РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
им. Б. П. Константинова

На правах рукописи

Исаев Тимур Анриевич

УДК 539.1

Неэмпирические расчеты электронной структуры атома и соединений свинца с химической точностью

01.04.02 – теоретическая физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:
доктор физ.-мат. наук,
старший научный сотрудник,
Титов А.В.

кандидат физ.-мат. наук,
старший научный сотрудник,
Мосягин Н.С.

Санкт-Петербург – 2004 г.

Оглавление

Введение

Актуальность темы и особенности прецизионных неэмпирических расчетов. В последние годы значительно возрос интерес к прецизионным расчетам электронной структуры тяжелых атомов и молекул с тяжелыми атомами. Это связано с быстрым развитием экспериментальной техники и с возросшими экспериментальными потребностями, которые предьявляют качественно новые требования к уровню точности вычислений. Сочетание современных теоретических подходов в области расчета молекулярной и атомной электронной структуры с возможностями современных суперкомпьютеров позволяет выполнять нерелятивистские расчеты низколежащих электронных состояний соединений легких элементов с “химической точностью” (1 ккал/моль $\approx$ 350 см$^{-1}$ для энергий возбуждения и диссоциации). Однако проведение релятивистских расчетов соединений тяжелых элементов с подобной точностью все ещё является слишком трудоемкой задачей.

В то же время прецизионные корреляционные расчеты необходимы, в частности, для экспериментов по поиску постоянных электрических дипольных моментов (ЭДМ) элементарных частиц, в которых используются двухатомные молекулы с тяжелыми атомами [1, 2]. В таких молекулах ЭДМ элементарных частиц многократно усилен [3], однако измерения являются непрямыми, то есть для связи экспериментально измеряемых параметров с ЭДМ соответствующей элементарной частицы необходимо выполнять расчет электронной структуры исследуемой молекулы. В новом поколении экспериментов по поиску ЭДМ электрона — на оптических ячейках с молекулярными парами — планируется проводить измерения P,T-нечетных эффектов в возбужденном метастабильном состоянии a(1) молекулы PbO [2]. Статистическая чувствительность данного эксперимента к ЭДМ электрона оценивается в 10^{-31} e·см, поэтому даже совместимый с нулем результат будет иметь принципиальные последствия для популярных суперсимметричных расширений Стандартной модели.

Известно, что при разумных требованиях к вычислительным ресурсам в прецизионных расчетах необходимо применять наиболее современные теоретические разработки для достижения сбалансированной точности на следующих этапах расчета:

(1) выбор зависящего от спина эффективного гамильтониана;

(2) оптимизация базисного набора;

(3) учет межэлектронных корреляций.

Так, выбор для описания молекулы с тяжелым атомом полноэлектронного гамильтониана Дирака-Кулона-Брейта (ДКБ), и включение в базис равномерно распределенных в пространстве функций, гарантирующих достаточную точность описания электронной структуры, приведет к недопустимым вычислительным затратам на этапе корреляционного расчета.

В прецизионных расчетах соединений тяжелых атомов в настоящее время наиболее широко используется гамильтониан с релятивистским эффективным потенциалом остова (РЭПО) (обзор современных РЭПО дан в [4]). В наших расчетах мы использовали эффективный гамильтониан с обобщенным РЭПО (ОРЭПО), краткое описание которого дано в главе 2. Как было продемонстрировано в работах [5–12], метод ОРЭПО позволяет достигать химической точности в расчетах соединений с тяжелыми атомами.

Расчет волновых функций двухатомных молекул с тяжелым атомом (в особенности для возбужденных электронных термов) с необходимой точностью требует не просто применения уже существующих методов корреляционных релятивистских расчетов, но и развития новых подходов [4].

До настоящего времени основной проблемой корреляционных методов является их неспособность сбалансированным и эффективным образом учитывать динамические и нединамические корреляции в многоэлектронных системах. В частности, наиболее теоретически развитый на сегодняшний день метод релятивистских связанных кластеров (РСК) [13] не оптимален для прецизионного описания нединамических корреляций. Прецизионный учет таких корреляций часто важен в системах, где имеются две и более открытых валентных оболочек, поэтому поиску способов улучшения учета нединамических корреляций в рамках концепции РСК в последнее время посвящено большое количество работ (например, обзор метода промежуточного гамильтониана дан в работе [14], метод инверсии промежуточной матрицы предложен в [15]).

Предложенная нами поправка на учет кластерных амплитуд высших порядков с помощью расчета методом конфигурационного взаимодействия (поправка на валентное конфигурационное взаимодействие или ВКВ-поправка) позволяет во многих случаях значительно улучшить точность расчета, что было впервые продемонстрировано на примере атома свинца (см. главу 2).

Кроме того, особое значение для расчетов электронной структуры молекул с тяжелыми и сверхтяжелыми атомами имеет генерация оптимальных атомных базисных наборов. Потребность в оптимизации одноэлектронного базиса связана как с резкой зависимостью $(n^6 - n^{10})$ затрат расчета, в котором явно учтены корреляционные эффекты, от размеров базиса n, так и с необходимостью достаточно точного описания группы низколежащих состояний тяжелого атома-в-молекуле.

Существенно, что при оптимизации базисных наборов необходимо принимать во внимание особенности свойств, для расчета которых используется базис. Так, например, взаимодействие ЭДМ электрона с внутримолекулярным электрическим полем определяется электронной волновой функцией вблизи тяжелого ядра [16]. Такие эффекты, как поляризация остовных s, p-оболочек, как правило, дают значительный вклад в величины P,T-нечетных эффектов [17], поэтому базис должен адекватно описывать корреляционное взаимодействие с остовом тяжелого атома. В то же время химическая связь формируется в валентной области, поэтому для описания спектроскопических свойств (таких как равновесное расстояние, энергия диссоциации и др.) базисный набор должен быть достаточно полным в валентной области.

Наиболее распространенные в настоящее время процедуры построения базисных наборов для корреляционных молекулярных расчетов — это так называемые схема “атомных натуральных орбиталей” (АНО) [18] и корреляционно-согласованная (КС) схема, предложенная Даннингом [19].

В процедуре генерации АНО-базиса критерием отбора базисных функций является значение числа заполнения для той или иной атомной натуральной орбитали, получаемое при диагонализации одноэлектронной матрицы плотности для какого-либо состояния атома. Если число заполнения выше некоторого наперед заданного порога, то функция включается в базисный набор. К достоинствам такой схемы можно отнести простоту процедуры генерации АНО-базиса (так как нет необходимости оптимизировать каждую базисную функцию по отдельности) и естественный контроль за точностью базиса. Однако в случае тяжелых атомов необходимо включение большого числа АНО для получения удовлетворительной точности расчета.

В КС-схеме каждая базисная функция оптимизируется в отдельном корреляционном расчете атома или иона. При этом все оптимизированные базисные функции можно разделить на группы, в каждую из которых будут входить функции, понижающие полную энергию атома в корреляционном расчете примерно на одинаковую величину. Функции, наиболее сильно понижающие полную энергию атома, составляют самую немногочисленную группу, часто это просто одна функция. В каждой последующей группе содержится больше функций, но каждая из них в меньшей степени понижает полную энергию (обычно в 2–5 раз) по сравнению с функциями из предыдущей группы. “Корреляционная согласованность” выражается в том, что в базисный набор включается сразу вся группа функций, а не ее отдельные представители. При таком подходе получаются достаточно компактные базисные наборы, причем возможно оценить вклад в полную энергию атома от неучтенных функций.

Недостаток обеих схем генерации, как АНО, так и КС, в том, что в них не учитывается специфика свойств, для расчета которых предполагается использовать базис. Например, функция, локализованная в остовной области тяжелого атома и описывающая поляризацию остовных оболочек, не обязательно дает существенный вклад в энергию переходов между атомными термами, хотя от такой функции будет заметный вклад в полную энергию рассчитываемых термов.

Кроме того, при использовании АНО или КС базисов для корреляционных расчетов молекул с тяжелыми атомами невозможно *эффективно* учесть ошибку суперпозиции базисных наборов (ОСБН или BSSE, Basis Set Superposition Error). ОСБН возникает из-за неполноты базисного набора на тяжелом атоме и может довольно существенно влиять на спектроскопические постоянные рассматриваемой системы [12].

В работах [9, 10, 12, 20] предложен новый "обобщенный корреляционный" (ОК) метод генерации компактных атомных базисных наборов для прецизионных молекулярных расчетов. Новая обобщенная корреляционная схема (ОК-схема) позволяет генерировать базисы, оптимальные для расчетов как спектроскопических свойств, для которых важно хорошее описание валентной области ("валентные свойства"), так и для расчета свойств, операторы которых сингулярны на ядре тяжелого атома, типа сверхтонкой структуры и P,T-нечетных эффектов ("остовные свойства").

