

**РЕЛЯТИВИСТСКИЙ РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ
С УЧЕТОМ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ**

Предложен новый подход к расчету релятивистских поправок к энергетическим параметрам двухатомных молекул, базирующийся на ab initio теории возмущений с модельным нулевым приближением и эффективным учетом корреляций как эффектов высших порядков.

Ключевые слова: теория возмущений, релятивистские поправки, двухатомные системы

Введение. В настоящее время стала актуальной задача построения корректных, эффективных методов расчета с учетом релятивистских поправок (РП) тяжелых и сверхтяжелых молекул и квазимолекул (как ван-дер-ваальсовых, так и образуемых при столкновении тяжелых атомов и ионов) [1-11]. Традиционно интерес к расчетам двухатомных молекул связан с важностью соответствующей информации для ряда оптических приложений. С другой стороны, искомая задача интересна и с точки зрения дальнейшего развития современной теории многоэлектронных квантовых систем [1,2]. Естественно, в отличие от атомов и атомных ионов, вследствие иной симметрии двухатомных систем проблема одновременного учета РП и корреляционных эффектов, а далее и радиационных, ядерных поправок представляется значительно более сложной. Значительные вычислительные трудности, возникающие в релятивистских молекулярных расчетах, обусловили современную фактически драматическую ситуацию в развитии искомых методов расчета. Как следствие, в настоящее время для большинства молекул и ионов отсутствуют надежные количественные данные о роли и вкладах в энергию РП. Наиболее эффективные модели учета РП рассматривались еще в работах [3-5] применительно к иону H_2^+ , а также H_2 . Расчеты проведены на основе вариационных методов и уравнения Шредингера с учетом РП в первом порядке теории возмущений (ТВ). Наибольшее число работ (р-ты Мартина, Ли-Маклина, [3-7]) в дальнейшем было посвящено адаптации известного в атомной теории метода Дирака-Фока (ДФ). Попытки расчета этим методом многоэлектронных систем оказались связанными с большими вычислительными трудностями, которые не преодолены до настоящего времени. С целью упрощения вычислительной процедуры развивались модели на основе ТВ с гамильтонианом Брейта-Паули, учитывающие РП порядка α^2 (α -постоянная тонкой структуры), в частности, РП Дарвина, РП за счет зависимости массы от скорости (РМС), спин-орбитальная РП [1-6]. Однако, в искомых моделях имеются трудности, связанные как с учетом корреляции, выбором оптимальных базисов орбиталей, так и расчетом самих РП, в частности, РП Дарвина (известная проблема "расходимости"). Очень популярное приближение Кована-Грифина [6] не учитывает эту поправку. Можно констатировать, что проблема развития новых, эффективных методов релятивистского расчета двухатомных систем, содержащих тяжелые элементы, относится к числу наиболее актуальных, далеких от своего решения задач современной релятивистской теории молекул.

В данной работе развивается новый релятивистский подход к расчету энергетических параметров тяжелых двухатомных систем, базирующийся на модельной ТВ Релея-Шредингера с "ab initio" потенциалом нулевого приближения [8-11] с корректным учетом корреляционных эффектов как эффектов высших порядков ТВ и с

учетом РП в приближении Брейта-Паули [2]. В качестве апробации метода выполнен расчет параметров молекулы AgH . Расчет показал важную роль в достижении высокой точности двух основных корреляционных эффектов второго порядка ТВ: поляризации остова валентными частицами и их взаимного экранирования, а также и РП, учет которых приводит к весьма значительным количественным изменениям в значениях констант молекул.

Новый подход к расчету тяжелых двухатомных систем с учетом корреляционных поправок. Рассмотрим основные аспекты метода ТВ Релея-Шредингера с эффективным потенциалом нулевого приближения, следуя [8-12]. Отметим, что нашей главной задачей являлась разработка новой схемы расчета молекул и молекулярных ионов, позволяющей одновременно учесть основные корреляционные поправки и РП. Рассмотрим ключевые аспекты метода на примере так называемых двух квазичастичных систем, т.е. систем, состоящих из двуцентрового остова и двух внешних квазичастиц (валентных электронов). Согласно [10,11], основное состояние системы-состояние с 2 квазичастицами над остовом, в представлении вторичного квантования, имеет вид:

$$\Phi = \sum_{\xi\eta} C_{\xi\eta} \alpha_{\xi}^+ \alpha_{\eta}^+ \Phi_0 \quad (1)$$

