

Прецизионные расчеты атомов с несколькими валентными электронами

М. Г. Козлов



Петербургский институт ядерной
физики
&
С.Петербургский
электротехнический университет
«ЛЭТИ»



ФФК'12 10 сентября 2012

Методы атомных расчетов

Все методы атомных расчетов можно разделить на пертурбативные и непертурбативные. К первым относится многочастичная теория возмущений (МТВ), а ко вторым — наложение конфигураций (НК).

МТВ хорошо работает для атомов с одним валентных электроном и большой энергией возбуждения остова. Для атомов с несколькими валентными электронами МТВ сходится плохо из-за малых энергий валентных возбуждений.

НК хорошо учитывает валентные корреляции, но размерность конфигурационного пространства экспоненциально зависит от числа электронов. Поэтому, НК становится неэффективным уже для систем с 4-5 электронами.

Эти проблемы оказываются критическими и для других методов принадлежащих к каждой из этих категорий.

НК+МТВ

Используем МТВ для построения эффективного гамильтониана валентных электронов и НК для решения валентной задачи. Таким образом мы объединяем области применимости двух подходов:

- Валентно-остовные и остовные корреляции учитываются по теории возмущений II порядка.
- Валентные корреляции учитываются непертурбативно.
- Метод применим к атомам с небольшим числом валентных электронов ($n \leq 4$).

P, Q формализм

Определяем валентное подпространство требуя, чтобы все остовные электроны находились на заполненных оболочках. Введем проектор на это подпространство P и определим дополнительное подпространство $Q = 1 - P$. Применяя P, Q разложение можно переписать многочастичное уравнение Шредингера (или Дирака) в эквивалентном виде:

$$\begin{cases} \Psi = P\Psi + Q\Psi \equiv \Phi + \chi, \\ (PHP + \Sigma(E))\Phi = E\Phi, \\ \Sigma(E) = (PHQ) R_Q(E) (QHP), \\ R_Q(E) = (E - QHQ)^{-1}. \end{cases}$$

Эффективный гамильтониан

В P -пространстве мы получили зависящий от энергии эффективный гамильтониан:

$$H_{\text{eff}}(E) \equiv P H P + \Sigma(E),$$
$$\Sigma(E) = (P H Q) R_Q(E) (Q H P),$$

который дает точное решение исходной задачи. Если для резольвенты использовать одночастичное приближение:

$$R_Q^0(E) = (E - Q H_0 Q)^{-1},$$

то мы получим эффективный гамильтониан во Π порядке МТВ.

Свойства эффективного гамильтониана

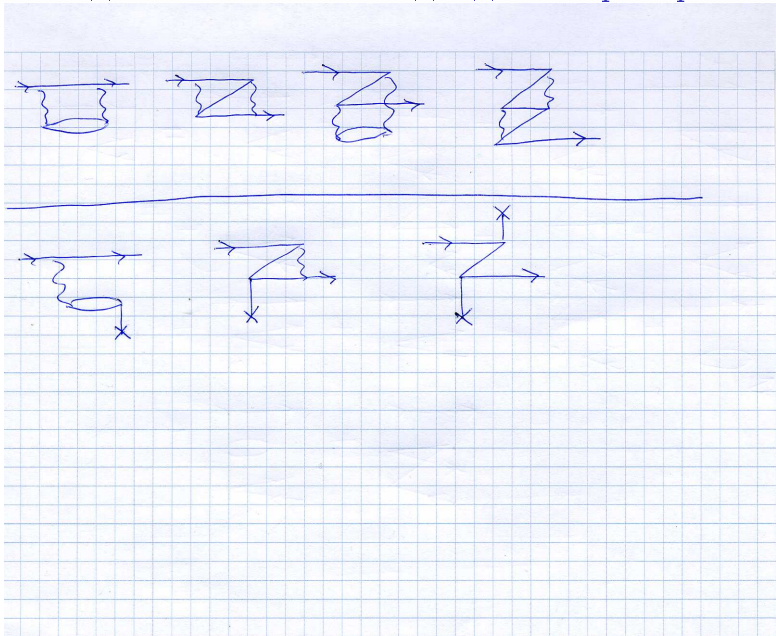
- Самосопряженный;
- Во II порядке — трехчастичный, а в общем случае — многочастичный;
- Зависит от энергии;
- Имеет полюса при энергиях совпадающих с энергиями возбуждения остова.