Моногидрид свинца был выбран в качестве тестовой системы для расчета валентных свойств. С одной стороны, молекула PbH является достаточно простой системой с точки зрения расчета электронной структуры, что имеет значение при анализе полученных результатов. С другой стороны, данный расчет имеет практическую ценность в связи со спектроскопическими измерениями, выполняемыми группой из Вуппертальского университета (Германия, проф. А.Финк *и др.* [21]). В расчетах использовался ОК-базис, специально оптимизированный для расчета валентных свойств, и 22-электронный ОРЭПО для Pb.

Расчеты сходящихся к двум низшим диссоциационным пределам четырех низколежащих термов PbH продемонстрировали достаточно высокую точность метода ОРЭПО/МСД-КВ для валентных свойств при коррелировании пяти валентных электронов в PbH (четыре валентных электрона от атома свинца и один электрон от атома водорода). Другим важным результатом расчета явилось подтверждение эффективности ОК-схемы генерации базисных наборов для получения достаточно полных и в то же время компактных базисов. Стоит отметить, что в расчете моногидрида свинца ОСБН ни при каком межъядерном расстоянии не превышала 70 см$^{-1}$.

Наиболее актуальным является расчет P,T-нечетных свойств в молекуле ^{207}PbO — в контексте эксперимента по поиску ЭДМ электрона, проводящегося в настоящий момент в Йельском университете (США) группой профессора Д. ДеМилла. Это эксперимент нового поколения — на оптических ячейках с молекулярными парами, он позволяет в принципе достигать статистической чувствительности к ЭДМ электрона на уровне 10^{-31} e·см [2], где e — заряд электрона. Заметим, что текущее ограничение на ЭДМ электрона составляет $|d_e| < 1.6 \cdot 10^{-27}$ e·см [22].

Как известно, величина эффективного взаимодействия ЭДМ электрона с внутримолекулярным электрическим полем практически зависит от электронной спиновой плотности в окрестности ядра тяжелого атома [16] и в четырехкомпонентной форме записывается как:

$$H_d = 2d_e \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma E} \end{pmatrix},$$

где $\boldsymbol{E}$ — внутримолекулярное электрическое поле, а $\boldsymbol{\sigma}$ — матрицы Паули.

Эффективное поле на электроне, E_{eff}, определяется следующим образом [3, 17]:

$$E_{\text{eff}} = \Omega W_d,$$

$$W_d d_{\text{e}} = \tfrac{1}{\Omega} \langle \Psi_\Omega | \textstyle\sum_i \mathbf{H}_d(i) | \Psi_\Omega \rangle,$$

где $\Omega \equiv \langle \Psi_\Omega | (\mathbf{J} \cdot \boldsymbol{n}) | \Psi_\Omega \rangle$, $\mathbf{J}$ — оператор полного электронного момента, $\boldsymbol{n}$ — единичный вектор вдоль оси молекулы, а Ψ_Ω — волновая функция для состояния с определенной проекцией полного электронного момента на ось молекулы, W_d — параметр эффективного P,T-нечетного спин-вращательного гамильтониана. Для состояний $a(1)$ и $B(1)$ молекулы PbO величины E_{eff} и W_d совпадают. Таким образом, E_{eff} является типичным остовным свойством, определяемым малыми компонентами биспиноров.

Одновременно с расчетом W_d для проверки точности расчета электронной структуры в остовной области тяжелого атома проводился расчет постоянной сверхтонкого взаимодействия $A_{\|}$, оператор которого также сконцентрирован в окрестности тяжелого ядра [23]:

$$A_{\|} = \frac{1}{\Omega}\frac{\mu_{\text{Pb}}}{I}\langle\Psi_\Omega|\sum_i\left(\frac{\boldsymbol{\alpha}_i \times \boldsymbol{r}_i}{r_i^3}\right)_z|\Psi_\Omega\rangle\ ,$$

где I и μ_{Pb} — спин и магнитный момент ядра ^{207}Pb, $\boldsymbol{\alpha}_i$ — матрицы Дирака для i-го электрона и $\boldsymbol{r}_i$ — радиус-вектор в координатной системе, центрированной на ядре свинца.

В расчете молекулы ^{207}PbO использовался метод невариационного одноцентрового восстановления (НОЦВ) правильной формы четырехкомпонентных молекулярных спиноров в окрестности ядра свинца [24], который применяется после РСК-расчета электронной структуры ^{207}PbO с ОРЭПО [25]. В расчетах ^{207}PbO использовался специально оптимизированный для расчета P,T-нечетных свойств ОК-базис.

Отметим, что ранее ограничение на величину параметра эффективного P,T-нечетного спин-вращательного гамильтониана W_d было получено в работе [26] с модельной волновой функцией для состояния a(1), $|W_d| > 12 \cdot 10^{24}\frac{\text{Гц}}{\text{е см}}$. Однако используемое в [26] одноэлектронное модельное пространство, ограниченное только наивысшими занятыми π- и σ-орбиталями и наинизшей виртуальной π-орбиталью, по нашему мнению, не может дать адекватного описания корреляционных эффектов. В частности, распределение электронной плотности для σ-электронов в полуэмпирической модели находится в противоречии с качественными представлениями о природе химической связи в PbO [27]. Все вышесказанное явилось еще одним аргументом для проведения прецизионного неэмпирического расчета.

Таким образом, работа по исследованию различных схем генерации базисных наборов, расчету с полученными базисами спектроскопических и других физико-химических свойств атома и соединений свинца является актуальной и представляющей несомненный интерес с точки зрения развития вычислительных методов расчета электронной структуры. Более того, работа имеет большое прикладное значение не только для атомной и молекулярной физики, но и для современной теории фундаментальных взаимодействий, а также для решения других задач.

Цель работы. Генерация оптимальных базисных наборов для ряда тяжелых атомов на основе процедуры, являющейся обобщением корреляционно-согласованной схемы Даннинга [28] и схемы атомных натуральных орбиталей [18]. Новая процедура генерации также делает возможным эффективный контроль качества базисного набора в различных пространственных областях, что позволяет получать достаточно компактные базисные наборы, оптимальные для прецизионных расчетов свойств различных типов, от P,T-нечетных эффектов и постоянных сверхтонкой структуры до спектроскопических констант и мультипольных моментов.

Расчет современными корреляционными методами (методом конфигурационного взаимодействия (КВ), объединенным методом КВ и теории возмущений второго порядка (ТВ2/КВ) [29], методом РСК с одно- и двухчастичными кластерными амплитудами (РСК-ОД)) низколежащих термов атома свинца при коррелировании различного числа электронов.

Прецизионный неэмпирический расчет валентных и остовных свойств молекул PbH и PbO. В качестве системы для расчета валентных свойств выбрана молекула PbH, для низколежащих термов которой были вычислены такие спектроскопические постоянные, как равновесное расстояние, энергии переходов и т.д. Остовные свойства (сверхтонкая структура и эффективное электрическое поле, действующее на электрон) вычислены для низколежащих термов молекулы ^{207}PbO.

Структура и содержание работы. Первая глава диссертации посвящена рассмотрению схем генерации базисных наборов для неэмпирических корреляционных расчетов и описанию обобщенной корреляционной схемы генерации базисных наборов.

В первом параграфе **второй главы** дается краткий обзор корреляционных методов, использовавшихся при расчете атома свинца. Для всех методов (КВ, ТВ2/КВ и РСК-ОД) приведены их наиболее характерные особенности, достоинства и недостатки. В третьем параграфе второй главы приводятся данные расчетов атома свинца с различным числом коррелированных электронов, выполненных различными методами. Также приведены данные расчетов атома Pb, выполненных группой из университета г. Тель-Авив (Израиль) [30] с использованием базиса неконтрактированных гауссовых функций.

В третьей главе описывается схема расчета методом МСД-КВ и приводятся данные расчетов для низколежащих термов молекулы PbH.

Четвертая глава диссертации является наиболее актуальной и посвящена расчету P,T-нечетных свойств в молекуле ^{207}PbO. Первый параграф четвертой главы носит в основном обзорный характер, в нем описывается текущий статус проблемы несохранения P,T-четности и обосновывается актуальность выполняемых расчетов в контексте эксперимента по поиску ЭДМ электрона, проводящегося в настоящий момент в Йельском университете группой профессора Д. ДеМилла. Во втором параграфе четвертой главы описывается двухшаговый метод расчета остовных свойств молекул с тяжелыми атомами. В третьем параграфе приводятся результаты расчетов и обсуждается их точность и надежность. В четвертом параграфе проводится сравнение и анализ результатов, полученных в полуэмпирическом и неэмпирическом расчетах ^{207}PbO.

