

**Л.А.Витавецкая, к.ф.-м.н., О.Ю.Хецелиус, к.ф.-м.н., А.В.Лобода, к.ф.-м.н.,
Ю.Г.Чернякова, к.ф.-м.н., Ю.В.Дубровская, асс.**

Одесский государственный экологический университет

РЕЛЯТИВИСТСКИЙ РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДВУХАТОМНЫХ ДИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФОРМАЛЬНО ТОЧНОЙ КВАЗИЧАСТИЧНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

*Новый метод расчета релятивистских поправок к энергетическим параметрам двухатомных молекул, базирующийся на *ab initio* теории возмущений А.В. Глушкова с модельным нулевым приближением и эффективным учетом корреляций как эффектов высших порядков, применен к расчету характеристик двухатомных щелочных димеров.*

Ключевые слова: теория возмущений, релятивистские поправки, щелочные димеры

Введение. К числу крайне актуальных и сложных задач современной квантовой теории молекулярных систем по-прежнему относится задача развития новых, последовательных, высокоточных методов расчета характеристик тяжелых и сверхтяжелых молекул, а также квазимолекул (как ван-дер-ваальсовых, так и образуемых при столкновении тяжелых ядер, атомов и ионов), с корректным учетом корреляционных и релятивистских поправок [1-22]. Хотя к настоящему времени в теории развит целый ряд в известной мере эффективных методов расчета молекул, в частности, классический метод Хартри-Фока-Рутаана, теория возмущений (ТВ) Мёллера-Плессета, достаточно простой в вычислительном отношении метод функционала плотности и т.д., тем не менее при изучении сложных систем возникает целый ряд принципиальных трудностей, обусловленных неучетом в искомым подходах таких важнейших корреляционных эффектов как давление континуума, энергетическая зависимость массового оператора электронов, несоблюдение принципа калибровочной инвариантности и т.д. [1,2]. Кроме того, полнота и корректность учета релятивистских эффектов в соответствующих релятивистских версиях указанных методов далека от совершенства. В известном смысле существенные вычислительные трудности, возникающие в релятивистских молекулярных расчетах, обусловили фактически драматическую ситуацию в современной теории молекулярных систем [1-9]. Именно это обстоятельство поясняет тот факт, что для большинства важных с практической точки зрения молекулярных систем в настоящее время отсутствуют надежные количественные данные о спектроскопических характеристиках, а также информация о роли корреляционных и релятивистских эффектов. Первые, весьма эффективные модели учета релятивистских поправок к энергии молекулы рассматривались еще в работах [3-5] применительно к молекулярному иону водорода и молекуле водорода. Расчеты проводились на основе вариационных методов и численного решения уравнения Шредингера с учетом релятивизма в первом порядке теории возмущений

(ТВ). Основное направление исследований было связано фактически с обобщением хорошо известного в атомных расчетах метода самосогласованного поля типа метода Дирака-Фока [1,2]. Однако, как подчеркивалось в большинстве публикаций (см., например, детальные обзоры в [1,2]), в этом направлении остаются трудности, связанные с учетом релятивистских (например, учет радиационных эффектов до сих пор не выполнен) и корреляционных поправок, выбором оптимальных калибровочно-инвариантных базисов орбиталей и т.д. Можно констатировать, что проблема развития новых, эффективных методов релятивистского расчета молекулярных, в том числе и двухатомных, систем, содержащих тяжелые элементы, относится к числу наиболее актуальных, далеких от своего решения задач современной релятивистской теории молекул. В данной работе новый релятивистский подход к расчету энергетических параметров тяжелых двухатомных систем, базирующийся на квазичастичной ТВ Глушкова [10-17] с “ab initio” потенциалом нулевого приближения, корректным учетом корреляционных эффектов как эффектов высших порядков ТВ и с учетом релятивистских поправок в приближении Брейта-Паули, применен к расчету энергетических параметров щелочных димеров.