где α^+ -оператор рождения частицы над остовом; Φ_0 -состояние остова, C -коэффициент, учитывающий угловую симметрию. Электронный гамильтониан системы:

$$H = \sum_i \epsilon_i \alpha_i^+ \alpha_i + \sum_{ij} F_{ij} \alpha_i^+ \alpha_j^+ + \sum_{ijkl} F_{ijkl} \alpha_i^+ \alpha_j^+ \alpha_k \alpha_l, \quad (2)$$

где ϵ_i - одноквазичастичные энергии, а

$$F_{ij} = - \sum_{\sigma=a,b} \int d^3r \phi_i(r) V_M(r_{i\sigma}) \phi_j(r),$$

$$F_{ijkl} = \iint r_1^3 dr_2^3 \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) r_{12}^{-1} \phi_k(r_2) \phi_l(r_1). \quad (3)$$

Здесь $V_M(r_{i\sigma})$ - одночастичный модельный псевдопотенциал (ПП), имитирующий потенциал остова. В качестве потенциала V_M брался локальный потенциал типа Геллмана [8]:

$$V_M = -\frac{Z}{r} + \frac{A}{r} \exp(-2kr) \quad (4)$$

с параметрами A, k , калибруемыми обычно по экспериментальным значениям энергий уровней соответствующих атомов. В случае расчета РП параметры (4) целесообразно калибровать по точным нерелятивистским значениям энергии. Корректный молекулярный модельный ПП представляется в виде суммы [10]:

$$V_M = V_M(r_a, \theta_a, \varphi_a) + V_M(r_b, \theta_b, \varphi_b) \quad (5)$$

В качестве базиса функций нулевого приближения использовались собственные функции известной задачи двух центров квантовой механики с потенциалом V_M [12]. Расчет двух центральной системы распадается таким образом на два этапа [12]: 1) построение гамильтониана нулевого приближения с соответствующей калибровкой ПП; определение базиса орбиталей нулевого приближения; 2). расчет обменно-корреляционных эффектов как эффектов высших порядков ТВ с использованием эффективных корреляционных потенциалов. В нулевом приближении ТВ двухцентровое уравнение Шредингера записывается в сфероидальных координатах λ, μ, φ ($\lambda = (r_A + r_B)/R, 1 \leq \lambda < \infty$,

$\mu = (r_A - r_B)/R, -1 \leq \mu \leq 1, 0 \leq \varphi \leq 2\pi$) и после ряда выкладок приводится к системе уравнений (см.[13,14]):

$$\left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \left((\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) - \frac{m^2}{\lambda^2 - 1} - p^2 \lambda^2 + R(Z_A + Z_B - 2e^{-kR\lambda}) \lambda + A \right] \times \Lambda(\lambda) = 0 ,$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \mu} \left((1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu} \right) - \frac{m^2}{1 - \mu^2} + p^2 \mu^2 - R(Z_A - Z_B) \mu - A \right] \times M(\mu) = 0 , \quad (6)$$

где A- константа разделения. Волновая функция здесь представлена в виде:

$$\psi(\lambda, \mu, \varphi) = \Lambda(\lambda)M(\mu, \varphi) = \Lambda(\lambda)G(\mu)e^{\pm im\varphi}, \quad (7)$$

а одноэлектронная энергия: $E = -2p^2/R^2$. Оператор возмущения ТВ имеет вид:

$$H_{pT} = \sum_{\delta} \sum_{ij} [r_{ij}^{-1} - V_M(r_{i\delta})], \quad (8)$$

где δ, i, j -индексы суммирования соответственно по ядрам, электронам. В [10-14] конструировался ряд ТВ для матрицы секулярного оператора и рассматривались способы суммирования диаграмм для матрицы секулярного оператора. Члены такого ряда представлялись в виде вкладов фейнмановских диаграмм, которые классифицировались по числу конечных линий. Соответственно этой классификации, матричный элемент M секулярного оператора имеет вид:

$$M_{\xi\mu} = M_{\xi\eta}^{(0)} + M_{\xi\eta}^{(1)} + \dots + M_{\xi\eta}^{(i)}, \quad (9)$$

