

ЗАМЕТКИ ПО ОБЪЕМНОМУ ИЗОТОПИЧЕСКОМУ СДВИГУ (12 ноября 2004 — 2 сентября 2005 г.)

М. Г. Козлов и В. А. Король

1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Мы пользуемся русским названием «объемный» изотопический эффект, которому соответствует английский термин «field shift». Константа объемного сдвига (ОС) k_{FS} определена так, что сдвиг частоты для изотопа A' по отношению к изотопу A равен:

$$\Delta\omega^{A',A} = k_{\text{MS}} \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A'} \right) + k_{\text{FS}} \delta\langle r^2 \rangle^{A',A}, \quad (1)$$

где $\langle r^2 \rangle$ – среднеквадратичный радиус, а

$$\delta\langle r^2 \rangle^{A',A} = \langle r^2 \rangle^{A'} - \langle r^2 \rangle^A. \quad (2)$$

Для ядра мы пользуемся моделью равномерно заряженного шара радиуса r_N . Для этой модели

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{5} r_N^2, \Rightarrow \delta\langle r^2 \rangle = \frac{6}{5} r_N^2 \delta, \quad \delta \equiv \frac{\delta r_N}{r_N}. \quad (3)$$

Мы будем пользоваться приближением конечного поля, когда константа ОС вычисляется через сдвиг энергии при изменении радиуса ядра. В этом случае

$$k_{\text{FS}} = \frac{5}{6} \frac{\delta E}{r_N^2 \delta}. \quad (4)$$

При таком определении для водородных функций $k_{\text{FS}} > 0$, поскольку увеличение радиуса ведет к повышению уровней энергии (см. Рис. 1).

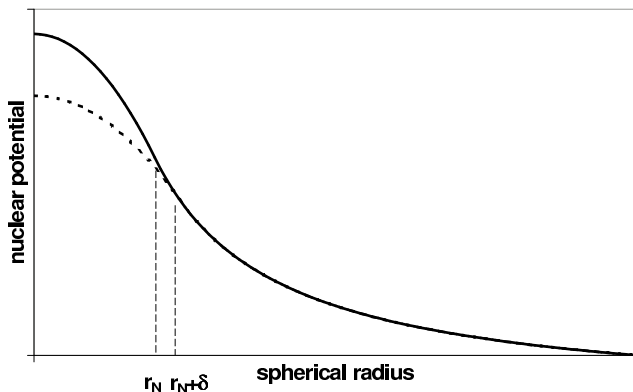


Рис. 1. Кулоновский потенциал сферического ядра. Сплошная линия соответствует ядру радиуса r_N , а пунктирная – ядру радиуса $r_N + \delta r$.

Размерность. Обычно для ОС используются единицы HGz/Fm^2 . Пересчет из атомных единиц таков:

$$[k_{\text{FS}}]_{\text{au}} = \frac{[E]}{[r^2]} = \frac{6.5797 \cdot 10^6 \text{ GHz}}{52917.7^2 \text{ Fm}^2} = 2.3497 \cdot 10^{-3} \frac{\text{GHz}}{\text{Fm}^2}. \quad (5)$$

2. ОПЕРАТОР ВОЗМУЩЕНИЯ

Имеется две возможности учесть ОС. Первая заключается в том, чтобы просто провести расчеты с несколькими значениями радиуса ядра. Вторая возможность – выделить оператор возмущения, соответствующий изменению радиуса и изменять коэффициент перед возмущением.

Достоинство первого подхода в том, что он точно соответствует физике ОС и не содержит никаких приближений. Недостаток в том, что величина ОС имеет тот же порядок, что и в эксперименте, то есть $\sim 10^{-6}$. Такое малое возмущение учитывать технически трудно из-за численных ошибок. Эффект можно несколько увеличить за счет большего изменения радиуса, чем это имеет место в действительности. К сожалению, такое увеличение не может быть существенным. Релятивистская волновая функция быстро меняется вблизи ядра и при значительном изменении радиуса ОС не является линейной функцией последнего. Еще одна техническая проблема связана с тем, что радиальная сетка в наших расчетах зависит от r_N (у нас $r_1 = r_N$). Из-за этого изменение радиуса ядра приводит к изменению сетки и, следовательно, может менять свойства полноты используемого в расчетах базиса.