В заключении приведены основные результаты, полученные в работе, описана их научная новизна и практическая ценность.

Обозначения. В работе использовано большое число сокращений, активно употребляемых в области расчетов электронной структуры, для обозначения, например, методов учета корреляций (ТВ2/КВ и т.д.). Для лучшей читаемости работы данные сокращения расшифрованы не только при их первом упоминании, но и везде, где это представлялось целесообразным. Кроме того, полный список используемых сокращений приведен в **приложении**. Операторы, векторные операторы и вектора выделяются жирным шрифтом, при этом каждый раз явно обозначается характер величины, т.е. вектор, оператор или векторный оператор.

В работе используется атомная система единиц, $e = m = \hbar = 1$, где e, m — заряд и масса электрона, $\hbar$ — постоянная Планка, кроме тех мест, где явно указаны другие единицы.

Глава 1

Обобщенные корреляционные базисные наборы для прецизионных расчетов соединений тяжелых атомов

В данной главе дается обзор схем генерации одноэлектронных атомных базисов, используемых в современных прецизионных корреляционных расчетах, обсуждаются их достоинства и недостатки. Приведена обобщенная корреляционная схема генерации базисных наборов, с использованием которой построены ОК-базисы для Pb, Tl и e112.

1.1 Обзор современных схем генерации базисных наборов

Выбор для расчета электронной структуры атома или молекулы того или иного набора базисных функций, в частности, его размер и тип базиса зависят от вида расчета (релятивистский или нерелятивистский, в приближении Хартри-Фока (ХФ) или корреляционный и т.д.) и ряда других факторов, таких как размерность многоэлектронной системы.

Как правило, в современных *ab initio* расчетах используются *контрактированные* базисные наборы, каждая функция в которых представляет собой суперпозицию (контрактацию) некоторых *примитивных* функций:

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \sum_i c_i \psi_i(\boldsymbol{r}).$$

В первых *ab initio* расчетах в качестве примитивных функций использовались “орбитали слейтеровского типа” (ОСТ или STO, Slater Type Orbitals), которые в атомной системе сферических координат записываются как:

$$\psi_{slm}^{STO}(\boldsymbol{r}) = P_{sl}(r)exp(-\alpha r)Y_{lm}(\theta, \phi),$$

где $P_{sl}(r)$ — некоторый полином от r, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ — сферические функции. Преимущество ОСТ состоит в правильном поведении вблизи атомного ядра (в приближении точечного ядра) и на бесконечности.

Однако, в настоящее время наиболее часто используются “орбитали гауссова типа” (ОГТ или GTO, Gaussian Type Orbitals):

$$\psi_{slm}^{GTO}(\boldsymbol{r}) = P_{sl}(r)exp(-\alpha r^2)Y_{lm}(\theta, \phi),$$

или в декартовых координатах:

$$\begin{aligned}
&\psi^{GTO}(\boldsymbol{r}) = x^k y^q z^n exp(-\alpha(x^2 + y^2 + z^2)),\\
&k \geq 0, q \geq 0, n \geq 0,\\
&k + q + n = l,
\end{aligned}$$

где x, y, z – декартовы координаты в атомной координатной системе, а l – орбитальное квантовое число. Несмотря на “неправильное” поведение в окрестности ядра и на бесконечности, ОГТ имеют то важное преимущество, что позволяют многократно облегчить вычисление многоцентровых интегралов [31].

Схема контрактации примитивных функций может быть *сегментной* (segmented) или *общей* (general). В первом случае каждая контрактированная функция представляется набором примитивных функций со “своими” показателями экспонент и коэффициентами контрактации, в случае общей схемы контрактации ряд базисных функций может иметь общие показатели экспонент. Наиболее часто используется сегментная схема контрактации, прежде всего по историческим причинам. Однако, в ряде работ были приведены аргументы в пользу общей схемы контрактации [18, 28, 32] и именно такая схема используется, например, при построении АНО-базисов [18].

Следует отметить, что в современных программных пакетах для атомных расчетов методом самосогласованного поля (ССП) используются численные базисы при решении интегро-дифференциальных уравнений Хартри-Фока(-Дирака) [33] конечно-разностным методом, что соответствует очень большому набору примитивных функций. Это позволяет, в частности, избежать проблему описания остовной части четырехкомпонентных спиноров с достаточной точностью, которая возникает при использовании базисного набора ОГТ [34].

Проблема выбора оптимального базисного набора для корреляционных расчетов состоит в поиске компромисса между компактностью, а значит размерностью пространства многоэлектронных функций по которым ведется разложение, и достаточной точностью описания физико-химических свойств многоэлектронной системы. При явном учете корреляционных эффектов вычислительные затраты корреляционного расчета резко возрастают с ростом размера базисного набора n и числа электронов N. Например, для метода РСК-ОД — как N^2n^4, а для РСК-ОДТЧ — как N^4n^6 [35].

В приближении МО ЛКАО (молекулярной орбитали, представленной в виде линейной комбинации атомных орбиталей) генерация оптимального базисного набора для корреляционного молекулярного расчета сводится к построению оптимального атомного базиса для каждого атома в молекуле. Далее в работе используются следующие обозначения для размерности базиса (подобные обозначения являются широко распространенными в современных расчетах): в круглых скобках задается число примитивных функций для каждого орбитального момента, используемых при построении контрактированных функций, а в квадратных скобках за слэшем - число контрактированных функций. Например, запись $(10s7p5d1f)/[4s3p2d1f]$ для атомного спин-орбитального базиса обозначает, что базис состоит из:

- четырех s-орбиталей, каждая из которых представляет собой суперпозицию десяти примитивных s-функций — ОГТ или ОСТ;
- трех p-орбиталей, каждая из которых представляет собой суперпозицию семи примитивных p-орбиталей и т.д.

В случае использования численного атомного базиса (как, например, в расчете Pb, см. главу 2) число примитивных функций не указывается, а тип функций указывается отдельно. Например, запись “биспинорный базис [3,5,3,2]" обозначает, что данный базис включает: три $s_{1/2}$ биспинора; пять пар $p_{1/2,3/2}$ биспиноров и т.д. Запись "спин-орбитальный базис [3,5,3,2]" означает, что базис включает три s-орбитали, пять p-орбиталей и т.д. Для устранения путаницы с обозначениями ссылок на литературу в работе каждый раз явно указывается, что речь идет о базисном наборе.

Как уже упоминалось, в настоящее время наиболее распространенными являются две схемы построения оптимальных базисных наборов для корреляционных расчетов — это схема атомных натуральных орбиталей (АНО) [18, 36], и корреляционно-согласованная (КС) схема, предложенная Даннингом [19].

В АНО-схеме диагонализуется матрица плотности для какого-либо атомного состояния либо группы состояний:

$$\rho(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}) \;=\; \sum_{p,q} D_{pq}\psi_p^\dagger(\boldsymbol{r})\psi_q(\boldsymbol{r'}) = \; \sum_{p} n_p\phi_p^\dagger(\boldsymbol{r})\phi_p(\boldsymbol{r'}) \;. \qquad (1.1)$$

Собственные функции матрицы плотности $\phi_p(\boldsymbol{r})$ образуют множество *атомных натуральных орбиталей*, а собственные числа n_p имеют физический смысл *чисел заполнения*. В базис отбираются функции, для которых число заполнения больше некоторого порога (обычно $\sim 10^{-3} \div 10^{-5}$). Очевидное достоинство данной схемы — простота процедуры генерации АНО-базиса (так как нет необходимости оптимизировать каждую базисную функцию по отдельности) и естественный контроль за точностью базиса. Кроме того, переход к АНО-базису с более высоким уровнем учета корреляций происходит просто за счет *добавления* новых функций, то есть новый базис включает в себя старый как *подмножество*. Это свойство может быть важным при анализе влияния тех или иных поляризационно-корреляционных функций на свойства рассматриваемой системы. Однако, как показывает опыт, число АНО резко возрастает при понижении порога отбора, и, кроме того, приходится использовать значительное число примитивных функций при контрактации. Например, для атома неона с исходным базисом примитивных гауссиан $(13s8p6d4f2g)$ после корреляционного расчета методом КВ-ОД с порогами $n^{thr} = 10^{-3}$, 10^{-4} и 10^{-5} получаются соответственно контрактированные базисы АНО $[3s2p1d]$, $[4s3p2d1f]$ и

[$5s4p3d2f1g$].