где i -полное число квазичастицы $M^{(0)}$ - вклад вакуумных диаграмм (без конечных линий); $M^{(1)}$ -вклад 1-квазичастичных диаграмм (одна пара конечных линий); $M^{(2)}$ -вклад 2-квазичастичных диаграмм (две пары конечных линий) и т.д. Вклад $M^{(1)}$ равен сумме одноквазичастичных состояний ϵ_i . В “1” порядке ТВ следует рассчитывать только вклад 2-квазичастичных диаграмм “1” порядка, учитывающих кулоновское взаимодействие квазичастиц. Искомая поправка “1” порядка равна энергии взаимодействия квазичастиц

$\Delta E^{(1)}$ и выражается через матричные элементы обычного типа на волновых функциях “0” приближения. Для оператора r_{12}^{-1} здесь, как обычно, используется разложение

Неймана по присоединенным полиномам Лежандра 1 и 2 рода и сферическим гармоникам [13]. В теории многоэлектронных систем корреляции обычно учитываются наложением дополнительных конфигураций, т.е. расширением секулярной матрицы. Дополнительные конфигурации можно разбить на две группы: 1) состояния с возбуждением электронов из остова, т.е. состояния с одной вакансией в остове и тремя электронами над остовом; наложение этих состояний учитывает поляризационное взаимодействие квазичастиц друг с другом через поляризуемый остов; 2) состояния, которые соответствуют возбуждению одной из внешних квазичастиц; при этом число внешних частиц не меняется; наложение этих состояний описывает эффект экранирования внешних частиц друг другом. Эти два типа состояний дают поправку второго порядка ТВ: $\Delta E^{(2)} = \Delta E_{pol}^{(2)} + \Delta E_{scr}^{(2)}$. Эффективный

способ учета состояний обоих типов без увеличения размеров секулярной матрицы предложен в [11-13] и заключается в добавлении к оператору кулоновского взаимодействия поляризационного оператора [13]. Учет эффекта экранирования можно произвести, прибавляя к потенциалу взаимодействия внешнего электрона с остовом в гамильтониане “0” приближения экранировочный потенциал W_{scr} , возникающий от присутствия второй частицы. Потенциал W_{scr} выбирается из условия:

$\langle \sum_j \theta / r_{ij} \rangle = \langle \eta_2^{-1} \rangle$ (θ -параметр) [13]. Матричные элементы рассчитываются на

волновых функциях нулевого приближения с потенциалом (4).

Новый подход к расчету тяжелых двухатомных систем с учетом релятивистских поправок в приближении Брейта-Паули. Как известно, основная проблема использования уравнения Дирака в качестве нулевого приближения в молекулярных расчетах связана с не возможностью разделения переменных λ , μ , в отличие от нерелятивистского уравнения Шредингера [1]. Естественно в этом случае использовать приближение Брейта-Паули [3-6]. Стартуя с базиса нерелятивистских сфероидальных орбиталей (7) нулевого приближения, далее можно рассчитать основные релятивистские поправки порядка α^2 (РП Дарвина; поправка РМС; спин-орбитальный вклад) по ТВ в первом порядке. Разумеется, в этом случае класс систем, для которых может быть выполнен корректный релятивистский расчет, значительно сужается. Точность описания РП в сверхтяжелых системах будет, очевидно, не высока. Тем не менее, для огромного количества систем развиваемый нами подход, в том числе, как будет показано ниже на примере расчета такой достаточно сложной системы как AgH , является достаточно эффективным и корректным в смысле точности результатов. Гамильтониан задачи представляет сумму нерелятивистского оператора (2-3) “0” приближения (H_0 и h_0 ; искомые операторы соответствуют состояниям с азимутальными квантовыми числами m и $m+1$) и релятивистского оператора. Последний представляет сумму трех членов, соответствующих поправке РМС (H_1 и h_1), РП Дарвина (H_2 и h_2) и спин-орбитальной поправке: $\begin{bmatrix} H_3 & H_4 \\ h_3 & h_4 \end{bmatrix}$ [9]. Приближение Кована-Гриффина [3] учитывает только первых