Во втором подходе r_N явно не изменяется и проблем с радиальной сеткой не возникает. Кроме того, можно выбирать коэффициент при возмущении в более широких пределах, поскольку высшие порядки по возмущению должны быть пренебрежимы и при величине эффекта $\sim 10^{-4}$. К сожалению, и здесь мы не можем использовать такие большие коэффициенты. Это связано с тем, что с учетом возмущения потенциал приобретает излом на границе ядра. Это уменьшает гладкость волновой функции и может приводить к численным проблемам.

Таким образом, оба метода имеют как недостатки, так и достоинства. Поэтому имеет смысл проводить расчеты обоими способами и сравнивать результаты. Для расчетов вторым способом необходимо выделить оператор возмущения. Для этого надо найти потенциал ядра и определить его зависимость от радиуса ядра.

Для равномерно заряженного ядра плотность заряда имеет вид:

$$\rho_N = \frac{3Z}{4\pi r_N^3} \Theta(r_N - r). \quad (6)$$

Потенциал такого ядра находится через теорему Гаусса. Действительно, поле ядра имеет вид:

$$\mathbf{F}(r) = \frac{\mathbf{r}}{r} \times \begin{cases} \frac{Zr}{r_N^3}, & r \leq r_N, \\ \frac{Z}{r^2}, & r > r_N. \end{cases} \quad (7)$$

Это дает следующий потенциал:

$$\phi(r) = \begin{cases} -\int_0^r F(r)dr + C = -\frac{Zr^2}{r_N^3} + C, & r \leq r_N, \\ \frac{Z}{r}, & r > r_N. \end{cases} \quad (8)$$

Сшивка потенциала при $r = r_N$ дает $C = 3Z/(2r_N)$. Переходя от потенциала к потенциальной энергии получаем окончательно:

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{2r_N}(3 - x^2), & r \leq r_N, \quad x \equiv r/r_N, \\ -\frac{Z}{r}, & r > r_N. \end{cases} \quad (9)$$

Отметим, что потенциальная энергия (9) имеет гладкую производную в точке $r = r_N$ (вторая производная очевидно меняет знак!).

Изменение потенциала при изменении радиуса. Пусть радиус ядра меняется на $r'_N = r_N + \delta r \equiv r_N(1 + \delta)$. Соответствующее изменение потенциальной энергии таково:

$$\delta V = V' - V = \begin{cases} \frac{3Z}{2r_N}(1 - x^2)\delta + O(\delta^2), & r \leq r_N, \\ O(\delta^2), & r_N < r < r'_N, \\ 0, & r \geq r'_N. \end{cases} \quad (10)$$

Отметим, что квадратичная малость возмущения в области $r_N < r < r'_N$ связана с гладкостью функции (9). Поэтому в первом порядке по δ оператор возмущения имеет вид:

$$\delta V = \begin{cases} \frac{3Z}{2r_N}(1 - x^2), & r \leq r_N, \\ 0, & r \geq r_N. \end{cases} \quad (11)$$

Мы видим, что возмущение обращается в нуль в точке $r = r_N$, и потенциальная энергия остается гладкой, но ее первая производная имеет разрыв. Это — плата за то, что в задаче не осталось явно точки r'_N .

3. ЧИСЛЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ИЗМЕНЕНИЯ В ПРОГРАММНЫЙ ПАКЕТ

Вычисления с короткодействующими потенциалами связано с существенными трудностями. Частично эти трудности связаны с использованием базисных функций, частично с численной неустойчивостью радиального уравнения на малых расстояниях. Последняя связана со следующим обстоятельством. Радиус ядра $r_N \sim 1 \text{ Fm} = 1.8898 \times 10^{-5} \text{ а.у.}$ и потенциальная энергия электрона вблизи ядра $Z/r_N \sim 10^6 \text{ а.у.}$ Типичная энергия валентных электронов $E_v \sim 1 \text{ а.у.}$ Следовательно, радиальное уравнение

$$T\Psi_v + V\Psi_v = E_v\Psi_v, \quad (12)$$

требует, чтобы члены $T\Psi_v$ и $V\Psi_v$ компенсировали друг друга с точностью $\sim 10^{-6}$.