Выбор одночастичного оператора H_0

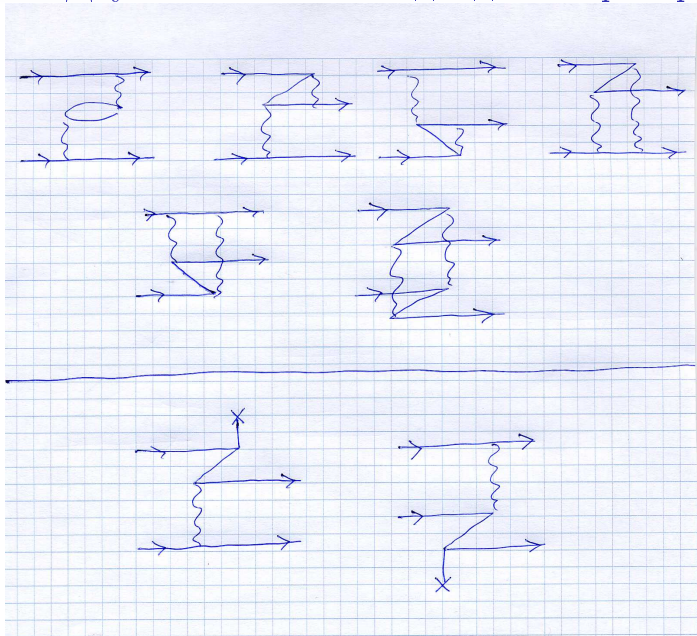
Разложение МТВ происходит по остаточному взаимодействию: $V_{\text{res}} = H - H_0$. Это разложение имеет наиболее простой вид при условии, что $H_0 = H_{\text{core}}^{\text{DF}}$. Однако, при этом начальное приближение соответствует иону полностью лишенному валентных электронов.

Если же выбрать H_0 так, что он включает среднее поле (части) валентных электронов, то в разложении появляется много дополнительных (вычитательных) вкладов.

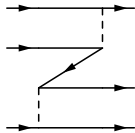
Одночастичные вклады для оператора Σ .



Двухчастичные вклады для оператора Σ .



Трехчастичные вклады для оператора Σ .



Применение метода НК+МТВ(II)

- Метод НК+МТВ(II) используют группы в Петербурге (Порсев, МК), в Сиднее (Дзюба, Фламбаум, Беренгут) и в Делавере (Сафронова).
- Проведены расчеты практически всех двухвалентных атомов и некоторых двухвалентных ионов и трехвалентных атомов.
- Для уровней энергии, лежащих ниже порога возбуждения остова метод дает улучшение результатов по сравнению с чисто валентным НК примерно в десять раз. Типичная ошибка воспроизведения частот переходов порядка 1%.
- Метод позволяет рассчитывать вероятности переходов, (динамические) поляризуемости и другие наблюдаемые.

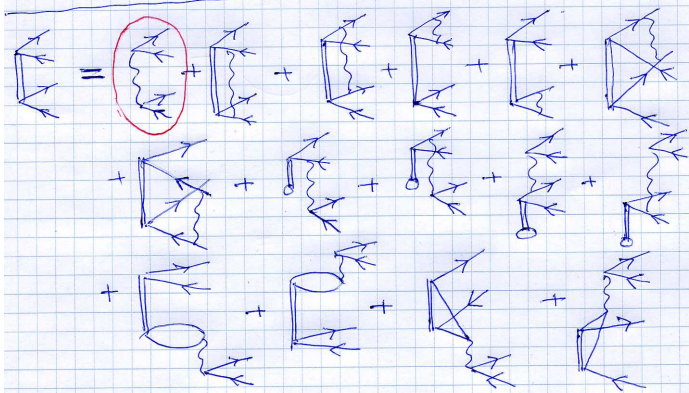
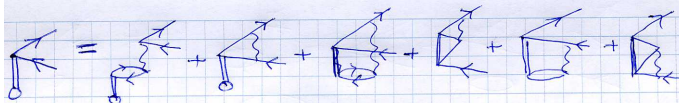
История использования метода (~ 70 работ)

- Вычислена величина эффектов несохранения четности в Tl, Ba, Yb, Ra.
- Рассчитан коэффициент усиления электрического дипольного момента электрона в Tl, BaF и YbF.
- Определены коэффициенты чувствительности атомных переходов к вариации постоянной тонкой структуры α .
- Найдены коэффициенты изотопического смещения для переходов, интересных для астрофизики.
- Вычислены магические частоты и VBR сдвиги для оптических стандартов частоты.
- Вычислены спектры некоторых многозарядных ионов и сверхтяжелых элементов.