два эффекта и справедливо, по крайней мере, для σ состояний. Для учета РП с точностью до α^2 достаточно ограничиться “1” порядком ТВ. Поправка “1” порядка записывается в простой форме: $\Delta \epsilon_j^{(1)} = H_{jj}$. Соответствующие релятивистские слагаемые гамильтониана имеют вид [9]:

$$\begin{aligned} H_1 &= h_1 = (\alpha^2/4) \left\{ \epsilon - \left[8Z\lambda/R(\lambda^2 - \mu^2) \right]^2 \right\} \\ H_2 &= h_2 = Q \left[(\lambda^2 - \mu^2)(\lambda^2 - 1)(\partial/\partial\lambda) - 2\lambda\mu(1 - \mu^2)(\partial/\partial\mu) \right], \quad (10) \\ H_3 &= H_3(m) = mQ\lambda(\lambda + 3\mu^2), \quad h_3 = H_3(-m-1), \\ H_4 &= H_4(m) = Q \left\{ \left[(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2) \right]^{1/2} \left(2\lambda\mu \frac{\partial}{\partial\lambda} + (\lambda^2 + \mu^2) \frac{\partial}{\partial\mu} \right) + \right. \\ &\quad \left. (m+1)\mu \left[2\lambda^2 \left(\frac{1 - \mu^2}{\lambda^2 - 1} \right)^{1/2} - (\lambda^2 + \mu^2) \left(\frac{\lambda^2 - 1}{1 - \mu^2} \right)^{1/2} \right] \right\}, \\ h_4 &= H_4(-m-1), \\ Q &= \left[32Z\alpha^2/R^3(\lambda^2 - \mu^2)^2 \left[(4 - \alpha^2\epsilon)(\lambda^2 - \mu^2) + (8Z\alpha^2\lambda/R) \right] \right]^{-1}. \end{aligned}$$

Численные оценки соответствующих РП выполнялись с использованием эффективного численного алгоритма Luke и др. [3].

Результаты расчета и выводы. Приведем результаты расчета энергетических параметров для молекулы AgH . Расчет выполнен на основе развитого выше нового метода ТВ Релея-Шредингера с учетом РП в приближении Брейта-Паули и эффективным учетом

корреляционных эффектов как эффектов высших порядков ТВ. В табл.1. представлены результаты расчета D_e , R_e для молекулы AgH , полученные в нашей работе (колонка F), а также для сравнения на основе других методов [1,2,5]: нерелятивистский метод Хартри-Фока (ХФ) с гауссовым и слэтеровскими базисами (колонки B1, B2), методом ХФ с учетом РП по ТВ в приближении Кована- Гриффина (С), методом Дирака-Фока (ДФ) (колонка D); (А)-эксперимент. Анализ данных показывает, что не учет корреляционных поправок и применение недостаточно оптимизированных базисов орбиталей, естественно, не может обеспечить минимально приемлемое согласие расчетных и экспериментальных данных (колонки B1,B2,C,D).

Таблица 1- Значения спектроскопических параметров молекулы AgH

Параметры	A	B1	B2	C	D	F
D_e , эВ	2,28	0,98	1,23	1,07	1,31	2,21
R_e , Å	1,62	1,76	1,77	1,69	1,70	1,65

В отличие от этих методов, в нашем подходе эффекты корреляции учтены достаточно точно в рамках ТВ [11-13], что и обеспечило значительно лучшее согласие теории с экспериментом. С другой стороны, важнейшей целью расчета была оценка вкладов в энергию РП. В этом аспекте данные [5] (колонки С и D) представляют значительный интерес. В табл. 2 представлены значения вкладов в энергию РП: поправки Дарвина (ΔE_1), РМС (ΔE_2) и суммарной (ΔE) при различных R , рассчитанные в данной работе и работе Мартина [5].

Таблица 2 - Зависимость вклада РП в энергию (в атомн. ед.) от меж ядерного расстояния (в Бора рад. а_B) для AgH : ΔE_1 - РП Дарвина; ΔE_2 -РМС; ΔE - суммарная РП;

R	[5]			Наст. работа		
	ΔE_1	$-\Delta E_2$	$-\Delta E$	ΔE_1	$-\Delta E_2$	$-\Delta E$
2,9	270,5475	378,9940	108,4465	270,5497	378,9973	108,4476
3,1	270,5437	378,9879	108,4442	270,5463	378,9911	108,4448
3,3	270,5408	378,9817	108,4409	270,5431	378,9848	108,4417
3,5	270,5379	378,9771	108,4392	270,5404	378,9802	108,4398

Оба расчета дают физически разумные результаты: поправка Дарвина положительна, поправка за счет РМС- отрицательна. Поскольку базис орбиталей, генерируемый в нулевом приближении ТВ [11-13], является более оптимальным, чем базис гауссовых функций [5], наши результаты представляются более точными.