Такая существенная компенсация накладывает высокие требования на численную точность и может приводить к неустойчивости. При расчетах на базисе обеспечить такую компенсацию практически невозможно. Поэтому, в базисных расчетах вблизи ядра имеется большая невязка, которая может на порядки превышать сами функции.

В сеточных расчетах тоже имеются проблемы связанные с низкой гладкостью потенциальной энергии (9). Она не позволяет использовать аккуратное многоточечное дифференцирование в точке $r = r_N$. Вероятно, это обстоятельство и определило популярность модели фермиевского распределения для ядерной плотности.

В программе `hfd` проблема низкой гладкости потенциала решается использованием внутри ядра разложения функции в ряд вида

$$\Psi|_{r \leq r_N} = r^\gamma \sum_{n=0}^9 C_n x^n. \quad (13)$$

Собственные значения гамильтониана определяются из уравнений Дирака-Фока, а не как среднее значение $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$. Поэтому не возникает необходимость интегрировать негладкую функцию.

Все остальные программы нашего пакета вычисляют энергию как среднее значение. При этом используется подпрограмма `sint1`. Она не использует разложения (13), а учитывает только ведущую степень γ и сама аппроксимирует подынтегральную функцию F выражением

$$F|_{r \leq r_N} = r^\gamma \sum_{n=0}^3 \tilde{C}_n x^n. \quad (14)$$

Коэффициенты \tilde{C}_n находятся по значениям функции F в трех первых точках сетки. Это предполагает гладкость первых двух производных подынтегральной функции.

Для потенциала (9) подынтегральная функция имеет две гладкие производные ($\Psi \in C^2$),¹ а при включении возмущения (11) $\Psi \in C^1$. Тем самым, при включении возмущения, *качество интегрирования по внутри ядерной области — снижается.*

Вычисление энергии E с помощью разложения (14) для подынтегральной функции приводит к *удивительным* результатам. Пусть Ψ вычислена программой `hfd` с учетом возмущения (11) и мы вычисляем $E = \int \Psi (T\Psi + V\Psi) dr$ с помощью разложения (14). Поскольку Ψ соответствует потенциалу $V + \delta V$, то гладкой является функция $\tilde{F} = \Psi (T\Psi + V\Psi + \delta V\Psi)$, тогда как функция $F = \Psi (T\Psi + V\Psi)$ гладкой не является. Поскольку вне ядра $\tilde{F} = F$, то использование разложения (14) приводит к тому, что вместо интеграла $\int F dr = E$ вычисляется интеграл $\int \tilde{F} dr = E + \delta E$. Таким образом, *вычисляя матричный элемент невозмущенного гамильтониана мы получаем возмущенную энергию!*

Казалось бы, можно уточнить процедуру интегрирования используя известные разложения (13). Однако, тут мы сталкиваемся с упомянутыми выше численными проблемами. В частности, для базисных функций Φ типа B -сплайнов невязки вблизи ядра так велики, что разложение (13) для функций $\chi = H\Phi$ имеют мало смысла. Даже для функций Ψ , вычисленных программой `hfd` разложение в ряд функций χ не совсем гладко сшивается с функцией $\chi(r_1)$.

¹ Действительно, из (12) следует, что гладкость $T\Psi + V\Psi$ та же, что у Ψ . Если переписать (12) так: $T\Psi = \varepsilon\Psi - V\Psi$, то видно, что $T\Psi$ имеет ту же гладкость, что $V\Psi$, $\Rightarrow \Psi$ имеет гладкость на единицу выше, чем у $V\Psi$. В результате, подынтегральная функция $F = \Psi (T\Psi + V\Psi) \in C^2$.

Подводя итог, надо сделать вывод, что *у нас нет хорошего способа вычислять ОС вне приближения Дирака-Фока*. Не смотря на это, мы пробуем это делать и пытаемся определить, на сколько надежны наши результаты. Для этого мы сравниваем результаты полученные двумя указанными выше способами, полученные разными программами и на разных базисах.

