаточно провести расчет для $\lambda = 0, 0.5, 1$.

Таблица 2. Значения коэффициентов a_1 и разностей $a_i - a_1$ для 4-электронного расчета методом полного НК и для трех вариантов 2-электронных расчетов методом эффективного гамильтониана. В последнем столбце приведена абсолютная величина разности между 4-электронным расчетом и последним вариантом двухэлектронного расчета Δ

Уровень	4 e	2 e			Δ
		вариант 1	вариант 2	вариант 3	
$^1S_0[2s^2]$	0.007132	0.006970	0.006986	0.007019	0.000113
$^3P_0^o[2s2p]$	0.000870	0.000836	0.000825	0.000868	0.000002
$^3P_1^o[2s2p]$	0.000870	0.000837	0.000821	0.000863	0.000007
$^3P_2^o[2s2p]$	0.000866	0.000832	0.000816	0.000863	0.000003
$^1P_1^o[2s2p]$	0.003611	0.003355	0.003352	0.003575	0.000036
$^3P_0[2p^2]$	0.004140	0.003930	0.003919	0.004123	0.000017
$^3P_1[2p^2]$	0.004141	0.003931	0.003922	0.004118	0.000023
$^3P_2[2p^2]$	0.004136	0.003932	0.003919	0.004119	0.000017
$^1D_2[2p^2]$	0.002880	0.002699	0.002687	0.002858	0.000022
$^1S_0[2p^2]$	0.003612	0.003299	0.003250	0.003554	0.000058
$^3S_1[2s3s]$	0.000265	0.000308	0.000310	0.000307	0.000042

Как видно из формул (8), эффективный гамильтониан зависит от энергии. Точный учет этой зависимости сделал бы метод абсолютно неэффективным, поскольку пришлось бы вычислять все диаграммы метода МТВ для каждой энергии заново. Вместо этого в работах [4–6] предлагалось учитывать зависимость эффективного гамильтониана от энергии приближенно. При этом каждая связанная диаграмма (типа тех, что изображены на рис. 2 и 3) вычисляется только раз для одного значения энергии. Одновременно вычисляется ее производная по энергии, что не требует практически никаких дополнительных вычислительных затрат. При построении эффективного гамильтониана для каждого матричного элемента определяется энергия, при которой требуется значение поправок МТВ, и проводится соответствующая экстраполяция. При этом учитываются гладкость и асимптотическое поведение поправок МТВ (более подробно об этом см. [7]).

$$\text{Потенциал } V^{(2)} = V[1s^2]$$

Результаты расчетов для этого потенциала приведены в табл. 1 и 2 (мы везде даем положительные энергии связи в а.е.). В табл. 1 приведены коэффициенты разложения собственных значений гамильтониана (6) в ряд по λ . В табл. 2 проведено сравнение результатов полного 4-электронного расчета с тремя вариантами двухэлектронных расчетов методом эффективного потенциала. В первых двух вариантах зависимость эффективного гамильтониана от энергии не учитывается.

При этом в варианте 1 диаграммы вычисляются при соответствующих хартри-фоковских энергиях, а в варианте 2 они вычисляются при минимальной хартри-фоковской энергии для соответствующей парциальной волны (например, все одночастичные диаграммы для орбиталей ns вычисляются при энергии ϵ_{2s} и т.д.). В третьем варианте все поправки МТВ экстраполируются на “правильную” энергию, как описано выше. При этом оказываются практически неважно, какой из двух предыдущих вариантов используется за основу при экстраполяции.

При расчете коэффициента a_1 методом эффективного потенциала учтена поправка второго порядка к энергии остова (9), которая составляет

$$\delta E_{\text{core}} = 0.006051. \quad (12)$$

Уравнение (3) позволяет оценить эффективный параметр малости МТВ

$$\lambda_{\text{ef}} \approx \sqrt{\frac{0.0075}{12}} \approx 0.03. \quad (13)$$

Из табл. 1 видно, что характерная величина поправок высших порядков к корреляционной энергии ~ 0.0005 , тогда как формула (4) с параметром (13) дает

$$\text{ошибка} \sim 0.0002. \quad (14)$$

Сравнение параметров a , b и c из табл. 1 друг с другом показывает, что в действительности $\lambda_{\text{ef}} \approx 0.08$. Такое отличие от (13) можно считать достаточно разумным, имея в виду простоту оценки (3).

