

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО МЕТОДА НАЛОЖЕНИЯ КОНФИГУРАЦИЙ И МНОГОЧАСТИЧНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА АТОМОВ С ДВУМЯ ВАЛЕНТНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

*М. Г. Козлов, С. Г. Порсев\**

*Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова  
188350, Гатчина Ленинградской обл., Россия*

Поступила в редакцию 2 сентября 1996 г.

Новый прецизионный метод использован для расчета атомов с двумя валентными электронами. С помощью многочастичной теории возмущений по остаточному взаимодействию валентных электронов с остовом строится эффективный гамильтониан для валентных электронов. После этого используется метод наложения конфигураций для нахождения энергетических уровней атома. Применение метода к двухвалентным атомам кальция, стронция, бария и иттербия показало, что для потенциала ионизации получается точность не хуже 0.5%. Точность, достигнутая для нескольких нижних уровней энергетических спектров, существенно лучше, чем дает метод наложения конфигураций.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что методы атомной физики оказались весьма плодотворными при исследовании фундаментальных взаимодействий, в частности, при изучении дискретных симметрий [1–4]. Для ряда атомов при измерении несохранения четности была достигнута точность на уровне 1% [5–8]. Однако в расчетах, необходимых для интерпретации экспериментов, аналогичной точности удалось достигнуть лишь для цезия [9, 10] и франция [11]. Вследствие этого необходимость нового метода, позволяющего повысить точность атомных расчетов, представляется очевидной. Такой метод, явившийся объединением двух хорошо известных методов (метода наложения конфигураций и многочастичной теории возмущений), был предложен в [12].

Применение многочастичной теории возмущений к тяжелым атомам с несколькими валентными электронами не позволяет претендовать на высокую точность расчетов в связи с тем, что электростатическое взаимодействие между валентными электронами не может быть аккуратно учтено в рамках этого метода. Но это может быть сделано при использовании метода наложения конфигураций (или родственного ему многоконфигурационного метода Хартри–Фока), который неоднократно применялся для расчетов сложных атомов [13–20]. В свою очередь, точность метода наложения конфигураций также лимитируется невозможностью полностью учесть корреляции между остовными и валентными электронами. Таким образом, эти методы могут хорошо дополнить друг друга, что и послужило причиной для их объединения.

\* E-mail: kozlov@lnpi.spb.su; porsev@thd.pnpi.spb.ru

## 2. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Обсуждаемый метод был предложен в работах [12], где дано его детальное описание. Поэтому здесь мы ограничимся кратким изложением основных положений. Полное гильбертово пространство, в котором задано многочастичное уравнение Дирака

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

разбивается на две части и вводятся соответствующие операторы проектирования  $P$  и  $Q$ , удовлетворяющие условию  $P+Q=1$ . В  $P, Q$ -формализме гамильтониан  $H$  и волновую функцию  $\Psi$  можно записать так:

$$H = PHP + PHQ + QHP + QHQ, \quad (2)$$

$$\Psi = P\Psi + Q\Psi \equiv \Phi + \chi. \quad (3)$$

Оператор  $P$  определен как проектор на такие состояния атома, для которых  $N_c$  электронов всегда находятся в остоле (т.е. в остоле нет ни одной дырки, все  $N_c$  состояний заполнены электронами). Оператор  $Q$  проектирует на ортогональное дополнение к подпространству  $P$  (т.е. на такие состояния атома, где есть хотя бы одна дырка в остоле).

На стадии наложения конфигураций решается задача

$$(PHP)\Phi = E^{CI}\Phi. \quad (4)$$

Решение этого уравнения не является решением уравнения (1), поскольку здесь не учитывается  $Q$ -подпространство. Его учет, как показано в [12], приводит к следующим уравнениям:

$$(PHP + \Sigma(E))\Phi = E\Phi, \quad (5)$$

$$\Sigma(E) = (PHQ) \frac{1}{E - QHQ} (QHP). \quad (6)$$

Условие нормировки  $\langle \Psi_i | \Psi_k \rangle = \delta_{ik}$  может быть переписано в терминах функций  $\Phi_i$  в виде

$$\langle \Phi_i | 1 + (PHQ) \frac{1}{E_i - QHQ} \frac{1}{E_k - QHQ} (QHP) | \Phi_k \rangle = \delta_{ik}. \quad (7)$$

