

Техника расчета матричных элементов спектроскопических величин для сложных атомных конфигураций

А.С. Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, В.А. Явна

Ростовский государственный университет путей сообщения

Аннотация: В работе представлен обзор существующих расчетных схем и техника получения угловых частей матричных элементов операторов спектроскопических величин с обсуждением случаев сложных электронных конфигураций, содержащих неэквивалентные электроны. На примере конфигурации с четырьмя незаполненными электронными оболочками показана высокая результативность техники построения волновых функций произвольных электронных конфигураций, основанная на комбинации детерминантного подхода Слэтера и процедуры последовательного связывания орбитальных и спиновых моментов на основе коэффициентов Клебша-Гордана в приближении LS-связи.

Ключевые слова: детерминант Слейтера, коэффициент Клебши-Гордана, орбитальный угловой момент, спиновый момент, 3j-символ, генеалогический коэффициент, LS-связь.

Современная атомная спектроскопия изучает структуру и свойства практически любого атома периодической таблицы Менделеева, а также ионов любой степени ионизации и многоатомных систем, участвующих, в том числе, в процессах многофотонного поглощения и ионизации, упругого и неупругого рассеяния рентгеновского излучения, рентгеновской эмиссии [1-5]. В качестве базового теоретического метода интерпретации получаемых экспериментальных данных во многих приложениях квантовой химии, атомной спектроскопии и физики конденсированного состояния вещества выступает метод Хартри-Фока [6, 7]. Решение уравнений данного метода в случае электронных конфигураций с заполненными оболочками в настоящее время не представляет трудностей. Вместе с тем, определение угловых частей волновых функций сложных электронных конфигураций, по-прежнему, остается наиболее трудным этапом при решении задачи получения дырочных состояний с открытыми оболочками разного типа симметрии и точного учета электронных корреляций, осуществляемого в таких модификациях метода Хатри-Фока как метод наложения

конфигураций, многочастичная теория возмущений, метод связанных кластеров, метод Хиллероса, метод Монте-Карло [8-11].

Наиболее распространенные подходы к расчету угловых частей волновых функций электронных конфигураций основаны на применении тензорных операторов и базируются на классических работах Рака [12-15]. В данном случае предполагается получение не самих угловых частей волновых функций, а выражений для матричных элементов операторов физических величин. Методы расчета ряда матричных элементов [16-19] основаны на вычислительной схеме, предложенной Фано [20]. Методология данной схемы основана на том, что полная волновая функция атома построена из антисимметризованных волновых функций отдельных оболочек с последующей антисимметризацией всей функции через генеалогические коэффициенты [14]. Электронные оболочки связаны друг с другом через их угловые моменты в приближении LS- или jj-связи. В этом случае нахождение матричных элементов сводится к расчету матриц отщепления электронов и генеалогических коэффициентов. При таком подходе расчетная схема плохо поддается формализации и обобщению, особенно для содержащих неэквивалентные электроны конфигураций, а возникающие рекуррентные соотношения довольно трудоемким для проведения расчетов. Выполнен широкий спектр исследований для преодоления данной ситуации. В частности, в работе Юциса и Везбаратиса [21] были введены двухчастичные генеалогические коэффициенты для вычисления матричных элементов, тем не менее, это не позволило полностью избавиться от вышеперечисленные проблемы. Намного позже в работе [19] представил подход, позволивший рассчитать отдельные стандартные части матриц отщепления с генеалогическими коэффициентами. Для расчета матриц отщепления электронов разработаны программные коды [16-19, 22] однако

используемые расчетные схемы, по прежнему, остаются трудоемки при вычислениях для электронных конфигураций с открытыми оболочками.

В работе предложена техника расчета угловых частей матричных операторов физических величин направленная на минимизацию существующих вычислительных проблем. Техника базируется на комбинации подходов, включающих представлении волновой функции в виде набора слэтеровских детерминантов и использовании последовательного независимого связывания спиновых и орбитальных моменты для произвольной электронной конфигурации на основе коэффициентов Клебша-Гордана.