Другой широко используемый подход к генерации базисных наборов для корреляционных расчетов — так называемая корреляционно-согласованная (КС) схема Даннинга [19]. В данной схеме каждая поляризационно-корреляционная базисная функция оптимизируется в отдельном корреляционном расчете атома или иона.

При этом все оптимизированные базисные функции можно разделить на группы, в каждую из которых будут входить функции, понижающие полную энергию атома в корреляционном расчете примерно на одинаковую величину. Функции, наиболее сильно понижающие полную энергию атома, составляют самую немногочисленную группу, часто это просто одна функция. В каждой последующей группе содержится больше функций, но каждая из них в меньшей степени понижает полную энергию (примерно в несколько раз) по сравнению с функциями из предыдущей группы. Как уже отмечалось, корреляционная согласованность выражается в том, что в базисный набор включается сразу вся группа функций, а не ее отдельные представители. При таком подходе получаются достаточно компактные базисные наборы, причем возможно оценить вклад в полную энергию атома от неучтенных функций.

Как АНО, так и КС схемы построения базисных наборов имеют следующие недостатки:

(1) отбор функций по понижению полной энергии (по “энергетическому критерию”), или по степени заселенности не является оптимальным для расчета конкретного типа свойств. Например, при расчете большинства физико-химических свойств важно правильно воспроизвести структуру волновой функции в валентной области. Это означает, что в атомном расчете должны скорее хорошо воспроизводиться *энергии переходов*, а не полные энергии состояний, поэтому отбор функций по энергетическому критерию, хотя и хорошо теоретически обоснован, не может быть наиболее оптимальным для описания многообразия физико-химических свойств. Например, функция, описывающая корреляцию ос-

товных электронов, будет давать значительный вклад в полную энергию, но при этом энергии электронных переходов могут меняться мало.

С другой стороны, для многих свойств описание остовной части волновой функции так же важно, как и валентной (например, P,T-нечетные свойства, см. главу 4). В этом случае применение "критерия минимума полной энергии" может быть оправдано.

(2) Еще одна общая проблема, возникающая в молекулярных расчетах — это ошибка суперпозиции базисных наборов (ОСБН или BSSE — Basis Set Superposition Error). Суть проблемы в том, что при расчете энергии диссоциации, например, двухатомной молекулы *эффективно* при равновесном и бесконечном межъядерных расстояниях меняется размер базиса, описывающего данный атом, за счет вклада от функций, центрированных на другом атоме. Для компенсации подобного эффекта применяется так называемая "уравновешивающая" поправка [37] (*counterpoise correction*). Для расчета данной поправки делается корреляционный расчет "псевдомолекулы", представляющий собой по сути расчет атома в молекулярном базисе, состоящем из "собственного" атомного базиса, центрированного на данном атоме, и базиса другого атома, центрированного в точке, находящейся на расстоянии, равном межъядерному расстоянию. Разница в энергиях для данного терма в расчетах "псевдомолекулы" и собственно атома составляет уравновешивающую поправку. При использовании АНО- и КС-базисов уравновешивающая поправка в общем случае *разная для разных атомных термов*. Поскольку при формировании молекулярной связи атомные термы атома-в-молекуле могут смешиваться, точность уравновешивающей поправки ограничена степенью неоднородности распределения ОСБН по соответствующим термам.

Стоит заметить, что естественным кажется использование для генерации оптимальных базисных функций методов типа ССП с ограниченным активным пространством (ОАП) [38], где *одновременно* варьируется энергия *нескольких* состояний, что обеспечивает *единообразный и сбалансированный* учет корреляций для *всех состояний*. Однако, подобные методы не находят широкого применения (для прецизионного учета корреляций) из-за проблем со сходимостью соответствующих систем уравнений при попытке достаточно полного учета динамических корреляций.

1.2 Обобщенная корреляционная схема генерации базисных наборов

Общие принципы В работах [9, 10, 12, 20] развита обобщенная корреляционная (ОК) схема генерации базисных наборов, основными этапами которой являются:

(1) генерация пробных спин-орбиталей, двухкомпонентных псевдоспиноров или четырехкомпонентных спиноров в численном виде с разными орбитальными моментами (l). В усредненном по спину ОРЭПО/ССП расчете строятся спин-орбитали, в ОРЭПО/ССП или ДХФ расчетах, соответственно, спиноры или биспиноры, причем расчеты выполняются для различных состояний атома и его ионов, так что построенные функции в основном локализованы в валентной и внешней остовной областях;

(2) выбор оптимальной базисной функции из данного набора по критерию максимизации некоторого функционала (зависящего от полных энергий, энергий перехода [39] и т.п.). Соответствующие энергии получаются из какого-либо корреляционного расчета заданной группы атомных термов, наилучшим образом описывающих состояния данного атома-в-молекуле. Выбор формы энергетического функционала является ключевым элементом ОК-схемы;

(3) отобранные таким образом оптимальные базисные функции одновременно для каждого l (или для каждой пары lj) аппроксимируются набором гауссовых функций по методу наименьших квадратов с варьируемыми коэффициентами и показателями экспонент.

Отметим, что новая процедура генерации делает возможным эффективный контроль качества базисного набора в различных пространственных областях. Это позволяет получать достаточно компактные базисные наборы, оптимальные для прецизионных расчетов свойств различных типов, от P,T-нечетных эффектов и постоянных сверхтонкой структуры до спектроскопических констант и мультипольных моментов.

Например, можно выбрать энергетический функционал в виде [9]:

$$\mathcal{F}_v(\Delta E_1, \ldots, \Delta E_M) \;=\; \max_{i>j}^{M} |\Delta E_i - \Delta E_j|; \tag{1.2}$$

где M — число атомных термов, $\Delta E_i \geq 0$ — понижение полной энергии i-го состояния по сравнению с расчетом в базисе без данной функции, использовавшимся на предыдущем шаге. То есть, $\mathcal{F}_v$ представляет собой *максимальное изменение энергии перехода между термами.*

При расчетах атома свинца [10] был использован функционал следующего вида:

$$\mathcal{F}_c(\Delta E_1, \ldots, \Delta E_M) \;=\; \frac{1}{M} \sum_{i}^{M} \Delta E_i \;. \tag{1.3}$$

В данном случае $\mathcal{F}_c$ — это *среднее изменение полной энергии* для рассматриваемых термов.

ОК-базис, полученный с $\mathcal{F}_v$, более оптимален для расчета валентных свойств, тогда как при использовании $\mathcal{F}_c$ будет построен базис, оптимальный для расчета остовных свойств. Качество ОК-базисов более подробно обсуждается в главе 2 на примере расчетов Pb. Стоит отметить, что при коррелировании четырех валентных электронов в случае атома свинца безразлично, какой функционал $\mathcal{F}_c$ или $\mathcal{F}_v$ используется, поскольку максимальному изменению средней энергии в чисто валентном расчете соответствует максимальное изменение энергий переходов.

Более общей формой энергетического функционала является:

$$\mathcal{F}(\Delta E_1, \ldots, \Delta E_M) \;=\; a\mathcal{F}_v + (1-a)\mathcal{F}_c, \tag{1.4}$$

где a — весовой параметр, определяющий важность учета того или иного типа корреляций.

Биспинорный ОК-базис В качестве примера рассмотрим основные этапы построения биспинорного валентного ОК-базиса, использованного в расчетах Pb (см. главу 2).

(1) в случае Pb биспиноры $1s_{1/2}, \ldots, 6s_{1/2}$ были получены из ССП расчета (пакет HFD [33]) с гамильтонианом Дирака-Хартри-Фока (ДХФ) основного состояния $6s^2$ иона Pb^{2+}. Биспиноры $6p_{1/2,3/2}$, $7s_{1/2}$ и $7p_{1/2,3/2}$ получены в ССП расчетах состояний атома свинца, усредненных по нерелятивистским конфигурациям $[6s^2]6p^2$, $[6s^26p^1]7s^1$ и $[6s^26p^1]7p^1$, с "замороженными" $1s_{1/2}, \ldots, 6s_{1/2}$ электронами;

(2) на следующей стадии проведен ряд ССП расчетов состояний $[6s^26p^1]\ \underline{\mathbf{8}}s^1$, $[6s^n]\ \underline{\mathbf{8}}s^1$ $(n = 1, 2)$, $[5d^n]\ \underline{\mathbf{8}}s^1$ $(n = 1, 2, \ldots, 10)$, таким образом получена совокупность $\underline{\mathbf{8}}s$ биспиноров, локализованных в различных пространственных областях. Подчеркивание обозначает, что данный биспинор является не "реальным" $\mathbf{8}s$-биспинором, а биспинором s-типа, большая компонента которого имеет семь узлов;

(3) методом КВ выполнен корреляционный расчет низколежащих термов, принадлежащих конфигурации $[6s^26p^2]$, при этом учитывались корреляции только между валентными электронами;

(4) критерием для выбора оптимальной базисной функции из набора $\underline{\mathbf{8}}s$ биспиноров являлась максимизация энергетического функционала $\mathcal{F}_c$;

(5) далее подобным же образом добавлялись функции типа $\underline{\mathbf{8}}p$, $\underline{\mathbf{6}}d$ и т.д. Отбор прекращался, когда величина $\mathcal{F}_c$ становилось меньше порога $\mathcal{T} = 50$ см$^{-1}$.