Благодарность. Авторы глубоко признательны проф. Глушкову А.В. за постановку задачи и ценные критические замечания.

Список литературы

1. *Botham C., Martensson A.M., Sanders P.G.* Relativistic effects in atoms and molecules.- Vancouver: Elseiver, 2005.- 545p.
2. *Glushkov A.V.* Energy Approach to Resonance states of compound super-heavy nucleus and EPPP in heavy nucleus collisions// Low Energy Antiproton Phys., AIP Serie.-2005.- Vol.796.-P.206-224.
3. *Luke S.K., Hunter G., McEachran R.P., Cohen M.* Relativistic theory of H_2^+ // Journ. of Chem. Phys.-1969.-Vol.50.-P.1644-1654.

4. Pavlik P.I., Blinder S.M. Relativistic effects in chemical bonding: The H^+_2 molecule// Journ. of Chem. Phys.-1967.-Vol.44.-P.2749-2751.
5. Martin R.L. All electron relativistic calculation of AgH. An investigation of the Cowan-Griffin operator in a molecular species// Journ. of Phys. Chem.-1983.-Vol.87.-P.2749-2751.
6. Aerts P.J.C., Nieuwpoort W.C. On the use of gaussian basis sets to solve the Hartree-Fock-Dirac equation. I. Application to one electron atomic systems// Chem. Phys. Lett.-1985.-Vol.113, N2.-P.165-172.
7. Dietz K., Heß B.A. Single particle orbitals for configuration interaction derived from quantum electrodynamics// Phys.Scripta.-1989.-Vol.39.-P.682-688.
8. Qiney H., Glushkov A., Wilson S. The Dirac equation in the algebraic approximation. A comparison of the molecular finite difference and finite basis set calculations using the distributed Gaussian basis sets // Proc.5th Europ. Workshop on Quantum Systems.-Uppsala (Sweden).-2000.-P.71.
9. Глушков А.В. Универсальный квазичастичный энергетический функционал в теории функционала плотности для релятивистского атома// Опт.Спектр.-1989.-Т.66.-С.31-38.
10. Глушков А.В. Релятивистская многоконфигурационная "time dependent" теория самосогласованного поля для молекул// Известия вузов. Сер. Физика.-1991.-Т.34, №10.-С.29-34.
11. Глушков А.В. Новый метод расчета спектра и самосогласованного поля отрицательных ионов// Изв. вуз. Физика.-1990.-N9.-С.41-46.
12. Glushkov A.V., Negative ions of inert gases.-JETP Lett. -1992.-Vol.55,N2.-P.97-100.
13. Глушков А.В., Новый метод расчета спектра, энергии связи отрицательных молекулярных ионов//Опт.Спектр.-1992.-Т.72.,N1.-С.55-61.
14. Глушков А.В., Малиновский А.В., Витавецкая Л.А. и др. Расчет димеров щелочных элементов на основе модельной теории возмущений// Журн. Структур. Химии.- 1998.- Т.39, N2.- С.222-230.
15. Vitavetskaya L.A. Quantization of the Dirac and Klein-Gordon equation states in a case of a singular potential// Proc. of the International Conference "Geometry in Odessa-2006", Odessa, Ukraine.-2006.-P.133.
16. Dubrovskaya Yu.V. Quantization of states of the Dirac equation for electroweak interaction and beta-electron energy eigen values spectra//Proc. of the International Conference "Geometry in Odessa-2006", Odessa, Ukraine.-2006.-P.71.

Релятивістський розрахунок енергетичних параметрів двоатомних молекул на основі теорії збурень з врахування кореляційних ефектів.

Вітавецька Л.А., Дубровська Ю.В., Поліщук В.М.

Запропонований новий підхід до розрахунку релятивістських поправок до енергетичних параметрів двоатомних молекул, який базується на ab initio теорії збурень з модельним нульовим наближенням та ефективним врахуванням кореляцій як ефектів вищих порядків.

Ключові слова: теорії збурень, релятивістські поправки, двоатомні системи.

Relativistic calculation of energy parameters of diatomics on the basis of perturbation theory with account of correlation effects. L.Vitavetskaya, Yu.Dubrovskaya, V.Polischuk

New approach to calculation of relativistic corrections to energy parameters of diatomics is proposed and based on the ab initio perturbation theory with model zeroth approximation and effective account of the correlation effects as the high orders ones.

Keywords: perturbation theory, relativistic corrections, diatomics.