В основе предлагаемой техники расчета лежит представление многоэлектронной волновой функции $\Phi(q)$, где $q = (q_1, q_2, \dots, q_N)$ в виде линейной комбинации детерминантов Слейтера [23], в которой одноэлектронные ортонормированные состояния (спин-орбитали) соответствуют определенной электронной конфигурации $n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} \dots n_\delta l_\delta^{N_\delta}$ и $\sum_{i=1}^{\delta} N_i = N$, N_i – число электронов в i -ой оболочке, N – общее число электронов, δ – число оболочек:

$$\Phi(q) = \sum_k A_k \det\{\alpha_1^k \dots \alpha_N^k\}. \quad (1)$$

Для коэффициентов A_k разложения выполняются нормировочное условие

$$\sum_k |A_k|^2 = 1. \quad (2)$$

Спин-орбитали записывается в виде $\psi_x(q) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma)$, где $P_{nl}(r)$ – радиальная часть волновой функции, получаемое решением уравнений Хартри-Фока или его модификацией, $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ – угловая часть одноэлектронной волновой функции, $\chi_{m_s}(\sigma)$ – спиновая часть волновой

функции, n — главное квантовое число, l — азимутальное квантовое число, m_l — магнитное квантовое число, m_s — спиновое квантовое число.

Отбор состояний, входящих в (1) осуществляется по квантовым числам M_L and M_S . Операторы \hat{L}_z и \hat{S}_z коммутируют с гамильтонианом [24], однако здесь нет необходимости строить и диагонализировать соответствующие матрицы, как в случае операторов \hat{L}^2 и \hat{S}^2 . В случае наличия в конфигурации эквивалентных электронов, относящихся к одной электронной оболочке $n_k l_k^{N_k}$ необходима проверка выполнения принципа Паули. При наличии в отобранном состоянии эквивалентных электронов с одинаковыми квантовыми числами m_{l_i} и m_{s_i} данное состояние не может входить в разложение как физически не существующее.

Для расчета коэффициентов A_k осуществляется последовательное связывание орбитального и спинового момента электронов соответствующего состояния на основе коэффициентов Клебша-Гордана [25] независимо для каждого типа моментов с последующей нормировкой полученных коэффициентов в соответствии с условием (2).

Представление волновой функции электронной конфигурации в виде (1) позволяет достаточно эффективно алгоритмизировать процесс расчета матричных элементов операторов спектроскопических величин с использованием выражений впервые полученных Левдином [26].

Реализацию процедуры расчета можно провести на примере матричного элемента оператора электрического мультипольного перехода. Следуя работам [27] выражение для матричного элемента оператора электрического мультипольного перехода между двумя произвольными детерминантами можно представить в виде

$$\langle Det_a | \hat{Q} | Det_b \rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle \psi_{a_i} | Q^{(k)} | \psi_{b_j} \rangle D_{ab}(\psi_{a_i} \psi_{b_j}),$$

где $D_{ab}(\psi_{a_i} \psi_{b_j})$ – алгебраическое дополнение к интегралу перекрытия волновых функций $\langle \psi_{a_i} | \psi_{b_j} \rangle$ в детерминанте D_{ab} , т. е. это минор со своим знаком $(-1)^{i+j}$, полученный из детерминанта D_{ab} , вычеркиванием i – й строки и j –го столбца.

Вычислительная задача сводится к расчету матричного элемента $\langle \psi_{a_i} | Q^{(k)} | \psi_{b_j} \rangle$. Согласно теореме Вигнера-Экарта, данное выражение можно разделить на угловую и радиальную части [28], а именно

$$\langle nl m_l | Q_q^{(k)} | n' l' m_l' \rangle = \langle nl | r^k | n' l' \rangle (l | C^{(k)} | l') [l' k m_l' q | l m_l],$$

где $\langle nl | r^k | n' l' \rangle$ – радиальная часть мультипольного перехода, $(l | C^{(k)} | l')$ – матричный элемент сферической гармоник.

Рассмотрим пример расчета коэффициентов разложения волновой функции для сложной электронной конфигурации вида $n_1 s^1 n_2 s^2 ({}^1S) n_3 p^1 n_4 s^1 [{}^1P] {}^3F, M_L = 0, M_S = 0$. Для упрощения записи введем следующие обозначения: положительная проекции спинового момента на ось z будет обозначена как «+», отрицательная как «-»; проекции орбитального момента будут представлены только цифрами. Например, для двух эквивалентных d –электрона в состояниях с $m_{l_1} = 2, m_{s_1} = 1/2$ и $m_{l_1} = 1, m_{s_1} = -1/2$ и состояние волновой функции эквивалентных электронов записывается в виде $|2^+, 1^- \rangle$.

