

Использование «среднего по конфигурации» в качестве начального приближения для метода НК+МТВ (9 декабря 2006 — 10 декабря 2006 г.)

М.Г.Козлов и С.Г.Порсев
*ПИЯФ, Гатчина, Россия**

Делается попытка сформулировать правила для метода НК+МТВ в случае, когда самосогласованное поле начального приближения включает незаполненные оболочки.

I. Введение

Известно, что уравнения Хартри-Фока можно написать для многоэлектронного состояния, представляющего собой детерминант Слейтера. К таким состояниям относятся (i) состояние атома с полностью заполненными оболочками и (ii) состояние атома с одним электроном поверх заполненных оболочек. Для нескольких электронов на незаполненных оболочках детерминант Слейтера не является собственной функцией оператора квадрата полного момента \mathbf{J}^2 . Разумеется, можно построить собственную функцию оператора \mathbf{J}^2 в виде линейной комбинации нескольких детерминантов и определить оператор Хартри-Фока для такой функции. Обобщение уравнений Хартри-Фока можно продолжить и определить оператор Хартри-Фока для любой линейной комбинации детерминантов с фиксированными коэффициентами. При этом получается много-конфигурационный метод Хартри-Фока.

Общее свойство описанных обобщений метода Хартри-Фока заключается в том, что уравнения решаются для каждого атомного уровня по отдельности. Альтернативный метод заключается в том, что набор атомных состояний описывается в одном и том же базисе одночастичных орбиталей. Такой метод называется наложением конфигураций (НК). В принципе, в методе НК можно использовать в качестве базисных орбиталей любые одночастичные функции. При этом, для достижения заданной точности расчетов, размер конфигурационного пространства существенно зависит от выбранного базиса. Если использовать орбитали, оптимизированные для конкретного состояния, то это состояние в методе НК будет получаться лучше других; результаты будут не сбалансированными и частоты атомных переходов могут оказаться сильно искаженными. Поэтому, для метода НК часто используется приближение, в котором орбитали оптимизированы не для конкретного уровня, а для целой конфигурации. Такое приближение получило название «среднего по конфигурации» (СПК).

Как отмечалось выше, метод НК позволяет использовать любой ортонормированный набор базисных орбиталей. Поэтому использование СПК в сочетании с НК не вызывает никаких проблем. Единственное, что нужно сделать, это ортогонализировать имеющиеся орбитали. Однако, при использовании метода НК+МТВ

*Electronic address: mgk@MF1309.spb.edu

возникают трудности, поскольку вид многочастичной теории возмущений (МТВ) явным образом зависит от способа построения базиса. В частности, могут появляться целые новые классы диаграмм.

Ниже мы пытаемся разобраться можно ли использовать приближение СПК для метода НК+МТВ. Для этого сначала надо понять, что именно понимается под СПК в программе nFD. После этого мы обсудим, как необходимо переопределить это приближение для того, чтобы его можно было использовать для построения МТВ.

II. «Среднее по конфигурации» в программе nFD

Программа nFD [1] решает уравнения Дирака-Фока для N_{DF} электронов. Соответствующий одночастичный гамильтониан Дирака-Фока имеет вид:

$$h_{\text{DF}} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\beta - 1)mc^2 - \frac{Z}{r} + V^{\text{NDF}}, \quad (1)$$

где $\boldsymbol{\alpha}$ и β — матрицы Дирака, c — скорость света, а Z — заряд ядра. Попробуем выписать явный вид оператора V^{NDF} , считая, что электроны частично заполненных оболочек равномерно распределены по всем спин-орбиталям оболочки. В этом случае числа заполнения q орбиталей $\varphi_{n,l,j,m}$ не зависят от m :

$$q_{n,l,j,m} = q_{n,l,j}, \quad (2)$$

и электронная матрица плотности может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) &\equiv \rho(r', \omega', r, \omega) \\ &= \sum_{n,l,j} q_{n,l,j} \varphi_{n,l,j}(r') \varphi_{n,l,j}(r) \sum_{m',m} \Omega_{j,m'}^{l*}(\omega') \Omega_{j,m}^l(\omega). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь ω и ω' соответствуют угловым частям радиус-векторов \mathbf{r} и \mathbf{r}' , $\Omega_{j,m}^l(\omega)$ — сферические спиноры [2], а числа заполнения $q_{n,l,j} \leq 1$.