В процедуре построения данного ОК-базиса наблюдалась следующая зависимость величины $\mathcal{F}_c$ от добавления базисных функций:

Функция	Ионность	$\mathcal{F}_c$ (см$^{-1}$)
$\underline{\mathbf{6}}d$	4+	4606
$\underline{\mathbf{8}}p$	2+	2124
$\underline{\mathbf{8}}s$	2+	2478
$\underline{\mathbf{5}}f$	4+	1001
$\underline{\mathbf{9}}p$	5+	812
$\underline{\mathbf{7}}d$	6+	593
$\underline{\mathbf{6}}f$	6+	196
$\underline{\mathbf{8}}d$	7+	77
$\underline{\mathbf{9}}s$	2+	58

Из данной таблицы видно достаточно четкое разделение базисных функций по группам, в каждой из которых базисные функции понижают полную энергию примерно на одинаковую величину. Достаточно большой вклад в корреляционную энергию от функции $\underline{\mathbf{8}}s$ связан скорее всего с тем, что данная функция "подправляет" $6s$-функцию, полученную из ССП расчета состояния с ионностью 2+. Это подтверждается достаточно большим весом конфигураций, в которых открыты оболочки $6s$ и $8s$. Более подробно расчеты атома и двукратного иона Pb обсуждаются в главе 2.

1.3 ОК-базисы для Tl, Pb и e112

Атомные спин-орбитальные ОК-базисы для молекулярных расчетов соединений Tl, Pb и e112 (эка-ртуть) представлены в формате, используемом в программном пакете MOLCAS [40]. Ряд широко используемых программных пакетов для *ab initio* молекулярных расчетов (таких как COLUMBUS) также совместим с данным форматом. Радиальная часть каждой спин-орбитали представлена в виде разложения:

$$P(r) = \sum_i C_i F_i(r), \tag{1.5}$$

где C_i — коэффициенты разложения по нормированным на единицу гауссовым функциям $F_i(r)$ вида:

$$F_i(r) = \sqrt{8^{l+1}\frac{l!}{2l+1}\alpha_i^{l+1}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2\alpha_i}{\pi}} \cdot r^l exp(-\alpha_i \cdot r^2), \tag{1.6}$$

где α_i — показатели экспонент, l — орбитальное квантовое число, r — радиальная переменная. Для базисных наборов в MOLCAS используется общая схема контрактации, первый столбец представляет собой показатели α_i, а последующие столбцы — значения коэффициентов C_i для данной спин-орбитали.

Таблица 1.2: Спин-орбитальный ОК-базис для Tl, оптимизированный для расчета остовных свойств с 21-электронным ОРЭПО. При построении использовался функционал $\mathcal{F}_c$ (см. 1.3), порог $\mathcal{T}$ составлял 150 см$^{-1}$.

	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	s_6
690.261	-0.008	-0.001	-0.000	-0.000	-0.000	-0.001
437.848	0.045	0.008	0.002	0.003	0.001	0.008
277.737	-0.132	-0.023	-0.006	-0.009	-0.004	-0.026
176.174	0.281	0.050	0.014	0.020	0.009	0.065
111.751	-0.504	-0.092	-0.025	-0.038	-0.020	-0.140
70.8866	0.826	0.155	0.042	0.064	0.038	0.295
44.9650	-1.291	-0.251	-0.067	-0.106	-0.074	-0.609
28.5223	1.974	0.409	0.107	0.176	0.144	1.329
18.0923	-2.750	-0.629	-0.163	-0.278	-0.260	-2.637
11.4764	3.003	0.845	0.220	0.385	0.406	4.064
7.27974	-1.987	-0.724	-0.199	-0.343	-0.381	-4.740
4.61770	-0.027	0.000	0.035	0.000	-0.127	2.060
2.92911	-0.106	-0.057	-0.058	-0.025	0.115	0.274
1.85800	0.676	0.398	0.153	0.206	0.218	2.123
1.17857	0.480	0.298	-0.000	0.178	0.903	-0.956
0.74759	0.279	0.275	0.164	0.208	-0.030	-0.410
0.47421	0.039	-0.006	-0.113	0.028	-1.772	-0.855
0.30080	0.015	-0.185	0.107	-0.444	-3.657	0.256
0.19080	-0.005	-0.421	-0.299	-1.103	8.351	-0.249
0.12103	0.003	-0.400	0.040	-0.470	1.374	0.182
0.07677	-0.002	-0.223	-0.510	2.215	-11.031	-0.131
0.04869	0.001	-0.034	0.106	1.719	5.064	0.088
0.03089	-0.000	-0.005	-0.221	-1.915	1.144	-0.053
0.01959	0.000	0.001	0.728	-0.908	-0.009	0.026
0.01242	0.000	0.000	0.339	-0.011	-0.010	-0.009
0.07884	0.000	0.000	0.313	-0.002	0.003	0.001

	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7
56.842	-0.005	-0.000	-0.005	-0.034	-0.001	-0.001	0.000
40.270	0.032	0.005	0.032	0.188	0.009	0.009	0.002
28.530	-0.102	-0.019	-0.091	-0.503	-0.034	-0.034	-0.014
20.212	0.214	0.047	0.151	0.712	0.089	0.089	0.056
14.319	-0.305	-0.091	-0.093	0.025	-0.178	-0.178	-0.159
10.145	0.236	0.138	-0.290	-3.053	0.284	0.284	0.360
7.1874	0.082	-0.141	1.018	7.87	-0.316	-0.316	-0.599
5.0920	-0.767	-0.008	-1.166	-9.17	0.021	0.021	0.236
3.6074	0.685	0.009	0.854	7.416	-0.014	-0.014	-0.182
2.5557	-0.408	0.056	-1.000	-7.60	0.160	0.160	0.720
1.8106	0.844	0.089	0.566	5.849	0.250	0.250	0.665
1.2827	-0.182	0.091	-0.549	-4.986	0.287	0.287	0.281
0.9088	0.619	0.059	0.406	4.614	0.173	0.173	-2.059
0.6438	-0.214	0.053	-0.085	-3.208	-0.257	-0.257	-2.151
0.4561	0.332	-0.035	0.243	3.129	-0.775	-0.775	2.308
0.3231	-0.209	-0.015	0.282	-2.263	-0.771	-0.771	3.514
0.2289	0.184	-0.148	0.020	1.890	0.179	0.179	-1.629
0.1622	-0.137	-0.084	0.519	-1.426	0.889	0.889	-1.541
0.1149	0.102	-0.242	-0.273	1.055	0.533	0.533	-0.137
0.0814	-0.070	-0.125	0.503	-0.727	0.081	0.081	0.002
0.0576	0.044	-0.255	-0.600	0.457	0.004	0.004	-0.004
0.0408	-0.024	-0.095	0.193	-0.249	-0.001	-0.001	0.002
0.0289	0.010	-0.140	-0.587	0.110	0.000	0.000	-0.001
0.0205	-0.003	-0.019	0.005	-0.034	-0.000	-0.000	0.000
0.0145	0.000	-0.021	-0.143	0.005	0.000	0.000	-0.000

	d_1	d_2	d_3	d_4
141.222	-0.000	-0.002	0.000	0.000
91.912	0.001	0.012	-0.000	-0.002
59.819	-0.003	-0.035	-0.000	0.005
38.932	0.008	0.077	0.001	-0.012
25.338	-0.019	-0.153	-0.005	0.018
16.490	0.038	0.297	0.012	-0.047

10.732	-0.083	-0.552	-0.039	0.033
6.985	0.107	0.955	0.045	-0.105
4.546	-0.170	-0.768	-0.107	0.412
2.958	0.175	-0.070	0.150	0.462
1.925	0.153	-0.513	0.174	-0.189
1.253	0.291	-0.019	0.279	-1.813
0.815	0.221	-0.035	0.198	0.390
0.530	0.211	0.292	-0.006	2.928
0.345	0.115	0.232	-0.340	-1.332
0.224	0.069	0.273	-0.467	-1.000
0.146	0.017	0.098	-0.227	0.005
0.095	0.004	0.040	-0.036	-0.006

	f_1	f_2
30.219	-0.000	-0.001
20.534	0.001	0.003
13.953	-0.002	-0.011
9.481	0.003	0.017
6.442	-0.008	-0.037
4.377	0.002	0.045
2.974	-0.044	0.000
2.021	0.012	1.030
1.373	0.530	-0.030
0.933	0.361	-0.676
0.634	0.155	-0.500
0.430	0.016	-0.065

	g_1
63.800	0.001
37.124	0.002
21.602	0.011
12.570	0.026
7.314	0.057
4.256	0.133
2.476	0.277

1.441	0.412
0.838	0.269
0.487	0.042

Таблица 1.3: Спин-орбитальный ОК-базис для Pb, оптимизированный для расчета валентных свойств с 22-электронным ОРЭПО и замороженными $5s, 5p, 5d$-оболочками. При построении использовался функционал $\mathcal{F}_c$ (см. 1.3), порог $\mathcal{T}$ составлял 50 см$^{-1}$.