В соответствии с правилами для отбора состояний данная конфигурация имеет 4 состояния, а именно

$$|0^+, 0^-, 0^+, 0^-\rangle_{[1]}, |0^+, 0^-, 0^-, 0^+\rangle_{[2]}, |0^-, 0^+, 0^+, 0^-\rangle_{[3]}, |0^-, 0^+, 0^-, 0^+\rangle_{[4]}$$

Поскольку в каждой оболочке содержится по одному электрону, то коэффициенты разложения полностью определяются входе связывания моментов электронов без необходимости проведения расчетов коэффициентов волновых функций эквивалентах электронов. Связывание орбитальных и спиновых моментов проводится независимо и приводит к следующему выражению для волновой функции

$$\Psi(n_1 s^1 n_2 s^2 n_3 p^1 n_4 s^1 {}^3F) = \frac{1}{2} ([1] - [2] - [3] + [4])$$

Представленные результаты показывают эффективность разработанного алгоритма, как для волновых функций эквивалентных электронов, так и для сложных конфигураций. Результаты расчета согласуются с данными, полученными ранее в работах [23, 26, 29].

Работа выполнена при поддержке ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения» (Договор о предоставлении гранта ФГБОУ ВО «РГУПС» № 30/1 от 27.01.2017 года).

Литература

1. Tamasaku K., Shigemasa E., Inubushi Y., et al. X-ray two-photon absorption competing against single and sequential multiphoton processes// Nat. Photonics. 2014. V.8. pp. 313-316.
2. Surzhykov A., Yerokhin V.A., Stöhlker T., et al. Rayleigh X-ray scattering from many-electron atoms and ions // J. Phys. B. 2015. V 48. №144015. pp. 1-7.
3. Fukuzawa H., Son S.-K., Motomura K., et al. Deep inner-shell multiphoton ionization by intense X-ray free-electron laser pulses // Phys. Rev. Lett. 2013. V 110. №173005. pp. 1-4.

4. Смирнова Ю.О., Положенцев О.Е., Леонтьева Д.В., и др. Разработка нового комплексного метода определения параметров 3D наноразмерной атомной и электронной структуры материалов на основе методик XAFS, XRD и Raman // Инженерный вестник Дона, 2012, №4. – URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4p1y2012/1268.

5. Кременная М.А., Солдатов М.А., Чайников А.П., и др. Рентгеноспектральное исследование и компьютерное моделирование локальной атомной структуры центра связывания иона меди в бета амилоиде // Инженерный вестник Дона, 2013, №2. – URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1640.

6. Weigend F. Hartree-fock exchange fitting basis sets for H to Rn // J. Comput. Chem. 2008. V. 29. pp. 167-175.

7. Kleiman U., Lohmann B. Photoionization of closed-shell atoms: Hartree-Fock calculations of orientation and alignment// J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2003. V.131–132. pp. 29-50.

8. Jitrik O., Bunge C. F. Atomic configuration interaction and studies of He, Li, Be, and Ne ground states // Phys. Rev. A. 1997. V. 56. pp. 2614 -2623.

9. Lindgren I., Morrison J. Atomic Many-Body Theory. USA: Springer, 1985. 423 p.

10. Sims J. S., Hagstrom S. A. High-precision Hy–CI variational calculations for the ground state of neutral helium and helium-like ions// Int. J. Quant. Chem. 2002. V. 90. pp. 1600-1609.

11. Datta S., Fry J.L., Fazleev N.G., et al. Feynman-Kac path-integral calculations with high-quality trial wave functions // Phys. Rev. A. 2000. V. 61. №030502. pp.1-3.

12. Racah G. Theory of complex spectra. I // Phys. Rev. 1941. V.61. pp. 186-197.

13. Racah G. Theory of complex spectra. II // Phys. Rev. 1942. V.62. pp. 438-462.
 14. Racah G. Theory of complex spectra III // Phys. Rev. 1943. V. 63. pp. 367-382.
 15. Racah G. Theory of complex spectra IV // Phys. Rev. 1949. V.76. pp. 1352-1365.
 16. Glass R. Reduced matrix elements of tensor operators // Comput. Phys. Commun. 1978. V.16. pp. 11-18.
 17. Glass R., Hibbert A. Relativistic effects in many electron atoms // Comput. Phys. Commun. 1978. V.16. pp. 19-34.
 18. Grant I.P. Relativistic atomic structure // Math. Comput. Chem. 1988. V.2. pp. 1-71.
 19. Burke P.G., Burke V.M., Dunseath K.M. Electron-impact excitation of complex atoms and ions // J. Phys. B. 1994. V. 27. pp. 5341-5373.
 20. Fano U. Interaction between configurations with several open shells // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. pp. A67-A75.
 21. Jucys A.P., Vizbaraitė J.I. On the method of calculation of matrix elements of the operators of atomic quantities in the case of complex configurations // Proceedings of the Academy of Sciences of Lithuanian SSR, B Series V. 1961. V.4. pp. 45-57.
 22. Bar-Shalom A., Klapisch M. NJGRAF - an efficient program for calculation of general recoupling coefficients by graphical analysis, compatible with NJSYM // Comput. Phys. Commun. 1988. V. 50. pp. 375-393.
 23. Slater J. C. Quantum Theory of Atomic Structure. USA:McGraw-Hill, 1960. 439p.
 24. Varshalovich D. A., Moskalev A. N., Khersonskii V. K. Quantum Theory of Angular Momentum. USA:World Scientific, 1988. 526 p.
-