*Изменения в пакете программ.*² Как следует из предыдущей дискуссии, нам не удалось разработать надежный алгоритм расчета ОС. Поэтому все изменения в программы носили косметический характер. Они затронули программы: `hfd`, `bas_a`, `bas_b`, `basc`, `conf`. Измененная версия программы `hfd` была названа `hfd_is`. Остальные программы не переименовывались. Ниже мы попробуем описать основные изменения.

Программа hfd_is. (i) Внесены изменения в подпрограмму `pqdif`. Для производных орбиталей P и Q строится разложение в нуле. При этом используется разложение самих орбиталей. (ii) Программа запрашивает с клавиатуры величину $\delta = \delta r_N / r_N$ и записывает ее в 16-ый элемент массива P первой записи файла `hfd.dat`. Все остальные программы используют эту запись для определения δ . Поскольку базовая версия `hfd` записывает нуль в эту запись, такой способ задания δ позволяет пользоваться новыми версиями остальных программ вместе с базовой версией программы `hfd`. При этом изотопические поправки не будут учитываться. Недостаток такого способа в том, что он не позволяет использовать для расчета ОС невозмущенный базис Дирак-Фоковских орбиталей.

Программы bas_a, bas_b, basc, conf. Были внесены изменения во многие подпрограммы формирующие виртуальные орбитали. Мы пытались более аккуратно следить за поведением орбиталей в нуле. Были определены разложения в ряд и включена проверка совпадения этого разложения со значениями функций в первой точке сетки. Однако, задним числом можно сказать, что вероятно все это было не нужно. Изменения были нацелены на аккуратный расчет интегралов внутри ядра. Поскольку это не удалось, то все (или почти все) изменения оказались напрасными. *В настоящий момент вся информация об изотопическом сдвиге передается из hfd через орбитали.* Для виртуальных орбиталей, построенных программой `bas_a` ОС эффективно *отсутствует*.

Вероятно наиболее существенным изменением явилось изменение формата записи радиальных интегралов и матричных элементов гамильтониана в файлы `CONF.INT`, `CONF.IIJ`. Ранее для экономии необходимой оперативной памяти и дискового пространства использовались числа `REAL*4`. Теперь `REAL*4` используется только для двухчастичных радиальных интегралов. Одночастичные интегралы хранятся как числа `REAL*8`. Способ хранения матричных элементов в файле `CONF.IIJ` задается параметрами из `hread.par` и может легко меняться с `REAL*4` на `REAL*8`. Также может меняться и длина индексов с `INTEGER*2` на `INTEGER*4`. Все это позволяет оптимизировать точность, скорость и место. Для расчета ОС необходимо использовать двойную точность.

²Этот раздел устарел. По состоянию на август 2005 программы претерпели новые изменения. В частности, различные версии программы `hfd`, такие как `hfd_is` и `hfd_b`, были объединены в единую программу `hfd`. Вместо ввода с клавиатуры были введены соответствующие ключи.

4. ДИРАК-ФОКОВСКИЕ РАСЧЕТЫ ДЛЯ CA, FE И ZN (КОРОЛЬ)

The two methods have been applied to estimate k_{FS} from the energies of electrons, calculated by the program `hfd.is` that solves Dirac-Fock equations for Ca, Fe and Zn. In the first method the program was run for a range of radii, that corresponds to the range $[0; 1]$ in δ . In the second method δ also varied in these bounds.

The obtained dependence $E(\delta)$ was approximated by a quadratic polynomial

$$E(\delta) \approx a\delta^2 + b\delta + c,$$

It was expected that in some range of nuclear radii r_{N} around r_{N_0} the dependence of $E(r_{\text{N}})$ (and, hence, $E(\delta)$) can be considered linear, so:

$$b \approx \delta E / \delta$$

Hence we can express k_{FS} via b :

$$k_{\text{FS}} = \frac{5}{6} \frac{b}{r_{\text{N}} r_{\text{N}_0}} f,$$

where f is given by (5). Figure 2 shows the results of the calculations for the valence electrons, $4s_{1/2}$ for Ca, Fe and Zn.