	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5		
32.41	0.062	0.004	0.001	0.003	0.009		
17.69	-0.288	-0.027	-0.008	-0.017	-0.044		
9.657	0.782	0.198	0.062	0.108	0.318		
5.271	-1.558	-0.671	-0.212	-0.354	-1.180		
2.877	0.678	0.355	0.117	0.209	0.801		
1.570	0.581	0.434	0.126	0.150	0.736		
0.857	0.568	0.492	0.179	0.308	2.139		
0.467	-0.069	-0.119	0.036	0.406	-4.381		
0.255	0.087	-0.569	-0.266	-0.708	-3.330		
0.139	-0.060	-0.590	-0.903	-3.809	12.97		
0.076	0.041	-0.073	0.669	5.791	-12.92		
0.041	-0.027	-0.015	-0.026	-0.407	6.195		
0.022	0.015	0.008	0.232	-2.279	-1.015		
0.012	-0.006	-0.003	0.642	0.539	-0.264		
0.006	0.001	0.000	0.083	0.017	0.046		
	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7
11.69	0.008	0.012	0.015	-0.073	0.025	-0.090	-0.173
6.993	-0.065	-0.055	-0.058	0.279	-0.156	0.246	-0.643
4.180	-0.359	-0.083	0.005	-0.316	0.138	0.282	1.775
2.498	0.575	0.190	0.047	0.188	0.043	-0.510	1.002
1.493	0.282	0.137	0.108	-0.261	0.086	-0.985	-1.325
0.892	0.450	0.175	0.056	0.073	0.058	-0.761	-2.307

0.533	-0.006	-0.025	-0.067	0.027	1.212	3.535	2.279
0.319	0.101	-0.123	0.034	-0.200	-1.606	0.795	2.009
0.190	-0.062	-0.311	-0.078	0.344	-3.361	-6.585	-4.354
0.113	0.048	-0.460	-0.904	0.938	5.835	5.316	2.509
0.068	-0.035	-0.094	0.586	-0.319	-1.352	-0.653	0.045
0.040	0.025	-0.192	0.077	-1.836	-1.602	-1.005	-0.379
0.024	-0.016	0.090	0.447	0.568	0.571	0.255	-0.200
0.014	0.009	-0.030	0.226	0.379	0.023	-0.053	-0.072
0.087	-0.003	-0.037	0.092	0.270	0.090	0.136	0.322
0.052	0.000	0.038	0.156	0.335	0.082	0.038	-0.069

	d_1	d_2	d_3	d_4
9.337	-0.017	-0.003	-0.005	-0.023
5.848	-0.029	-0.011	-0.009	-0.069
3.663	-0.010	0.006	-0.011	0.074
2.294	0.253	0.057	0.084	0.385
1.437	0.252	0.076	0.044	0.508
0.900	0.308	0.046	0.198	0.258
0.563	0.190	-0.014	0.342	-0.851
0.353	0.129	-0.008	0.125	-1.569
0.221	0.029	0.267	-1.449	1.332
0.138	0.010	-0.348	-0.474	1.065
0.086	-0.001	-0.717	1.037	-1.028
0.054	0.000	-0.147	0.206	-0.000

	f_1	f_2
2.802	0.006	-0.014
1.743	-0.029	-0.035
1.084	0.035	0.354
0.675	-0.011	0.312
0.420	0.050	0.461
0.261	0.254	0.085
0.162	0.457	-0.344
0.101	0.280	-0.263
0.062	0.049	-0.011

Таблица 1.4: Спин-орбитальный ОК-базис для Pb, оптимизированный для расчета остовных свойств с 22-электронным ОРЭПО. При построении использовался функционал $\mathcal{F}_c$ (см. 1.3), порог $\mathcal{T}$ составлял 200 см$^{-1}$.

	s_1	s_2	s_3		
33.25	0.007	0.009	-0.001		
18.15	-0.040	-0.046	0.006		
9.918	0.220	0.347	0.169		
5.416	-0.665	-1.243	-0.898		
2.958	0.307	0.610	0.329		
1.615	0.445	1.477	2.346		
0.882	0.495	0.962	-0.538		
0.481	-0.080	-3.551	-6.693		
0.263	-0.557	0.256	8.697		
0.143	-0.604	1.495	-2.391		
0.078	-0.095	-0.052	-1.461		
0.042	-0.009	0.064	0.320		
0.023	0.003	-0.024	-0.105		
0.012	-0.000	0.005	0.021		
	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5
8.629	0.020	0.065	-0.012	0.077	-0.056
5.667	-0.121	-0.446	0.078	-0.696	0.514
3.722	0.031	0.227	-0.025	0.629	-0.454
2.444	0.103	0.267	-0.066	0.229	-0.237
1.605	0.107	0.613	-0.090	1.843	-1.281
1.054	0.140	0.436	-0.072	-0.849	0.821
0.692	0.031	-0.216	0.134	-4.091	3.138
0.454	-0.001	-1.326	0.076	-0.916	-2.405
0.298	-0.135	-0.994	-0.495	12.30	-4.359
0.196	-0.176	0.895	-0.330	-10.30	12.81
0.128	-0.253	0.918	1.941	-2.790	-18.35
0.084	-0.235	-0.062	0.579	7.885	12.14

0.055	-0.204	-0.165	-1.679	-2.888	0.703
0.036	-0.110	-0.106	-0.415	-0.274	-3.947
0.023	-0.041	-0.032	0.018	-0.189	0.789
0.015	-0.005	-0.006	0.003	0.649	-0.233
0.010	-0.000	-0.000	0.000	-0.123	0.040

	d_1	d_2	d_3
12.03	-0.014	-0.007	-0.040
7.839	-0.013	-0.018	-0.078
5.111	-0.129	-0.063	-0.155
3.332	0.234	0.162	1.154
2.172	0.423	0.329	0.903
1.416	0.534	0.335	-1.056
0.923	-0.050	-0.284	-3.254
0.601	-0.575	-1.218	3.515
0.392	-0.403	-0.042	0.644
0.255	-0.066	1.061	-1.602
0.166	-0.010	0.366	0.177

Таблица 1.5: Спин-орбитальный ОК-базис для элемента e112 (эка-ртуть), оптимизированный для расчета валентных свойств с 20-электронным ОРЭПО. При построении использовался функционал $\mathcal{F}_v$ (см. 1.3), порог $\mathcal{T}$ составлял 150 см$^{-1}$.

	s_1	s_2	s_3	s_4	
21.4361	0.042	0.011	0.003	0.005	
12.9458	-0.235	-0.084	-0.023	-0.055	
7.81838	0.938	0.454	0.128	0.448	
4.72173	-1.726	-0.993	-0.287	-1.154	
2.85158	0.261	0.364	0.109	0.442	
1.72215	0.617	0.224	0.061	0.382	
1.04005	0.672	0.664	0.205	1.417	
0.62811	0.153	0.019	0.005	0.046	
0.37933	0.060	-0.049	0.000	-3.426	
0.22909	-0.016	-0.438	-0.163	-1.799	
0.13835	0.014	-0.356	-0.173	7.600	
0.08355	-0.009	-0.334	-0.307	-2.176	
0.05046	0.006	-0.072	-0.162	-2.867	
0.03047	-0.003	-0.028	0.111	0.347	
0.01840	0.001	0.008	0.596	0.411	
0.01111	0.000	-0.003	0.466	0.446	
0.00671	0.000	0.000	0.124	0.102	
	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5
15.0761	0.010	0.005	0.071	0.101	0.074
10.5530	-0.033	-0.026	-0.481	-0.689	-0.529
7.38693	0.032	0.063	1.729	2.498	1.893
5.17072	0.188	-0.038	-3.971	-5.852	-4.570
3.61941	-0.876	-0.164	4.501	6.937	6.386
2.53352	0.675	0.130	-2.545	-3.998	-3.810
1.77342	-0.270	0.015	2.522	3.775	1.619
1.24136	0.811	0.136	-2.126	-3.703	-5.318