Если мы ограничиваемся рассмотрением нескольких низколежащих уровней, то есть полагаем, что  $\Delta \equiv (E_i - E_k)/2$  много меньше, чем  $E_{av} = (E_i + E_k)/2$ , то легко увидеть, что второй член в (7) можно представить в виде ряда:

$$(PHQ) \frac{1}{E_i - QHQ} \frac{1}{E_k - QHQ} (QHP) = \left( -\frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} - \frac{\Delta^2}{6} \frac{\partial^3 \Sigma(E)}{\partial E^3} - \dots \right) \Big|_{E=E_{av}}. \quad (8)$$

Уже первый член разложения (8) оказывается много меньше единицы. Поэтому при вычислении низколежащих уровней энергии второй член в формуле (7) можно просто опустить, записав условие нормировки в обычном виде:

$$\langle \Phi_i | \Phi_k \rangle = \delta_{ik}. \quad (9)$$

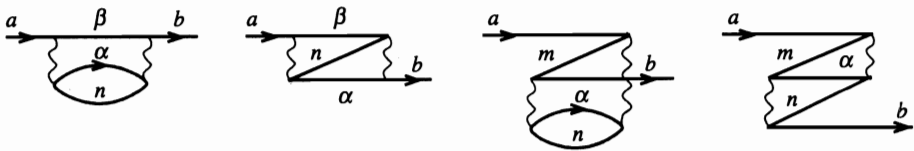


Рис. 1. Собственно-энергетические диаграммы для валентных электронов

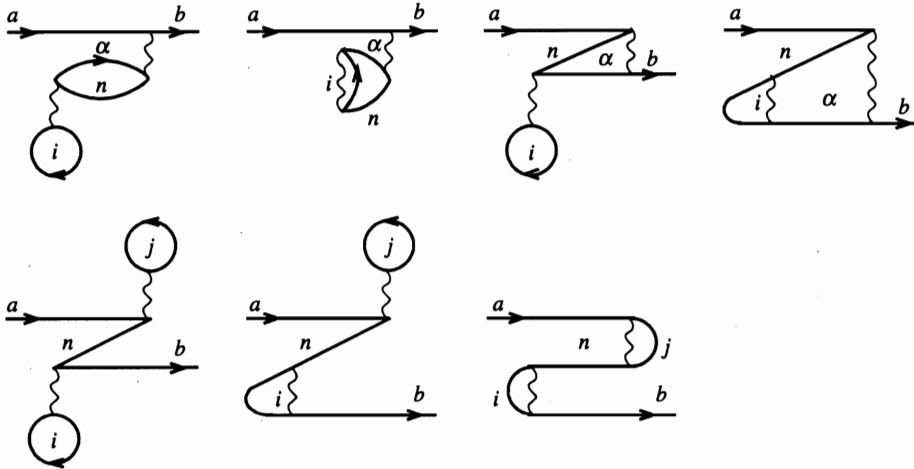


Рис. 2. Вычитательные диаграммы для собственной энергии

Как показано в [12], оператор  $\Sigma(E)$  при надлежащем выборе орбиталей остова может быть преобразован к виду

$$\Sigma(E) = P(V - V^{N_{PT}})Q \frac{1}{E - QHQ} Q(V - V^{N_{PT}})P, \tag{10}$$

где  $V$  — двухэлектронное электростатическое взаимодействие, а  $V^{N_{PT}}$  — взаимодействие с хартри-фоковским полем  $N_{PT}$  электронов. Величина  $N_{PT}$  должна удовлетворять условию  $N_c \leq N_{PT} \leq N$ . В указанном приближении при вычислении энергетических знаменателей в (10)  $E$  заменяется на  $E_{av}$ .

Оператор  $\Sigma$  вычисляется с помощью стандартной диаграммной техники. В низшем порядке соответствующие диаграммы могут иметь одну, две или три внешних линии [12]. Диаграммы первого типа описывают поправки к одноэлектронной части  $PHP$  (рис. 1, 2). Диаграммы второго типа дают поправку на экранирование остовом взаимодействия между валентными электронами (рис. 3, 4). Диаграммы, соответствующие трехчастичным взаимодействиям, для атомов с двумя валентными электронами, понятно, отсутствуют.

Отметим, что диаграммы на рис. 2 и 4 учитывают тот факт, что хартри-фоковское поле включает вклады от  $N_{PT} - N_c$  валентных электронов. Для случая  $N_{PT} = N_c$  они, очевидно, исчезают. Поскольку потенциал  $V^{N_{PT}}$  входит в уравнение (10) со знаком минус, эти диаграммы называют вычитательными.