25. Sobel'Man I. I. Introduction to the Theory of Atomic Spectra, USA: Pergamon Press, 1972. 626 p.

26. Löwdin P.-O. Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction// Phys. Rev. 1955. V. 97. pp. 1474-1489.

27. McWeeny R. Methods of Molecular Quantum Mechanics. USA: Academic Press, 1992. 573 p.

28. Jucys A.P., Savukynas A.J. Mathematical Foundations of the Atomic Theory. Lithuania: Mintis, 1973. 480 p.

29. Gray N.M., Wills L.A. Note on the Calculation of Zero Order Eigenfunctions // Phys. Rev. 1931. V.38. pp. 248-254.

References

1. Tamasaku K., Shigemasa E., Inubushi Y., et al. Nat. Photonics. 2014. V.8. pp. 313-316.

2. Surzhykov A., Yerokhin V.A., Stöhlker T., et al. J. Phys. B. 2015. V 48. №144015. pp. 1-7.

3. Fukuzawa H., Son S.-K., Motomura K., et al. Phys. Rev. Lett. 2013. V 110. №173005. pp. 1-4.

4. Smirnova Ju.O., Polozhencev O.E., Leont'eva D.V., et al. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №2 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4p1y2012/1268

5. Kremennaja M.A., Soldatov M.A., Chajnikov A.P., et al. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1640

6. Weigend F. J. Comput. Chem. 2008. V. 29. pp. 167-175.

7. Kleiman U., Lohmann B. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2003. V.131–132. pp. 29-50.



8. Jitrik O., Bunge C. F. Phys. Rev. A. 1997. V. 56. pp. 2614 -2623.
 9. Lindgren I., Morrison J. Atomic Many-Body Theory. USA: Springer, 1985. 423 p.
 10. Sims J. S., Hagstrom S. A. Int. J. Quant. Chem. 2002. V. 90. pp. 1600-1609.
 11. Datta S., Fry J.L., Fazleev N.G., et al. Phys. Rev. A. 2000. V. 61. №030502. pp.1-3.
 12. Racah G. Phys. Rev. 1941. V.61. pp. 186-197.
 13. Racah G. Phys. Rev. 1942. V.62. pp. 438-462.
 14. Racah G. Phys. Rev. 1943. V. 63. pp. 367-382.
 15. Racah G. Phys. Rev. 1949. V.76. pp. 1352-1365.
 16. Glass R. Comput. Phys. Commun. 1978. V.16. pp. 11-18.
 17. Glass R., Hibbert A. Comput. Phys. Commun. 1978. V.16. pp. 19-34.
 18. Grant I.P. Math. Comput. Chem. 1988. V.2. pp. 1-71.
 19. Burke P.G., Burke V.M., Dunseath K.M. J. Phys. B. 1994. V. 27. pp. 5341-5373.
 20. Fano U. Phys. Rev. A. 1965. V. 140. pp. A67-A75.
 21. Jucys A.P., Vizbaraitè J.I. Proceedings of the Academy of Sciences of Lithuanian SSR, B Series V. 1961. V.4. pp. 45-57.
 22. Bar-Shalom A., Klapisch M. Comput. Phys. Commun. 1988. V. 50. pp. 375-393.
 23. Slater J. C. Quantum Theory of Atomic Structure. USA:McGraw-Hill, 1960. 439p.
 24. Varshalovich D. A., Moskalev A. N., Khersonskii V. K. Quantum Theory of Angular Momentum. USA:World Scientific, 1988. 526 p.
 25. Sobel'Man I. I. Introduction to the Theory of Atomic Spectra, USA: Pergamon Press, 1972. 626 p.
 26. Löwdin P.-O. Phys. Rev. 1955. V. 97. pp. 1474-1489.
-



27. McWeeny R. Methods of Molecular Quantum Mechanics. USA: Academic Press, 1992. 573 p.
28. Jucys A.P., Savukynas A.J. Mathematical Foundations of the Atomic Theory. Lithuania: Mintis, 1973. 480 p.
29. Gray N.M., Wills L.A. Phys. Rev. 1931. V.38. pp. 248-254.