Новый подход к расчету тяжелых двухатомных систем с учетом корреляционных и релятивистских поправок. Изложим далее только ключевые аспекты метода квазичастичной ТВ Глушкова эффективным потенциалом нулевого приближения, следуя оригинальным работам [9-20]. Для определенности в качестве примера рассмотрим так называемые двухквазичастичные системы, т.е. системы, состоящие из двухцентрового остова и двух внешних квазичастиц (валентных электронов). Согласно [10-12], основное состояние системы – это состояние с двумя квазичастицами над остовом и в представлении вторичного квантования представимо в виде

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

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

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

где ε_i - одноквазичастичные энергии, а

$$F_{ij} = - \sum_{\sigma=a,b} \int d^3r \varphi_i(r) V_M(r_i\sigma) \varphi_j(r),$$

$$F_{ijkl} = \iint r_1^3 dr_2^3 \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2) r_{12}^{-1} \varphi_k(r_2) \varphi_l(r_1). \quad (3)$$

Здесь $V_M(r_{i\sigma})$ - одночастичный модельный потенциал, 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. Более последовательным является их определение на основе эффективной, калибровочно-инвариантной процедуры Глушкова-Иванова [22] (эта схема использована нами в расчете). Корректный молекулярный модельный потенциал представляется в виде суммы

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

В качестве базиса функций нулевого приближения использовались собственные функции известной задачи двух центров квантовой механики с потенциалом V_M . Расчет двух центровой системы распадается таким образом на два этапа [12]: 1) построение гамильтониана нулевого приближения с соответствующей калибровкой потенциала; определение базиса орбиталей нулевого приближения; 2). расчет обменно-корреляционных эффектов как эффектов порядков ТВ с использованием эффективных корреляционных потенциалов. В нулевом приближении ТВ двуцентровое 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.[9,12,21])

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

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

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

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

где δ, i, j - индексы суммирования соответственно по ядрам, электронам.

В [10-12] 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 концевых линий (см. рис.1.).

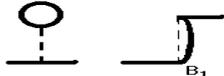
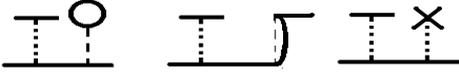
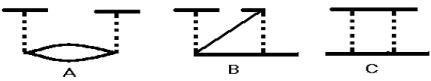
	Первый порядок ТВ	Второй порядок ТВ
		
Одно-частичные		
Двух-частичные		
		<p>↑ - диаграммы с ХФ вставками ↓ - поляр. и лестничная диаграммы</p> 

Рисунок 1 - Основные диаграммы ТВ: диаграмма V_M (вертекс-X), почти полностью компенсируется диаграммами с хартри-фоковскими вставками во всех порядках ТВ; А и В – прямая и обменная поляризонные, С- лестничная диаграммы [9,12].

Соответственно этой классификации, матричный элемент M секулярного оператора имеет вид [9,12]

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

где i -полное число квазичастицы,

$M^{(0)}$ - вклад вакуумных диаграмм (без концевых линий);

$M^{(1)}$ - вклад 1-квазичастичных диаграмм (одна пара концевых линий);

$M^{(2)}$ - вклад 2-квазичастичных диаграмм (две пары концевых линий) и т.д.

Вклад $M^{(1)}$ равен сумме одноквазичастичных состояний ε_i . В первом порядке ТВ следует рассчитывать только вклад 2-квазичастичных диаграмм первого порядка, учитывающих кулоновское взаимодействие квазичастиц. Искомая поправка равна энергии взаимодействия квазичастиц $\Delta E^{(1)}$ и выражается через матричные элементы

обычного типа на волновых функциях нулевого приближения. Для оператора r_{12}^{-1} здесь, как обычно, используется разложение Неймана по присоединенным полиномам Лежандра 1 и 2 рода и сферическим гармоникам [11]. 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 [11-13,21] и заключается в добавлении к оператору кулоновского взаимодействия поляризационного оператора [13,21]. Учет эффекта экранирования можно произвести, добавляя 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: $\langle \sum_j \theta / r_{ij} | \rangle = \langle r_{12}^{-1} | \rangle$ (θ -параметр).