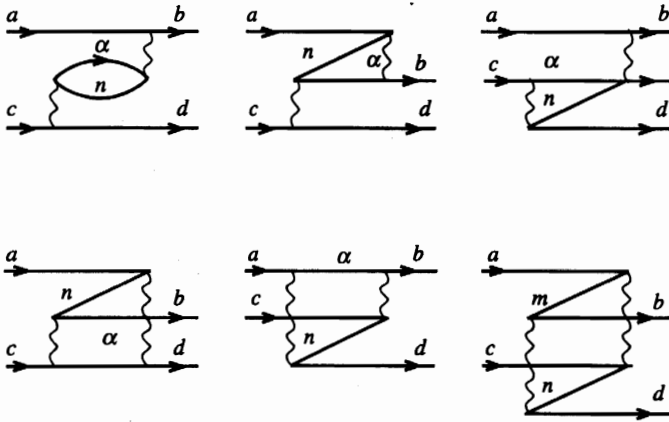


Рис. 3. Экранировочные диаграммы

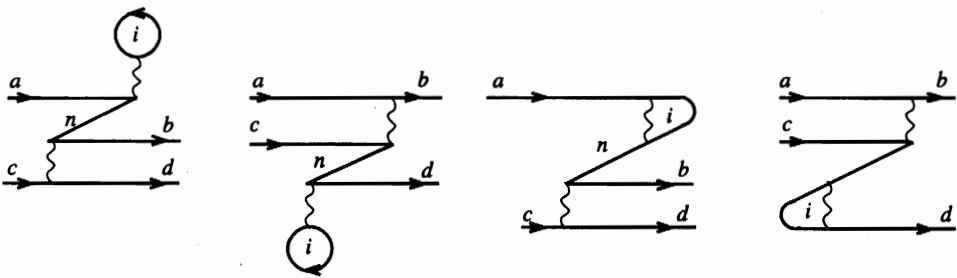


Рис. 4. Вычитательные диаграммы для экранирования

### 3. ПРОЦЕДУРА РАСЧЕТОВ

Процедуру проведения расчетов можно разделить на три части. На первой стадии строится базисный набор одноэлектронных волновых функций (орбиталей). Одноэлектронные волновые функции основного состояния атома и соответствующие им одноэлектронные энергии находятся методом Хартри–Фока–Дирака. Мы пользуемся программой, созданной Братцевым, Дейнекой и Тупицыным [21] и впоследствии модифицированной Тупицыным (в частности, был учтен конечный размер ядра, что является важным при рассмотрении тяжелых атомов). Помимо хартри-фовских мы строим и виртуальные орбитали. Каждую из них можно брать в виде произведения одной из существующих орбиталей той же симметрии на степень  $r$  с последующей ортогонализацией вновь построенной орбитали ко всем предыдущим. Подобный метод построения базисных функций был предложен Богдановичем [22, 23] и уже использовался нами для расчетов иттербия [14] и висмута [15].

На второй стадии необходимо вычислить матричные элементы оператора  $\Sigma$ . Для расчета собственно-энергетических и экранировочных диаграмм по теории возмущений мы используем полученный набор базисных орбиталей. Поскольку на данном этапе мы

рассматриваем возбуждение электронов с внутренних оболочек (которые могут лежать достаточно глубоко), необходимо в качестве возбужденных учитывать большое количество состояний непрерывного спектра. Необходимость учета большого количества диаграмм для большого количества возбужденных состояний делает эту часть вычислений наиболее временнзатратной.

Наконец, последним шагом является решение уравнения (5). Это может быть сделано с помощью хорошо известного метода наложения конфигураций. При проведении вычислений мы использовали программу, написанную Коточиговой и Тупицыным [24] и существенно модифицированную нами.

#### 4. РАСЧЕТ Ca, Sr, Ba И Yb

Для проверки метода наложения конфигураций в сочетании с многочастичной теорией возмущений были выбраны атомы Ca, Sr, Ba и Yb. Общим для них является то, что все они имеют два  $s$ -электрона на последней оболочке. В связи с этим разумно принять, что  $s$ -электроны находятся в валентной области, а остальные электроны образуют остов.