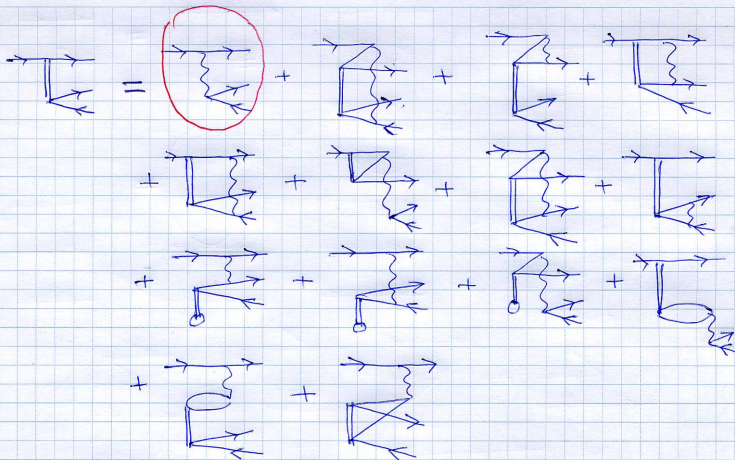
Учет высших порядков МТВ

- На примере одновалентных атомов известно, что ряд МТВ сходится медленно. В третьем порядке результаты часто хуже, чем во втором.
- Число диаграмм III порядка очень велико, но подавляющая их часть крайне мала.
- С каждым порядком МТВ оператор Σ становится все более многочастичным.
- Поэтому, вместо последовательного учета III порядка имеет смысл перейти к частичному суммированию основных вкладов во всех порядках МТВ.
- Одним из простейших таких методов является метод парных уравнений. Он соответствует линейризованному методу связанных кластеров в SD-приближении и его можно легко встроить в метод эффективного гамильтониана.

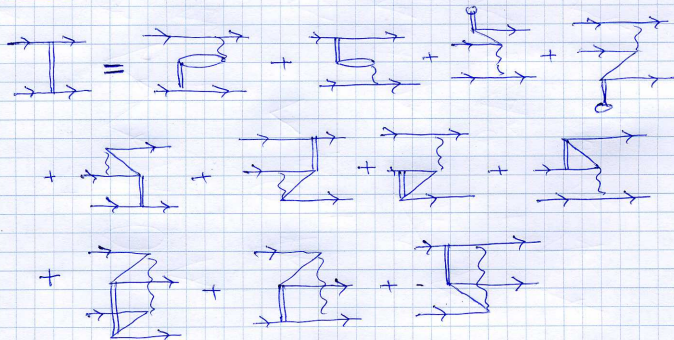
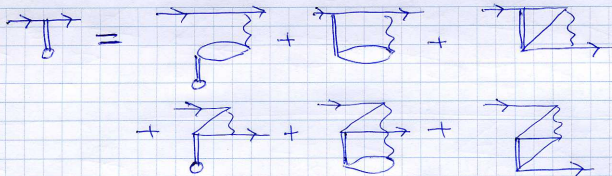
Парные уравнения для остовных амплитуд.



Выражение для валентно-остовных амплитуд.



Уравнения для валентных амплитуд.



Расчеты энергии 2х валентных атомов и ионов: In^+

[M S Safronova et al. (2012)]

TABLE IV. DIFFERENCES BETWEEN EXPERIMENTAL AND CALCULATED ENERGY LEVELS OF THE In^+ ION.