Посмотрим теперь на различие значений коэффициентов a в полном 4-электронном расчете и в расчетах методом эффективного гамильтониана. Она для коэффициента a_1 составляет примерно 1×10^{-4} , что в три раза меньше, чем поправка следующего порядка малости b_1 . Более того, как отмечалось выше, часть этого различия может быть отнесена за счет поправки (12), которая не сказывается на валентном спектре атома. Поэтому более важно проанализировать разности $a_i - a_1$. Здесь максимальная разность примерно в два раза меньше, а средняя разность составляет лишь 2×10^{-5} . Как видно из табл. 1, эта величина заметно меньше, чем коэффициент четвертого порядка c , и сравнима со средним значением $|c_i - c_1|$.

Видно, что для потенциала $V^{(2)}$ метод эффективного гамильтониана неплохо воспроизводит разности $a_i - a_1$. Отличия от полного 4-электронного расчета имеют порядок λ^4 . Важно отметить, что учет зависимости эффективного гамильтониана от энергии оказывается существенным. Если этой зависимостью пренебречь, то ошибка становится сравнимой с коэффициентом b , т.е. имеет порядок λ^3 .

Таблица 3. Коэффициенты a , b , c для 4-электронного расчета с потенциалом $V^{(4)}$

Уровень	$E^{(0)}$	a_i	b_i	c_i
$^1S_0[2s^2]$	36.495774	0.003259	0.000258	0.000044
$^3P_0^o[2s2p]$	36.253274	0.003494	0.000352	0.000064
$^3P_1^o[2s2p]$	36.253120	0.003494	0.000352	0.000063
$^3P_2^o[2s2p]$	36.252811	0.003492	0.000357	0.000064
$^1P_1^o[2s2p]$	35.993803	0.005176	0.000621	0.000120
$^3P_0[2p^2]$	35.859712	0.005178	0.000745	0.000153
$^3P_1[2p^2]$	35.859563	0.005178	0.000745	0.000153
$^3P_2[2p^2]$	35.859266	0.005176	0.000740	0.000152
$^1D_2[2p^2]$	35.798718	0.004476	0.000539	0.000098
$^1S_1[2p^2]$	35.623666	0.005076	0.000591	0.000105
$^3S_1[2s3s]$	35.387470	0.003535	0.000269	0.000053

$$\text{Потенциал } V^{(4)} = V[1s^2, 2s^2]$$

Перейдем теперь к рассмотрению той же модельной системы с использованием потенциала $V^{(4)} = V[1s^2, 2s^2]$. Для этого перестраиваем базис так, чтобы орбитали были собственными функциями нового оператора Дирака–Фока. С точки зрения 4-электронного расчета никакой разницы с предыдущим случаем нет. А вот 2-электронный расчет отличается тем, что в эффективном гамильтониане появляется новый класс так называемых вычитательных диаграмм [4]. Одноэлектронные вычитательные диаграммы приведены на рис. 3. С вычислительной точки зрения эти диаграммы существенно проще диаграмм рис. 2, и их включение не увеличивает времени счета. По величине они тоже существенно меньше, но общая величина корреляционных поправок может измениться весьма существенно из-за того, что вычитательных диаграмм достаточно много и возникают существенные сокращения разных вкладов (см. ниже).