Матрица плотности (3) задает потенциал V^{NDF} :

$$V^{\text{NDF}}\psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \left[\frac{\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}')\psi(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right], \quad (4)$$

где $\psi(\mathbf{r})$ — произвольная функция. Хорошо известно, что в случае, когда числа заполнения $q_{n,l,j} = 0$ или 1, в выражении (4) происходит сокращение самодействия.

Для того, чтобы в этом убедиться проведем разделение переменных в (4). Если $\psi(\mathbf{r}) = \varphi_{n_0,l_0,j_0}(r)\Omega_{j_0,m_0}^{l_0}(\omega)$, то (4) принимает вид:

$$\begin{aligned} V^{\text{NDF}}\varphi_{j_0}(r) &= \sum_{n,l,j} (2j+1)q_{n,l,j} \int d\mathbf{r}' \left[\frac{\varphi_{n,l,j}^2(r')\varphi_{n_0,l_0,j_0}(r)}{r_{>}} \right. \\ &\quad \left. - \sum_k \begin{pmatrix} j & j_0 & k \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix}^2 \frac{r_{<}^k \varphi_{n,l,j}(r')\varphi_{n_0,l_0,j_0}(r')\varphi_{n,l,j}(r)}{r_{>}^{k+1}} \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где суммирование по m привело к появлению множителя $2j + 1$. Если функция $\varphi_{n_0, l_0, j_0}(r)$ принадлежит одной из заполненных оболочек, то в силу равенства

$$(2j_0 + 1) \begin{pmatrix} j_0 & j_0 & 0 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix}^2 = 1, \quad (6)$$

часть обменного взаимодействия с $k = 0$ имеет тот же вид, что и прямое и мы получаем, что вклад оболочки n_0, l_0, j_0 равен:

$$\begin{aligned} V^{n_0, l_0, j_0} \varphi_{j_0}(r) &= 2j_0 q_{n_0, l_0, j_0} \int_{r>} dr' \frac{\varphi_{n, l, j}^2(r') \varphi_{n_0, l_0, j_0}(r)}{r>} \\ &- (2j_0 + 1) q_{n_0, l_0, j_0} \sum_{k \neq 0} \begin{pmatrix} j_0 & j_0 & k \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix}^2 \int_{r>} dr' \frac{r_{<}^k \varphi_{n, l, j}(r') \varphi_{n_0, l_0, j_0}(r') \varphi_{n, l, j}(r)}{r_{>}^{k+1}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Мы видим, что электрон n_0, l_0, j_0 взаимодействует с $2j_0 q_{n_0, l_0, j_0}$ электронами своей оболочки из общего числа $(2j_0 + 1) q_{n_0, l_0, j_0}$ электронов. Это означает, что самовоздействие сокращается полностью только если $q_{n_0, l_0, j_0} = 1$. В результате, для электронов из незаполненных оболочек зарядовое состояние атома оказывается искажено. Для того, чтобы восстановить правильное зарядовое состояние атома в программе NFD используется следующий прием: при вычислении потенциала самосогласованного поля *нулевой мультипольности* для электрона из оболочки n_0, l_0, j_0 число заполнения для *этой оболочки* заменяется на

$$\tilde{q}_{n_0, l_0, j_0} = q_{n_0, l_0, j_0} - \frac{1 - q_{n_0, l_0, j_0}}{2j_0}. \quad (8)$$

Такой рецепт обеспечивает:

1. Использование единого представления матрицы плотности (3) с точностью до замены $q \rightarrow \tilde{q}$.
2. Правильное зарядовое состояние атома для всех электронов.
3. Совпадение \tilde{q} с q для заполненных оболочек.

Этот рецепт легко обобщается и на случай усреднения по нерелятивистской конфигурации, когда электроны равномерно “размазываются” по подоболочкам $n, l, j = l - 1/2$ и $n, l, j = l + 1/2$ нерелятивистской оболочки n, l . В этом случае \tilde{q} задается выражением

$$\tilde{q}_{n_0, l_0} = q_{n_0, l_0} - \frac{1 - q_{n_0, l_0, j_0}}{4l_0 + 1}, \quad (9)$$

и используется для всей нерелятивистской оболочки n, l .