Как уже отмечалось, первым шагом в расчете энергетических спектров является получение одноэлектронных функций методом Хартри–Фока–Дирака. На этом этапе проводилась процедура самосогласования для всех электронов в атоме, включая электроны последней оболочки. Далее полученные таким путем орбитали замораживались, один электрон с последней  $ns$ -оболочки перемещался на  $(n-1)d$ -оболочку, и решалось уравнение Хартри–Фока–Дирака для этой оболочки (для Ca и Sr  $n = 4$  и 5, а для Ba и Yb  $n = 6$ ). Аналогичным образом была добавлена  $np$ -оболочка. В результате этой процедуры были построены хартри–фовские орбитали для всех электронных состояний основной конфигурации атомов, а также для  $np$  и  $(n-1)d$ -оболочек. Дальнейшее построение виртуальных орбиталей, которые вместе с хартри–фовскими образуют базисный набор, проводилось согласно изложенной в предыдущем разделе процедуре. Количество орбиталей, которые необходимо включить в базис, будет обсуждаться ниже.

Следующим этапом является вычисление матричных элементов оператора  $\Sigma$  по теории возмущений. В случае  $V^N$ -приближения, которое и было использовано для расчетов, необходимо учитывать все диаграммы рис. 1–4 (вычитательные диаграммы в этом случае не исчезают, так как  $N_{PT} \neq N_C$ ). В расчетах по теории возмущений количество возбужденных состояний, которое требуется учесть для достижения насыщения, достаточно велико. Критерием достижения насыщения является то, что матричные элементы оператора  $\Sigma$  практически перестают меняться с добавлением новых оболочек. Например, при расчете энергетического спектра Yb базис включал следующие виртуальные состояния:  $7s-19s$ ,  $6p-19p$ ,  $5d-18d$ ,  $5f-17f$ ,  $5g-16g$ . Для остальных атомов количество учитываемых орбиталей было примерно таким же. После того как виртуальные орбитали построены, на них диагонализуется оператор Хартри–Фока–Дирака. При этом большинство орбиталей каждой симметрии оказывается в сплошном спектре, а энергия последних орбиталей имеет порядок  $10^2$  атомных единиц.

Далее мы решаем уравнение (5) методом наложения конфигураций, используя считанные матричные элементы оператора  $\Sigma$ . На этой стадии учитывались конфигурации, связанные с возбуждением обоих валентных (но не остовных!) электронов на более высоколежащие уровни. Добавление конфигураций велось до тех пор, пока энер-

Таблица 1  
Энергии нескольких нижних уровней Ca ( $\text{см}^{-1}$ ).  
В скобках приведены мультиплетные расщепления

Конфигурация	Уровень	НК	НК + МТВ	Эксперимент [25]
$4s^2$	$^1S_0$	0	0	0
$4s4p$	$^3P_0^o$	13720	15230	15158
$4s4p$	$^3P_1^o$	13769 (49)	15284 (54)	15210 (52)
$4s4p$	$^3P_2^o$	13870 (101)	15394 (110)	15316 (106)
$4s3d$	$^3D_1$	23661	21489	20335
$4s3d$	$^3D_2$	23664 (3)	21505 (16)	20349 (14)
$4s3d$	$^3D_3$	23664 (0)	21530 (25)	20371 (22)
$4s3d$	$^1D_2$	23642	22984	21850
$4s4p$	$^1P_1^o$	23255	23555	23652

Таблица 2  
Энергии нескольких нижних уровней Sr ( $\text{см}^{-1}$ )

Конфигурация	Уровень	НК	НК + МТВ	Эксперимент [25]
$5s^2$	$^1S_0$	0	0	0
$5s5p$	$^3P_0^o$	12475	14242	14318
$5s5p$	$^3P_1^o$	12648 (173)	14428 (186)	14504 (186)
$5s5p$	$^3P_2^o$	13007 (359)	14821 (393)	14899 (395)
$5s4d$	$^3D_1$	19618	18877	18159
$5s4d$	$^3D_2$	19635 (17)	18936 (59)	18219 (50)
$5s4d$	$^3D_3$	19664 (29)	19033 (97)	18319 (100)
$5s5p$	$^1P_1^o$	20863	21444	21698

гия рассматриваемых уровней не переставала меняться. (Мы считали насыщение достигнутым при изменении энергии уровней не более чем на  $30\text{--}40 \text{ см}^{-1}$  при добавлении новых конфигураций.) Базисный набор орбиталей, требуемый для достижения насыщения в методе наложения конфигураций, значительно меньше, чем на стадии применения многочастичной теории возмущений. В нашем случае было достаточно учесть  $18\text{--}27$  виртуальных орбиталей. В качестве виртуальных добавлялись  $2\text{--}3$  вышележащих  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - и  $g$ -оболочки. Возбуждения на  $h$ -оболочку, как выяснилось, для данных атомов несущественны, и ими можно пренебречь.