It is seen that solid and dashed curves cross near the point $\delta = 0$. All our approximations should work for small δ . With the increase of δ , the non-linearity of the first method grows much faster than for the second one. Second method shows much better accuracy. The flat part of the curve gives us the estimation value of k_{FS} . For Zn it gives -0.780 , for Fe: -0.440 , for Ca: -0.113 GHz/fm².

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕСТИРОВАНИЯ ДЛЯ VA⁺ (КОЗЛОВ)

В качестве тестовой системы мы выбрали Va^+ , для которого имеются расчеты [MY92, BDF03]. Результаты тестирования собраны в файле `Va_II_IS.txt`. Здесь мы приведем только результаты расчета коэффициентов k_{FS} разными способами

	M1a	M1b	M1c	M2	PT1	PT2a	PT2b	MY	BDF
$6s_{1/2}$	3.409	3.477	3.580	3.411	13.90	4.262	4.262	4.096	3.851
$5d_{3/2}$	-1.091	-1.091	-1.227	-1.101	-93.37	-1.206	-1.224		-1.223
$5d_{5/2}$	-1.023	-0.989	-1.193	-1.028	-64.22	-1.151	-1.166		-1.148
$6p_{1/2}$	-0.136	-0.068	-0.102	-0.123	-61.29	-0.138	-0.145	-0.111	-0.150
$6p_{3/2}$	-0.205	-0.136	-0.205	-0.188	-30.10	-0.217	-0.221	-0.243	-0.225
$4f_{5/2}$	-0.102	-0.068		-0.087	501.44	-1.383	-1.575		
$4f_{7/2}$	-0.102	-0.034		-0.080	449.21	-1.235	-1.401		

M1a: I метод, V^{N-1} потенциал, программа `hfd`.

M1b: I метод, V^{N-1} потенциал, программа `conf`.

M1c: I метод, V^N потенциал, программа `hfd`.

M2: II метод, V^{N-1} потенциал. Расчеты программами `hfd`, `bas_b` и `conf` дали одинаковый результат.

PT1: I метод, V^{N-1} потенциал. Расчет программой `conf` с использованием эффективного гамильтониана, матричные элементы которого сосчитаны программой `sgc`.