0.86893	-0.097	0.137	0.849	1.107	4.168
0.60823	0.504	-0.036	-1.454	-2.388	6.436
0.42575	-0.167	0.177	0.492	1.990	-3.998
0.29802	0.237	-0.268	-0.204	1.386	-15.74
0.20861	-0.145	0.203	0.820	1.875	18.10
0.14602	0.118	-0.475	0.795	-2.664	3.268
0.10221	-0.078	0.196	0.224	-2.410	-11.81
0.07154	0.050	-0.573	-0.193	1.519	1.983
0.05008	-0.027	0.122	-0.970	0.847	1.557
0.03505	0.012	-0.414	-0.039	-0.031	0.476
0.02453	-0.039	0.038	-0.095	-0.099	-0.085
0.01717	0.000	-0.099	0.101	0.082	0.098

	d_1	d_2	d_3
21.5762	-0.001	0.000	0.000
13.3563	0.004	0.001	-0.001
8.26795	-0.015	-0.006	-0.004
5.11809	0.025	0.012	0.003
3.16824	-0.121	-0.080	-0.156
1.96123	0.096	0.076	0.202
1.21406	0.248	0.171	0.449
0.75153	0.284	0.204	0.522
0.46522	0.257	0.171	-0.105
0.28798	0.183	0.009	-1.272
0.17827	0.112	-0.253	-0.377
0.11035	0.048	-0.469	1.011
0.06831	0.013	-0.297	0.149
0.04228	0.001	-0.063	-0.047

	f_1	f_2
8.53948	-0.001	-0.002
5.05452	0.002	-0.004
2.99177	-0.019	-0.031
1.77083	0.064	0.249
1.04815	0.134	0.685

0.62040	0.297	0.331
0.36721	0.372	-0.723
0.21735	0.249	-0.267
0.12865	0.063	0.030
	g_1	
63.2143	0.004	
33.3880	0.008	
17.6345	0.026	
9.31408	0.049	
4.91943	0.077	
2.59830	0.105	
1.37235	0.149	
0.72483	0.230	
0.38283	0.364	
0.20220	0.344	
0.10679	0.089	
	h_1	
6.03699	0.003	
3.50708	0.002	
2.03737	0.012	
1.18357	0.021	
0.68757	0.062	
0.39943	0.167	
0.23204	0.404	
0.13480	0.431	
0.07831	0.105	

Глава 2

Расчет электронной структуры атома свинца с химической точностью

В атоме свинца на внешней незаполненной $6p$-оболочке находятся два электрона, и еще два электрона находятся на закрытой оболочке $6s$, энергетически и пространственно близкой к $6p$ [41]. Таким образом, в первом приближении можно считать, что физико-химические свойства атома Pb определяются четырьмя внешними электронами. С точки зрения расчета электронной структуры это означает, что корреляции между четырьмя внешними электронами желательно описывать наиболее точным образом. С другой стороны, учет остовно-валентных и остовно-остовных корреляций важен для прецизионного расчета не только остовных [17, 23, 25, 42–44], но и валентных свойств. Все это определило цели расчета атома свинца:

1. Оценка влияния корреляций остовных электронов (на оболочках 5s, 5p, 5d и 4f) на физико-химические свойства атома свинца. Расчет электронной структуры Pb различными корреляционными методами для проверки качества учета динамических и нединамических корреляций каждым методом.

2. Проверка качества 22-электронного ОРЭПО для Pb в сравнении с четырехкомпонентным расчетом с гамильтонианом Дирака-Кулона и двухкомпонентным расчетом с РЭПО, позже построенным Ф. Кристиансеном *и др.* из Нью-Йоркского университета (США).

В данной главе приводится обзор корреляционных методов, использовавшихся при расчете атома свинца, результаты расчетов атома свинца с различным числом коррелированных электронов, выполненных различными методами. Также дается краткий обзор метода ОРЭПО, приводятся его преимущества по сравнению с другими схемами РЭПО и четырехкомпонентными расчетами. Вводится поправка "на валентное КВ", приближенно учитывающая кластерные амплитуды высших порядков в методе релятивистских связанных кластеров (РСК).

2.1 Корреляционные методы.

К настоящему времени разработано несколько мощных методов и программных пакетов для прецизионных корреляционных расчетов соединений тяжелых элементов. Среди них выделяются варианты метода РСК, развитые в первую очередь группой из университета г. Тель-Авив (Калдор и Элиав (Ильябаев), 1992) [45, 46], метод КВ на мультиссылочных состояниях с однократно- и двукратно-возбужденными селектированными конфигурациями (МСД-КВ), нерелятивистский вариант которого развили к 1974 г. Бункер и Пейеримхофф [47], а с 1983 г. Баласубраманиан с соавторами стали выполнять систематические РЭПО/КВ расчеты соединений тяжелых элементов. Были также разработаны комбинированные методы многоконфигурационного ССП (МК ССП) и теории возмущений [48], а также теории возмущений второго порядка и конфигурационного взаимодействия (КВ) (ТВ2/КВ) [29].

Методы РСК и МСД-КВ показали свою высокую эффективность и экономичность в многочисленных расчетах многоэлектронных систем, они хорошо дополняют друг друга в смысле оптимальных областей их применения. Метод РСК позволяет наилучшим образом описывать динамические корреляции ("кулоновские дыры" и т.п.), а метод МСД-КВ, в свою очередь, оптимален для описания нединамических корреляций в валентной области, что очень важно для успешного описания квазипересечения электронных термов и т.п. Кроме того, были предложены различные комбинации как нерелятивистских, так и релятивистских вариантов методов СК и КВ [10, 35, 49, 50].

Эти два подхода превосходят по эффективности и/или надежности другие известные методы, такие как МК ССП и многочастичная теория возмущений (МЧТВ). В отличие же от широко используемых вариантов метода функционала плотности, методы РСК и МСД-КВ позволяют с высокой точностью исследовать возбужденные состояния систем с тяжелыми атомами.

Далее мы вкратце обсуждаем те методы, которые используются в настоящей работе, достоинства этих методов и их недостатки.

2.1.1 Метод конфигурационного взаимодействия

Представим гамильтониан H для молекулы в виде:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{(0)} + \mathbf{V}^{\mathrm{corr}} + \mathbf{H}^{\mathrm{SO}}, \tag{2.1}$$

где $\mathbf{H}^{(0)}$ — невозмущенный гамильтониан (не зависящий от спина), $\mathbf{V}^{\mathrm{corr}}$ — двухэлектронный оператор, описывающий корреляции, а $\mathbf{H}^{\mathrm{SO}}$ — одноэлектронный оператор спин-орбитального взаимодействия,

$$\mathbf{H}^{[0]}\Phi_i^{(n)\Lambda S} \ = \ E_i^{(n)\Lambda S}\Phi_i^{(n)\Lambda S} \ , \qquad i = 0, 1, \ldots N \tag{2.2}$$

где $n = 0, 1, 2\ldots$ нумерует группы состояний по степени возбуждения, а ΛS обозначает некоторое неприводимое представление в нерелятивистской точечной группе симметрии и спин. В большинстве программных пакетов для молекулярных расчетов методом КВ используются абелевы группы симметрии, такие как C_{2v}, D_{2h} и их подгруппы.

Волновая функция молекулы (атома) параметризуется выражением: $|\Psi\rangle = (1 + \boldsymbol{C})|\Phi^{(0)}\rangle$, где $|\Phi^{(0)}\rangle$ — некоторое ссылочное состояние, верхний индекс у $|\Phi^{(0)}\rangle$ означает порядок возбуждения и $\boldsymbol{C} = \sum_{i=1}^{N} c_i\boldsymbol{C}_i$, где $\boldsymbol{C}_i$ — операторы всех возможных возбуждений из конфигурационной функции $|\Phi^{(0)}\rangle$, а c_i — соответствующие коэффициенты.

Система уравнений КВ записывается в виде:

$$\sum_j (\mathbf{H}_{ij} - E\delta_{ij})c_j = 0,$$

при условии $\langle\Phi_i^{(m)}|\Phi_j^{(n)}\rangle = \delta_{ij}\delta_{mn}$ для всех i, j, m, n (см., например, [51]).

Достоинства:

- ⋆ простота метода, всегда существуют решения вне зависимости от числа открытых оболочек;
- ⋆ хорошо описывает статические (квазипересечение термов) и другие нединамические электронные корреляции.