Для сравнения мы также решали уравнение (4) вместо уравнения (5), что соответствует чистому наложению конфигураций. Результаты расчетов низколежащих уровней энергии как для метода чистого наложения конфигураций, так и для сочетания его с многочастичной теорией возмущений (НК + МТВ) для атомов Ca, Sr, Ba и Yb представлены в табл. 1–4.

Наряду с энергетическими спектрами можно вычислить и потенциалы ионизации данных атомов. Действительно, в случае двух валентных электронов их энергия  $E_0$  есть просто сумма первого и второго потенциалов ионизации. Поэтому для нахождения двух

Таблица 3  
Энергии нескольких нижних уровней Ва ( $\text{см}^{-1}$ )

Конфигурация	Уровень	НК	НК + МТВ	Эксперимент [25]
$6s^2$	$^1S_0$	0	0	0
$6s5d$	$^3D_1$	11019	9423	9034
$6s5d$	$^3D_2$	11104 (85)	9631 (208)	9216 (182)
$6s5d$	$^3D_3$	11281 (177)	10065 (434)	9597 (381)
$6s6p$	$^3P_0^o$	10253	12221	12266
$6s6p$	$^3P_1^o$	10597 (344)	12583 (362)	12637 (371)
$6s6p$	$^3P_2^o$	11370 (773)	13448 (865)	13515 (878)
$6s6p$	$^1P_1^o$	17157	17740	18060

Таблица 4  
Энергии нескольких нижних уровней Yb ( $\text{см}^{-1}$ )

Конфигурация	Уровень	НК	НК + МТВ	Эксперимент [25]
$6s^2$	$^1S_0$	0	0	0
$6s6p$	$^3P_0^o$	14357	17075	17288
$6s6p$	$^3P_1^o$	15022 (665)	17764 (689)	17992 (704)
$6s6p$	$^3P_2^o$	16527 (505)	19447 (683)	19710 (718)
$6s5d$	$^3D_1$	25216	25075	24489
$6s5d$	$^3D_2$	25238 (22)	25338 (263)	24751 (262)
$6s5d$	$^3D_3$	25299 (61)	25855 (517)	25270 (519)
$6s6p$	$^1P_1^o$	24221	25306	25068

первых потенциалов ионизации, достаточно дополнительно решить уравнение (5) для однократного положительного иона. Если использовать тот же базисный набор орбиталей, то необходимые для вычисления матричных элементов операторов  $H$  и  $\Sigma$  радиальные интегралы остаются теми же, что и для нейтрального атома. Это обстоятельство крайне важно, так как расчет радиальных интегралов для оператора  $\Sigma$  — самая дорогая в вычислительном смысле операция. Зная  $E_v$  для атома и иона, несложно получить потенциалы ионизации для каждого из них (см. табл. 5 и 6).

Анализируя результаты, полученные для потенциалов ионизации, видим, что объединенный метод дает точность на уровне 0.5%, что примерно на порядок лучше, чем было получено для чистого метода наложения конфигураций. Значительно лучше совпадает с экспериментальным и энергетический спектр нижних уровней для всех четырех атомов при использовании метода наложения конфигураций в сочетании с многочастичной теорией возмущений. Для нечетных уровней точность близка к той, что достигнута для потенциалов ионизации (т. е. в основном лучше 1%), для четных уровней (особенно  $D$ -уровней) точность несколько ниже, хотя по-прежнему гораздо лучше, чем для чистого метода наложения конфигураций. Особенно разительно меняется мультиплетное расщепление при учете корреляций по теории возмущений. Например, для Yb, как видно из табл. 4, метод наложения конфигураций дает расщепление  $D$ -триплета

Таблица 5  
Потенциалы ионизации  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Sr}^+$ ,  $\text{Ba}^+$ ,  $\text{Yb}^+$  ( $\text{см}^{-1}$ )

Ион	НК	НК + МТВ	Эксперимент
$\text{Ca}^+$	91887	95537	95748
$\text{Sr}^+$	84635	88747	88964
$\text{Ba}^+$	76011	80421	80687
$\text{Yb}^+$	90788	97254	98269

Таблица 6  
Потенциалы ионизации нейтральных атомов ( $\text{см}^{-1}$ )

Атом	НК	НК + МТВ	Эксперимент
Ca	47806	49142	49305
Sr	44057	45679	45926
Ba	39881	41800	42032
Yb	46759	50295	50444

примерно в 10 раз меньше экспериментального, тогда как объединенный метод воспроизводит это расщепление практически идеально. По-видимому, ухудшение точности для четных уровней по сравнению с нечетными связано с тем, что хартри-фоковские  $d$ -функции оказываются плохим приближением к правильным волновым функциям. (Отметим, что попытка использовать не хартри-фоковские, а виртуальные  $d$ -функции не улучшает положения.)