Результаты расчетов для потенциала $V^{(4)}$ приведены в табл. 3 и 4. Корреляционная поправка второго порядка к энергии остова (9) включена в расчеты коэффициента a_1 методом эффективного гамильтониана (см. табл. 4). Численное значение этой поправки таково

$$\delta E_{\text{core}} = 0.003377. \quad (15)$$

Согласно формуле (3),

$$\lambda_{\text{ef}} \approx \sqrt{\frac{0.0034}{11}} \approx 0.02, \quad (16)$$

Таблица 4. Значения коэффициентов a_i и разностей $a_i - a_1$ для потенциала $V^{(4)}$. Все обозначения те же, что и в табл. 2

Уровень	4e	2e			Δ
		вариант 1	вариант 2	вариант 3	
$^1S_0[2s^2]$	0.003259	0.003408	0.003413	0.003376	0.000117
$^3P_0^o[2s2p]$	0.000235	0.000317	0.000312	0.000301	0.000066
$^3P_1^o[2s2p]$	0.000235	0.000317	0.000312	0.000295	0.000060
$^3P_2^o[2s2p]$	0.000233	0.000317	0.000312	0.000296	0.000063
$^1P_1^o[2s2p]$	0.001917	0.002105	0.002100	0.001953	0.000036
$^3P_0[2p^2]$	0.001919	0.002308	0.002295	0.002032	0.000113
$^3P_1[2p^2]$	0.001919	0.002299	0.002291	0.002032	0.000113
$^3P_2[2p^2]$	0.001917	0.002304	0.002291	0.002032	0.000115
$^1D_2[2p^2]$	0.001217	0.001485	0.001497	0.001328	0.000111
$^1S_0[2p^2]$	0.001817	0.001992	0.002015	0.001900	0.000083
$^3S_1[2s3s]$	0.000276	0.000305	0.000296	0.000297	0.000021

а уравнение (4) дает для ожидаемой ошибки оценку

$$\text{ошибка} \sim 0.00006, \quad (17)$$

которая в три раза меньше, чем в предыдущем примере (14). Однако, как видно из табл. 3, реальная ошибка имеет примерно ту же величину, что и для потенциала $V^{(2)}$, т.е. ~ 0.0005 .

Сравнение параметров a , b и c из табл. 2 друг с другом дает $\lambda_{\text{ef}} \approx 0.14$, что почти на порядок больше, чем в (16). Таким образом, видно, что оценки (3) и (4) работают тут значительно хуже.

Рассмотрим теперь значения коэффициентов a_i из табл. 3. Сравнение значений, полученных в разных расчетах, показывает, что для потенциала $V^{(4)}$ различия между 4- и 2-электронными расчетами значительно больше, чем для потенциала $V^{(2)}$. Учет зависимости эффективного гамильтониана от энергии улучшает согласие с 4-электронным расчетом почти в три раза, но оставляет среднюю ошибку для величин $|a_i - a_1|$ на уровне 8×10^{-5} , т.е. в четыре раза больше, чем в расчете с потенциалом $V^{(2)}$.

Как отмечалось выше, в МТВ, основанной на потенциале $V^{(N)}$, имеются большие сокращения

между различными поправками второго порядка. Например, суммы диаграмм рис. 2 и диаграмм рис. 3 для орбиталей $2s$ и $2p_j$ имеют следующие значения, представленные в табл. 5.

Видно, что вычитательные диаграммы составляют 50% от собственной энергии и имеют другой знак. С одной стороны, это приводит к уменьшению корреляционной поправки второго порядка, но, с другой стороны, может приводить к увеличению ошибок, связанных с экстраполяцией диаграмм на нужную энергию. Для высших порядков МТВ такого сокращения вкладов, как во втором порядке, по-видимому, не происходит. Это следует из того, что коэффициенты b и c в табл. 2 и 4 имеют сходные значения.