Использование модифицированных чисел заполнения (8) и (9) приводит к тому, что для разных оболочек используются разные матрицы плотности вида (3). Это означает, что не существует единого оператора Дирака-Фока описывающего все орбитали. В частности из-за этого орбитали теряют ортогональность. Для того, чтобы ее восстановить в программе NFD используются множители Лагранжа. Опыт показывает, что они обеспечивают малость интегралов перекрывания, но степень ортогональности на много порядков хуже, чем для заполненных оболочек.

III. «Среднее по конфигурации» для теории возмущений

Для формулировки теории возмущений необходимо определить начальное приближение, которое задается некоторым одночастичным гамильтонианом h_0 . В случае использования приближения СПК, такого гамильтониана *не существует*. Поэтому необходимо переопределить приближение СПК так, чтобы ему соответствовал единственный оператор вида (1).

Заметим, что модифицированные числа заполнения (8) и (9) используются только для незаполненных оболочек. В методе НК+МТВ такие оболочки обычно считают валентными. Это значит, что для них используется метод НК, в котором числа заполнения меняются от конфигурации к конфигурации. В этом смысле не существует единого оптимального набора чисел заполнения и для каждого уровня орбитали эффективно подправляются за счет смешивания конфигураций.

Остовные орбитали, чьи числа заполнения фиксированы, обычно принадлежат заполненным оболочкам. Как было показано в [3], именно они определяют начальное приближение для МТВ, тогда как валентные функции могут быть выбраны любыми. Поэтому, для метода НК+МТВ можно определить единый оператор Дирака-Фока с помощью матрицы плотности (3) *без* использования модифицированных чисел заполнения (8) и (9). Полученные при этом остовные функции будут соответствовать правильному зарядовому состоянию атома. Валентные функции при этом получатся искаженными, но их можно перестроить любым удобным способом. В частности, можно взять их такими, какие они получаются в методе СПК и ортогонализировать к *новому* остову.

Разумеется, в методе Дирака-Фока самосогласованное поле для остовных электронов зависит от того, на каких орбиталях находятся электроны частично заполненных оболочек. Поэтому, сформулированные нами здесь правила *не эквивалентны* приближению СПК, используемому в программе nFD. Тем не менее, можно надеяться, что такое приближение может оказаться полезным для расчетов атомов с несколькими валентными электронами методом НК+МТВ.

IV. Обсуждение

При построении МТВ для одновалентных атомов чаще всего используется начальное приближение V^{N-1} . При этом орбитали остовных электронов соответствуют ионному состоянию атома без валентного электрона. Для каждого остовного электрона происходит сокращение самодействия и он чувствует поле $N - 2$ электронов. Валентные электроны в том же потенциале чувствуют $N - 1$ электронов и соответствуют другому зарядовому состоянию атома. При использовании предлагаемого здесь варианта приближения СПК остовные электроны чувствуют $N_e - 1$ электронов, а валентные чувствуют $N_e - q$, где N_e можно выбрать наиболее удобным образом. В частности, можно по аналогии с одновалентными атомами выбрать $N_e = N - 1$ электронов. Поскольку $0 < q \leq 1$, различие между валентными и остовными электронами здесь меньше, чем в стандартном V^{N-1} приближении. Действительно, у нас зарядовое состояние атома для остовных и валентных электронов отличается на $1 - q$, а в обычном V^{N-1} приближении оно различается на 1.

Еще одно важное обстоятельство заключается в том, что матрица плотности

(3) является самым прямым и естественным обобщением матрицы плотности для заполненных оболочек. Поэтому ее легко использовать в МТВ. В частности, легко определить оператор Дирака-Фока просто домножив и прямое и обменное взаимодействия на однозначно определенные числа заполнения. Те же числа заполнения возникают и в вычитательных диаграммах [3]. Поскольку все орбитали являются собственными функциями одного самосопряженного оператора, они автоматически ортогональны и нет нужды в дополнительной ортогонализации или множителях Лагранжа.

- [1] В Ф Братцев, Г Б Дейнека, and И И Тупицин. Применение метода Хартри-Фока к расчету релятивистских атомных волновых функций. *Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ.*, 41:2655–64, 1977.
- [2] А Мессиа. *Квантовая механика*, volume 2. Наука, Москва, 1978.
- [3] V A Dzuba, V V Flambaum, and M G Kozlov. Combination of the many body perturbation theory with configuration interaction method. *Phys. Rev. A*, 54:3948–59, 1996.