Учет релятивистских поправок проводился на основе методики, изложенной в [8-11,22] (см. также [21]). Основная идея сводится к следующему. Стартуя с базиса нерелятивистских сфероидальных орбиталей (7) нулевого приближения, далее можно рассчитать основные релятивистские поправки (поправка на зависимость массы от скорости, поправка Дарвина; спин-орбитальный вклад и т.д.) по ТВ в первом порядке. Гамильтониан задачи представляет сумму нерелятивистского оператора (2-3) нулевого 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 вкладу за счет релятивистской зависимости массы от скорости (H_1), поправке Дарвина (H_2), спин-орбитальной поправке $\begin{bmatrix} H_3 & H_4 \\ h_3 & h_4 \end{bmatrix}$ [9,10,22]. Приближение Кована-Гриффина [3] учитывает поправки H_1 и H_2 . Для учета релятивистских вкладов с точностью до α^2 (α - постоянная тонкой структуры) достаточно ограничиться первым порядком ТВ. Поправка первого порядка записывается в простой форме: $\Delta \epsilon_j^{(1)} = H_{jj}$. Соответствующие релятивистские

слагаемые гамильтониана имеют вид, детально изложенный в [8-11,22] (см. также [21]).

Результаты расчета и выводы. Приведем результаты расчета энергетических параметров для ряда щелочных димеров. Расчет выполнен на основе изложенного выше нового метода ТВ с учетом релятивистских поправок в приближении Брейта-Паули и эффективным учетом корреляционных эффектов как эффектов высших порядков ТВ. В табл.1. представлены результаты расчета D_e для молекул ряда щелочных димеров, в частности, рубидия, полученные в нашей работе (колонка m), а также для сравнения на основе других методов [1,2,5, 9]: a - экспериментальные данные; b - гауссов ПП и модельные волновые функции; c - потенциал Геллмана и гауссовы модельные волновые функции; d - потенциал Геллмана и гайтлер-лондоновский анзац со слэтеровскими орбиталями; e - ХФ потенциал+точный ПП Филлипса-Клейнмана и гайтлер-лондоновский анзац со слэтеровскими орбиталями; учтена поляризация остова в форме эффективного потенциала; f - модельный ПП и 13-конфигурационная волновая функция; g - модельный ПП и приближение конфигурационного взаимодействия с использованием приближенных натуральных орбиталей; h - квазичастичная ТВ Глушкова; k - полуэмпирическая ТВ (подгонкой D_e под эксперимент); l- теория функционала плотности.

Таблица 1 -Энергии диссоциации (эВ) некоторых щелочных димеров АВ (А,В=Li, Na, Rb), рассчитанные в настоящей работе методом ТВ, а также в рамках других приближений, и имеющиеся экспериментальные данные

AB	A	b	c	d	e	f	g	h	k	l	m
RbLi								0,66			0,67
Na	0,74	1,33	0,25	0,23	0,23	0,71	0,59	0,73	0,71	0,75	0,74
RbNa	0,58	0,98	0,18					0,57			0,58
Rb	0,49	0,79	0,02					0,48			0,49

Примечание: a - экспериментальные данные; b - гауссов ПП и модельные волновые функции; c - потенциал Геллмана и гауссовы модельные волновые функции; d - потенциал Геллмана и гайтлер-лондоновский анзац со слэтеровскими орбиталями; e - ХФ потенциал+точный ПП Филлипса-Клейнмана и гайтлер-лондоновский анзац со слэтеровскими орбиталями; учтена поляризация остова в форме эффективного потенциала; f - модельный ПП и 13-конфигурационная волновая функция; g - модельный ПП и приближение конфигурационного взаимодействия с использованием приближенных натуральных орбиталей; h - квазичастичная ТВ Глушкова; k - полуэмпирическая ТВ (подгонкой D_e под эксперимент); l- теория функционала плотности; m - настоящая работа.

Анализ данных показывает, что неучет корреляционных поправок и применение недостаточно оптимизированных базисов орбиталей, естественно, не может обеспечить

минимально приемлемое согласие расчетных и экспериментальных данных. В отличие от этих методов, в изложенном подходе эффекты корреляции учтены достаточно точно в рамках ТВ, что и обеспечило значительно лучшее согласие с экспериментом (как и в колонках f, h, k, l). Кроме того, корректный учет релятивистских поправок позволяет еще более улучшить согласие теории с экспериментом.

Авторы выражают глубокую благодарность своему учителю, проф. Глушкову А.В. за полезные советы, помощь и критические замечания.