Ion	Term	E_{expt} (cm^{-1})	CI (%)	CI+MBPT (%)	CI+All (%)
In^+	$5s^2 \ ^1S_0$	378 299	5.8	-1.1	-0.25
	$5s6s \ ^3S_1$	93 923	8.8	-1.5	-0.42
	$5s6s \ ^1S_0$	97 030	8.1	-1.5	-0.48
	$5p^2 \ ^1D_2$	97 628	10.5	-2.3	-0.66
	$5p^2 \ ^3P_0$	101 608	7.0	-1.8	-0.42
	$5s5d \ ^3D_1$	102 088	8.6	-1.4	-0.30
	$5s5d \ ^3D_2$	102 174	8.6	-1.4	-0.30
	$5s5d \ ^3D_3$	102 308	8.6	-1.4	-0.31
	$5p^2 \ ^3P_1$	103 249	7.2	-1.9	-0.44
	$5p^2 \ ^3P_2$	105 565	7.3	-1.9	-0.45
	$5s5p \ ^3P_0$	42 276	13.2	-3.7	-1.08
	$5s5p \ ^3P_1$	43 351	13.0	-3.6	-0.97
	$5s5p \ ^3P_2$	45 830	13.0	-3.6	-1.06
	$5s5p \ ^1P_1$	63 038	4.2	-0.4	-0.09
	$5s6p \ ^3P_0$	107 662	8.1	-1.4	-0.34
	$5s6p \ ^3P_1$	107 842	8.0	-1.4	-0.34
	$5s6p \ ^3P_2$	108 430	8.0	-1.4	-0.35
	$5s6p \ ^1P_1$	109 780	7.4	-1.3	-0.35

Поляризуемости и VBR сдвиги для 2e ионов
 [M S Safronova et al. (2011); Z Zhurianda et al. (2012)]

Ion		CI	CI + MBPT	CI + all
B ⁺	$\alpha_0(2s^2\ ^1S_0)$	9.575	9.613	9.624
	$\alpha_0(2s2p\ ^3P_0^o)$	7.779	7.769	7.772
	$\Delta\alpha_0$	-1.796	-1.844	-1.851
Al ⁺	$\alpha_0(3s^2\ ^1S_0)$	24.405	24.030	24.048
	$\alpha_0(3s3p\ ^3P_0^o)$	24.874	24.523	24.543
	$\Delta\alpha_0$	0.469	0.493	0.495
In ⁺	$\alpha_0(5s^2\ ^1S_0)$	26.27	23.83	24.01
	$\alpha_0(5s5p\ ^3P_0^o)$	28.60	25.87	26.02
	$\Delta\alpha_0$	2.33	2.04	2.01

Ion	$\alpha_0(^1S_0)$	$\alpha_0(^3P_0)$	$\Delta\alpha_0$	$\Delta\nu_{\text{BBR}}$ (Hz)
B ⁺	9.624	7.772	-1.85(19)	-0.0159(16)
Al ⁺	24.048	24.543	0.495(50)	-0.00426(43)
In ⁺	24.01	26.02	2.01(20)	-0.0173(17)
Tl ⁺	19.60	21.43	1.83(18)	-0.0157(16)

Коэффициент усиления ЭДМ электрона в Tl

[S G Porsev et al. (2012)]

$$K_{at} = \frac{d_{at}}{d_e} = \frac{1}{d_e} \sum_{E_n} \frac{\langle 0 | D_z | E_n \rangle \langle E_n | H_d | 0 \rangle}{E_0 - E_n}$$

CI	CI + MBPT	RPA	Sbt	2P	σ	SR
-593.6	8.7	-13.0	16.5	-18.8	22.5	0.0

Norm	Final	Ref. [5]	Ref. [6]	Ref. [7]
5.2	-573(20)	-585(30-60)	-582(20)	-466(10)

- [5] Z.W. Liu and H. P. Kelly, Phys. Rev. A 45, R4210 (1992).
 [6] V.A. Dzuba and V.V. Flambaum, Phys. Rev. A 80, 062509 (2009).
 [7] H. S. Nataraj, B.K. Sahoo, B. P. Das, and D. Mukherjee,
 Phys. Rev.Lett. 106, 200403 (2011).

Соавторы и коллеги:

- Илья Тупицин
- Глеб Грибакин
- Владимир Дзюба
- Виктор Фламбаум
- Сергей Порсев
- Джулиан Беренгут (Julian Berengut)
- Марианна Сафронова