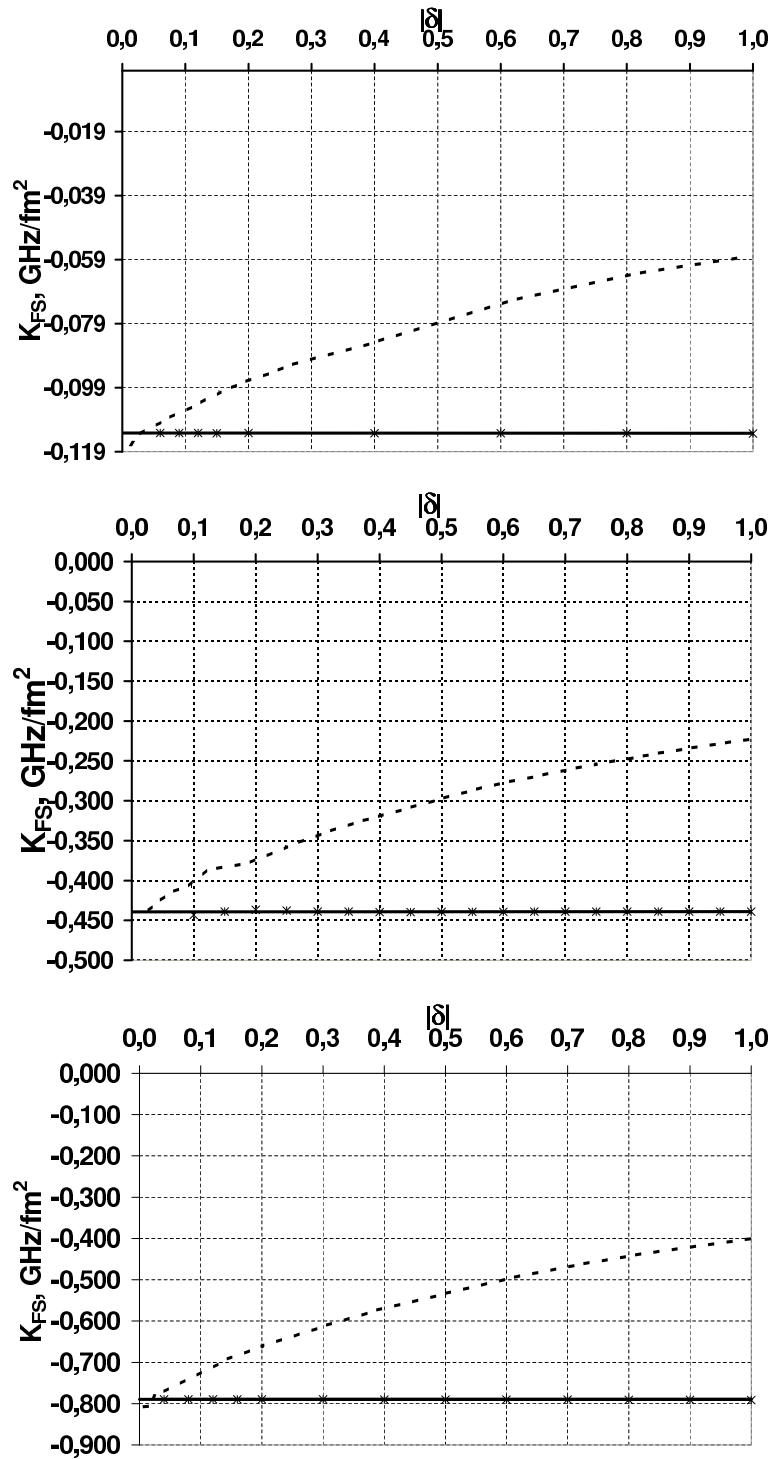


FIGURE 2. Results of calculations of parameter k_{FS} for the $4s_{1/2}$ orbital of Ca, Fe, and Zn with different $|\delta|$. Results of the second method are marked with stars and the solid line. The dashed line shows the results of the first method.

PT2a: II метод, V^{N-1} потенциал. Расчет программой `conf` с использованием эффективного гамильтониана, матричные элементы которого сосчитаны программой `sgc`.

PT2b: Тоже, что и PT2, на более длинном базисе.

MY: расчет Мартенссон-Йеннерман [MY92].

BDF: расчет Беренгута и др. [BDF03].

В расчетах первым методом использовались радиусы $r'_N = 1.1868 \times 10^{-4}$ и $r_N = 1.1374 \times 10^{-4}$ а.е. Во втором методе использовался $r_N = 1.1627 \times 10^{-4}$ а.е., что соответствует изотопу ^{137}Ba , и параметры $\delta = \pm 0.1, \pm 0.2$. Все расчеты, за исключением последнего (PT2b), проводились на базисе [18sp17d16f14g], с виртуальными орбиталями построенными из B -сплайнов. В последнем расчете собственная энергия вычислялась на удлинненном базисе [22sp21d20f18g]. Добавленные орбитали строились из предыдущих умножением на r .

Мы видим, что в первом приближении все расчеты, за исключением одного неплохо согласуются друг с другом. Полностью выпадает расчет первым методом с учетом бракнеровских поправок (в таблице обозначен как PT1). Возможно, выпадение этого расчета связано с тем, что при изменении радиуса ядра изменяется радиальная сетка и, как следствие, изменяются свойства полноты базиса. Для проверки было бы хорошо исследовать зависимость рассчитанных значений ОС от свойств базиса.

При следующем взгляде видно, что имеются проблемы и с другими расчетами. Во-первых, бракнеровская поправка для f -функций оказалось аномально большой. Во-вторых, три последние столбца в таблице, не слишком хорошо согласуются друг с другом. Сравнение расчетов PT2a и PT2b показывает, что насыщение не достигнуто. Особенно это относится к ОС для f -орбиталей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [BDF03] J C Berengut, V A Dzuba, and V V Flambaum. Isotope-shift for atoms with one valence electron. *Phys. Rev. A*, 68:022502, 2003.
- [MY92] A-M Martensson-Pendrill and A Ynnerman. Isotope shift and nuclear charge radii of barium isotopes. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 25:L551–L559, 1992.

ПИЯФ, ГАТЧИНА, РОССИЯ

E-mail address: mgk@MF1309.spb.edu