Сверхтонкая структура

Рассмотренная здесь модель позволяет сравнивать не только спектры, но и другие наблюдаемые. Основно-валентные корреляции сильнее всего сказываются на тех наблюдаемых, которые зависят от электронной волновой функции на малых расстояниях от ядра. В качестве примера мы выбрали константы магнитной сверхтонкой структуры (СТС), теория которой развита в работе [8]. Полный анализ здесь затруднен тем, что эффективный оператор СТС частично включает высшие порядки МТВ, и провести разложение по параметру λ не представляется возможным. Поэтому мы ограничились тем, что провели расчеты лишь для $\lambda = 1$, результаты которых суммированы в табл. 6.

Таблица 5. Суммы диаграмм

Орбиталь	Рис. 2	Рис. 3	Сумма
$2s_{1/2}$	-0.000517	+0.000160	-0.000357
$2p_{1/2}$	-0.001001	+0.000307	-0.000694
$2p_{3/2}$	-0.000997	+0.000305	-0.000692

Таблица 6. Константы магнитной СТС A для потенциалов $V^{(2)}$ и $V^{(4)}$ в произвольных единицах. $A^{(0)}$ соответствует расчетам с замороженным остовом [$1s^2$], а $\Delta A(4e)$ и $\Delta A(2e)$ поправки к этим значениям, полученные в 4-электронном и в 2-электронном расчетах соответственно

Уровень	$V^{(2)}$			$V^{(4)}$		
	$A^{(0)}$	$\Delta A(4e)$	$\Delta A(2e)$	$A^{(0)}$	$\Delta A(4e)$	$\Delta A(2e)$
$^3P_1^o[2s2p]$	986.4	38.7	108.7	1054.4	19.5	63.6
$^3P_2^o[2s2p]$	827.2	37.4	106.6	883.6	19.0	62.9
$^1P_1^o[2s2p]$	247.9	1.5	1.1	257.1	0.7	0.5
$^3P_1[2p^2]$	-0.4	-108.4	-107.1	-0.5	-97.8	-95.1
$^3P_2[2p^2]$	153.8	-107.1	-106.0	163.7	-97.3	-94.7
$^1D_2[2p^2]$	239.8	1.3	2.0	255.5	0.6	0.7
$^3S_1[2s3s]$	2018.7	161.6	161.0	2206.1	96.4	94.6

Мы видим, что поправки к константам СТС весьма сильно меняются от одного уровня к другому. Для уровней $^3P_{1,2}^o$ метод эффективных операторов существенно завышает корреляционную поправку к A , тогда как для остальных уровней имеется хорошее согласие с полноэлектронными расчетами. Анализ различных поправок МТВ показывает, что для триплетных уровней $^3P_{1,2}^o$ конфигурации $2s2p$ основной вклад дают двухчастичные поправки к оператору СТС, которые изображены на рис. 4. Для остальных уровней, приведенных в табл. 6, включая синглетный уровень $^1P_1^o$ той же конфигурации, двухчастичные поправки как минимум на порядок меньше.

Большая величина двухчастичных поправок для триплетных уровней конфигурации $2s2p$ связана с тем, что прямые и обменные диаграммы усиливают друг друга, тогда как для других уровней они сокращаются. Это объясняется как правилами отбора по спину, так и свойствами ортогональности орбиталей $2s$ и $3s$ к остовой орбитали $1s$.

Из табл. 6 видно, что корреляционные поправки к СТС велики для большинства рассмотренных уровней. Однако (за исключением уровней $^3P_{1,2}^o$) большие вклады соответствуют одночастичным поправкам метода случайной фазы (подробнее см. [8]). Как известно, этот метод эквива-

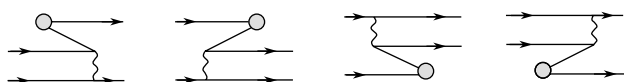


Рис. 4. Двухчастичные поправки к эффективному оператору СТС. Здесь кружками обозначены матричные элементы оператора СТС в приближении случайной фазы.

лентен суммированию бесконечной цепочки диаграмм МТВ. Таким образом, в случаях, когда поправки метода случайной фазы доминируют, можно надеяться, что нами учтены основные поправки высших порядков МТВ. Когда же доминируют двухчастичные вклады, которые учтены лишь в низшем порядке МТВ, нельзя рассчитывать на высокую точность расчета.