Список литературы

1. *Botham C., Martensson A.M., Sanders P.G.* Relativistic effects in atoms and molecules.-Vancouver: Elsevier,2005.- 545p.
2. *Photonic, Electronic and Atomic Collisions.*-Singapore: World Scientific.-1997.-P.621-630.
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.* Dirac equation in algebraic approximation. A comparison of 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.*, Релятивистские и корреляционные эффекты в спектрах атомных систем Одесса, ТЕС. 2006.-400С.
10. *Глушков А.В.*, Универсальный квазичастичный энергетический функционал в теории функционала плотности для релятивистского атома// Опт.Спектр.-1989.-Т.66.-С.31-38.
11. *Глушков А.В.*, Релятивистская многоконфигурационная "time dependent" теория самосогласованного поля для молекул// Известия вузов. Сер. Физика.-1991.-Т.34,№10.-С.29-34.
12. *Глушков А.В.*, Теория возмущений с модельным нулевым приближением для молекул//Журн.Физ.химии.-1991.-Т.65,№11.-С.2970-2976.
13. *Глушков А.В.* Новый метод расчета спектра и самосогласованного поля отрицательных ионов// Изв. вуз. Физика.-1990.-№9.-С.41-46.
14. *Glushkov A.V.*, Negative ions of inert gases.-JETP Lett. -1992.-Vol.55,N2.-P.97-100.
15. *Глушков А.В.*, Новый метод расчета спектра, энергии связи отрицательных молекулярных ионов//Опт.Спектр.-1992.-Т.72,№1.-С.55-61.
16. *Глушков А.В.* Расчет параметров потенциала взаимодействия возбужденных атомов щелочных элементов с атомами ртути. Взаимодействие Cs^*, Fr^*, Hg //Опт.Спектр.-1994.-Т.77,№1.-С.5-10.
17. *Glushkov A.V.*, Energy Approach to Resonance states of compound super-heavy nucleus and EPPP in heavy nuclei collisions//Low Energy Antiproton Physics.-2005.-Vol.796.-P.206-210.
18. *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.
19. *Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Loboda A.V., Shpinareva I.M., Prepelitsa G.P.*, Consistent quantum approach to new laser-electron-nuclear effects in diatomic molecules // J.Phys.CS.-2006.-Vol.35.-P.420-424.

20. *Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Shpinareva I.M., Kozlovskaya V.P., Gura V.I.*, Quantum stochastic modeling energy transfer and effect of rotational and v-t relaxation on multi-photon excitation and dissociation for CF_3Br molecules// *Int. Journ.Quant.Chem.*-2005.-Vol.104, N4 .-P. 512-516
21. *Вітавецька Л.А., Дубровська Ю.В., Полищук В.Н.*, Релятивістський розрахунок енергетических параметрів двухатомних молекул на основі ТВ с учетом корреляционных эффектов// *Вестник Одесск.гос.эколог.ун-та.*-2006.-№3.-С.351-355.
22. *Glushkov A.V., Ivanov L.N.*, Radiation decay of atomic states: atomic residue and gauge noninvariant contributions//*Phys.Lett.A.*-1992.-V.170,N3.-P.33-37.

Релятивістський розрахунок енергетических параметрів двоатомних дімерів на основі формально точної квазічастинкової теорії збурень.

Вітавецька Л.А., Хецеліус О.Ю., Лобода А.В., Чернякова Ю.Г., Дубровська Ю.В.

Новий підхід до розрахунку релятивістських поправок до енергетических параметрів двоатомних молекул, який базується на ab initio теорії збурень О.В. Глушкова з модельним нульовим наближенням та ефективним врахуванням кореляцій як ефектів вищих порядків, застосовано до розрахунку параметрів лужних дімерів.

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

Relativistic calculation of energy parameters of diatomic dimers on the basis of the formally exact quasiparticle perturbation theory.

Vitavetskaya L.A., Khetselius O.Yu., Loboda A.V., Chernyakova Yu.G., Dubrovskaya Yu.V.

New approach to calculation of relativistic corrections to energy parameters of diatomics, based on the A.Glushkov ab initio perturbation theory with model zeroth approximation and effective account of the correlation effects, is applied to calculation of the parameters for alkali dimers.

Keywords: perturbation theory, relativistic corrections, diatomic dimers