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчет атомов с двумя валентными электронами (Ca, Sr, Ba и Yb), выполненный в данной работе объединенным методом наложения конфигураций и многочастичной теории возмущений, подтверждает, что точность вычисления таких характеристик атома как потенциал ионизации и энергетический спектр оказывается существенно выше, чем в случае чистого метода наложения конфигураций. В частности, точность воспроизведения потенциала ионизации оказалась на уровне 0.5%.

В настоящее время ведется работа по использованию этого метода для расчета амплитуд переходов. Это позволит повысить точность вычисления примесных  $P$ -нечетных амплитуд, необходимых для интерпретации экспериментов по изучению несохранения четности и проверке стандартной модели.

Авторы благодарны Ю. Г. Рахлиной за помощь в проведении расчетов для иттербия. Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 95-02-03701-а).

## Литература

1. И. Б. Хриплович, *Несохранение четности в атомных явлениях*, Наука, Москва (1989).
2. А.-М. Mårtensson-Pendrill, *Methods in Computational Chemistry*, v. 5: *Atomic and Molecular Properties*, ed. by S. Wilson, Plenum Press, New-York (1992).
3. S. M. Barr, *Int. J. Mod. Phys. A* **8**, 209 (1993).



4. M. G. Kozlov and L. N. Labzowsky, *J. Phys. B* **28**, 1933 (1995).
5. S. L. Gilbert, M. C. Noecker, R. N. Watts, and C. E. Wieman, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2680 (1985); M. C. Noecker, B. P. Masterson, and C. E. Wieman, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 310 (1988).
6. D. M. Meekhof, P. Vetter, P. K. Majumder, S. K. Lamoreaux, and E. N. Fortson, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3442 (1993).
7. P. A. Vetter, D. M. Meekhof, P. K. Majumder, S. K. Lamoreaux, and E. N. Fortson, in *Proc. of the XIVth ICAP, Boulder, Colorado* (1994), 1D-3.
8. M. J. D. Macpherson, K. P. Zetie, R. B. Warrington, D. N. Stacey, and J. P. Hoare, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2784 (1991).
9. V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, and O. P. Sushkov, *Phys. Lett. A* **141**, 147 (1989).
10. S. A. Blundell, W. R. Johnson, and J. Sapirstein, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1411 (1990).
11. V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, and O. P. Sushkov, *Phys. Rev. A* **51**, 3454 (1995).
12. V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, and M. G. Kozlov, *Phys. Rev. A* **54**, 3948 (1996); V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, and M. G. Kozlov, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 844 (1996).
13. V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, and M. G. Kozlov, *Phys. Rev. A* **50**, 3812 (1994).
14. С. Г. Порсев, Ю. Г. Рахлина, М. Г. Козлов, *Письма в ЖЭТФ* **61**, 449 (1995).
15. M. G. Kozlov, S. G. Porsev, and V. V. Flambaum, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 689 (1996).
16. I. P. Grant and H. M. Quiney, *Adv. At. Mol. Phys.* **23**, 37 (1988).
17. P. Jonsson and C. Froese Fischer, *Phys. Rev. A* **50**, 3080 (1994).
18. A. Aboussaid, M. R. Godefroid, P. Jonsson, and C. Froese Fischer, *Phys. Rev. A* **51**, 2031 (1995).
19. C. Froese Fischer, J. E. Hansen, and H. W. van den Hart, *Phys. Rev. A* **51**, 1999 (1995).
20. J. E. Sienkiewicz, S. Fritzsche, and I. P. Grant, *J. Phys. B* **28**, L633 (1995).
21. В. Ф. Братцев, Г. Б. Дейнека, И. И. Тупицын, *Известия АН СССР, сер. физ.* **41**, 2655, (1977).
22. P. Bogdanovich and G. Žukauskas, *Sov. Phys. Coll.* **23**, 18 (1983).
23. P. Bogdanovich, G. Žukauskas, and S. Šadžiuvienė, *Sov. Phys. Coll.* **24**, 27 (1984).
24. S. A. Kotochigova and I. I. Tupitsin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20**, 4759 (1987).
25. C. E. Moore, *Circ. № 467 Natl. Bur. Stand. US*, (Washington, 1958).