ВЫВОДЫ

Мы провели сравнение расчетов низкоэнергетической части атомного спектра методом эффективного гамильтониана с полноэлектронным расчетом для простого модельного примера. На основании этих расчетов можно сделать некоторые выводы о методе эффективного гамильтониана и о свойствах двух вариантов теории возмущений, основанных на потенциалах $V^{(2)}$ и $V^{(4)}$.

Для обоих потенциалов ошибка метода эффективного гамильтониана для частот валентных переходов имеет третий порядок по остаточному взаимодействию между остовными и валентными электронами.

Учет зависимости эффективного гамильтониана от энергии не приводит к уменьшению общей ошибки метода, но позволяет существенно увеличить точность расчета коэффициентов второго порядка по остаточному взаимодействию a_i . Для потенциала $V^{(2)}$ точность расчетов коэффициентов a_i в несколько раз выше, чем для потенциала $V^{(4)}$. Это может быть связано с существенными сокращениями между различными вкладами теории возмущений, основанной на потенциале $V^{(4)}$.

Величина корреляционных поправок второго порядка для потенциала $V^{(4)}$ в два раза меньше, чем для потенциала $V^{(2)}$, но поправки высших порядков имеют сравнимую величину. Поэтому схо-

димостью теории возмущений для потенциала $V^{(4)}$ не лучше, чем для потенциала $V^{(2)}$.

Оценка точности расчета, основанная на эффективном параметре малости $\lambda_{\text{ef}} = \sqrt{\delta E_{cv}/\Delta_{cv}}$, дает правильный порядок величины ошибки в случае потенциала $V^{(2)}$, но неприменима для потенциала $V^{(4)}$.

Для констант магнитной СТС корреляционные поправки существенно больше, чем для валентных энергий. Тем не менее, метод эффективных операторов для валентных электронов хорошо работает в тех случаях, когда доминируют одночастичные поправки.

Суммируя сказанное выше, мы видим, что если мы не учитываем поправок высших порядков по остаточному взаимодействию, то расчеты валентного спектра методом эффективного гамильтониана с потенциалами $V^{(2)}$ и $V^{(4)}$ дают близкую точность. При этом не имеет смысла учитывать зависимость эффективного гамильтониана от энергии, поскольку соответствующие поправки имеют более высокий порядок малости по остаточному взаимодействию. При разработке методов, учитывающих высшие порядки по остаточному взаимодействию, использование потенциала $V^{(2)}$ выглядит предпочтительным.

Мы полагаем, что исследованная нами здесь модельная система в какой-то степени отражает

общие свойства атомов с двумя валентными электронами. Если это так, то и для других атомов с двумя валентными электронами при исследовании высших порядков МТВ предпочтительнее использовать для построения начального приближения потенциал $V^{(N-2)}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 02-02-16387.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lindgren I., Morrison J.* Atomic Many-Body Theory. Springer Series in Chemistry Physics. V. 13. Berlin: Springer-Verlag, 1982.
2. *Веселов М.Г., Лабзовский Л.Н.* Теория атома. Строение электронных оболочек. М.: Наука, 1986.
3. *Dzuba V.A., Flambaum V.V., Kozlov M.G.* // JETP Lett. 1996. V. 63. P. 882.
4. *Dzuba V.A., Flambaum V.V., Kozlov M.G.* // Phys. Rev. A. 1996. V. 54. P. 3948.
5. *Козлов М.Г., Порсев С.Г.* // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. С. 838
6. *Козлов М.Г., Порсев С.Г.* // Опт. и спектр. 1999. Т. 87. № 3. С. 384.
7. *Козлов М.Г.* Автореф. докт. дис. СПб.: Ин-т яд. физики, 2002; <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/kozlov>.
8. *Дзюба В.А., Козлов М.Г., Порсев С.Г., Фламбаум В.В.* // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. С. 1636.