Недостатки:

- плохо работает при большом числе коррелируемых электронов, когда "поправка на нулевой порог" ("T=0-поправка") и/или "поправка Дэвидсона" [52] велики;
- сложность использования поправок при расчете неэнергетических свойств.

2.1.2 Метод ТВ2/КВ

Гильбертово пространство, где определено многоэлектронное уравнение:

$$\mathbf{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \tag{2.3}$$

разбивается на два подпространства, $\mathcal{P}$ и $\mathcal{Q}$. Соответствующие проекционные операторы $\mathbf{P}$ и $\mathbf{Q}$ удовлетворяют соотношению $\mathbf{P}+\mathbf{Q}=\mathbf{1}$. Оператор $\mathbf{P}$ определен как проектор на такие многоэлектронные состояния атома, в которых одноэлектронные остовные состояния полностью заняты [29]. Перепишем выражение для $\mathbf{H}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \boldsymbol{PHP} + \boldsymbol{PHQ} + \boldsymbol{QHP} + \boldsymbol{QHQ} \ , \\ |\Psi\rangle &= \mathbf{P}|\Psi\rangle + \mathbf{Q}|\Psi\rangle \equiv |\phi\rangle + |\chi\rangle \ . \end{aligned} \tag{2.4}$$

В обычном КВ расчете на модельном подпространстве $\mathcal{P}$ уравнение имеет вид:

$$\boldsymbol{PHP}|\phi_{\mathrm{CI}}\rangle = E_{\mathrm{CI}}|\phi_{\mathrm{CI}}\rangle \ .$$

Учет подпространства $\mathcal{Q}$ приводит к уравнениям:

$$(\boldsymbol{PHP} + \boldsymbol{\Sigma}(\boldsymbol{E}))|\phi\rangle = E|\phi\rangle \ , \tag{2.5}$$

где

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

На состояниях, являющихся решениями уравнений ССП для N_{PT} электронов, оператор $\boldsymbol{\Sigma}(E)$ может быть записан как

$$\boldsymbol{\Sigma}(E) = \mathbf{P}(\mathbf{V}^{coul} - \mathbf{V}^{N_{PT}})\mathbf{Q}\frac{1}{E - \boldsymbol{QHQ}}\mathbf{Q}(\mathbf{V}^{coul} - \mathbf{V}^{N_{PT}})\mathbf{P} \ , \qquad (2.6)$$

где $\mathbf{V}^{coul}$ — оператор двухэлектронного кулоновского взаимодействия, а $\mathbf{V}^{N_{PT}}$ — потенциал ССП от N_{PT} электронов. Величина N_{PT} должна удовлетворять условию $N_c \leq N_{PT} \leq N$, где N_c — число остовных электронов, а N — полное число электронов в системе. Оператор $\boldsymbol{\Sigma}(E)$ вычисляется с помощью стандартной диаграммной техники в рамках теории возмущений второго порядка Бриллюэна-Вигнера с некоторым приближением для E, в то время как уравнения (2.5) решаются методом КВ. Заметим, что одноэлектронные базисные наборы, используемые во внутреннем суммировании при вычислении $\boldsymbol{\Sigma}(E)$ и при решении уравнений (2.5), могут быть различными. Далее базисные наборы, используемые при решении уравнений объединенного метода теории возмущений второго порядка и конфигурационного взаимодействия (ТВ2/КВ) будут обозначаться следующим образом: сначала указывается базис, используемый для расчета матричных элементов $\boldsymbol{\Sigma}(E)$, за ним через слэш базис для решения системы уравнений КВ, например, [7,6,6,4,4]/[3,5,3,2] (см. также раздел 1.1 главы 1 относительно схемы обозначений для базисных наборов).

Матричные элементы операторов каких-либо свойств вычисляются аналогичным образом, через стадию вычисления матричных элементов эффективных операторов в рамках ТВ2 (см. [53]).

Достоинствами метода ТВ2/КВ являются его относительная простота, экономичность описания остовно-валентных корреляций по сравнению с методом КВ, возможность хорошего описания корреляций для группы состояний в валентной области и хорошая сходимость (по сравнению со стандартными методами, основанными на ТВ Рэлея-Шрёдингера или канонических подходах теории связанных кластеров).

К недостаткам можно отнести быстрый рост вычислительных затрат при росте числа валентных электронов и, соответственно, одноэлектронного базиса для них, а также часто недостаточную точность при описании остовно-валентных корреляций с небольшой энергетической щелью между остовными и валентными электронами [10, 20]. В направлении выхода за рамки второго порядка ТВ для лучшего описания остовно-валентных корреляций метод ТВ2/КВ и развивается в настоящее время.

2.1.3 Метод связанных кластеров

В теории метода связанных кластеров (СК) [54] в соответствии с представлением $\mathbf{H} = \mathbf{H}^{[0]}+\mathbf{V}^{corr}$; $\mathbf{H}^{[0]}|\Phi_m\rangle = E_m^{[0]}|\Phi_m\rangle$, полное пространство $\{\Phi_m\}$ также разбивается на два подпространства:

$\mathcal{M}_0$,*модельное* подпространство, оно состоит из небольшого числа наиболее важных конфигураций $\{\Phi_m\}_{m=1}^{M}$, необходимых для успешного описания нединамических корреляций, которые учитываются точно на подпространстве $\mathcal{M}_0$;

$\mathcal{M}_0^{\perp}$, ортогональное дополнение к модельному подпространству (обычно очень большого размера), которое рассматривается приближенным образом и используется для учета в первую очередь динамических корреляций.

Искомые собственные состояния представляются как:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{m=1}^{M} C_{mn}\mathbf{exp}(\mathbf{S}^{\{m\}})|\Phi_m\rangle \ , \tag{2.7}$$

где $\mathbf{S}^{\{m\}} \equiv \mathbf{S}_1^{\{m\}}+\mathbf{S}_2^{\{m\}}+\ldots$ — *кластерный оператор* для состояния Φ_m:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{S}_1^{\{m\}} = \sum\limits_{a,b} s_{a,b}^{\{m\}}\ \mathbf{a}_a{}^{+}\mathbf{a}_b \ , \\ \mathbf{S}_2^{\{m\}} = \frac{1}{2}\sum\limits_{ab,cd} s_{ab,cd}^{\{m\}}\ \mathbf{a}_a{}^{+}\mathbf{a}_b{}^{+}\mathbf{a}_d\mathbf{a}_c \ , \\ \ldots\ . \end{array} \right. \tag{2.8}$$

где a_a^+ и a_b — операторы рождения и уничтожения электронов в состояниях a и b. *Кластерные амплитуды* $\{s_{a,b}^{\{m\}}, s_{ab,cd}^{\{m\}}, \ldots\}$ вычисляются в результате итеративного решения нелинейных *уравнений Блоха* [55]:

$$\mathbf{UHU} = \mathbf{HU}\ , \qquad \mathbf{U} \equiv \sum_{m=1}^{M} \mathbf{exp}(\mathbf{S}^{\{m\}})|\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|\ . \tag{2.9}$$

Коэффициенты C_{mn} и искомые энергии E_n получаются в результате диагонализации *эффективного гамильтониана* $\mathbf{H}^{\text{eff}}$ на модельном подпространстве:

$$\mathbf{H}^{\text{eff}} \sum_{m=1}^{M} C_{mn}|\Phi_m\rangle = E_n \sum_{m=1}^{M} C_{mn}|\Phi_m\rangle\ ,\ \ \mathbf{H}^{\text{eff}}_{nm} \equiv \langle\Phi_n|[H\mathcal{N}\mathbf{exp}(\mathbf{S}^{\{m\}})]_{\mathcal{C}}|\Phi_m\rangle\ , \tag{2.10}$$

где оператор $\mathcal{N}$ — производит *нормальное упорядочение* (см. ниже) операторов рождения и уничтожения, а $\mathcal{C}$ — индекс суммирования только по *связанным* диаграммам [54, 55].

Особенности метода СК. Это наиболее развитый с теоретической точки зрения метод учета корреляций в расчетах многоэлектронных систем:

- метод СК — *не* вариационный и *не* пертурбативный (но имеет особенности, свойственные обоим классическим подходам);
- в нем используются *неэрмитовы* эффективные гамильтонианы и *неунитарные* волновые операторы.

В теории связанных кластеров различают три основных категории:

1. варианты метода СК для одного (выбранного) состояния (M=1);
2. варианты метода СК в фоковском пространстве (ФП-СК) или *"универсальные по валентному пространству"*; $\mathbf{S}_l^{\{1\}}{=}\mathbf{S}_l^{\{2\}}{=}\ldots{=}\mathbf{S}_l^{\{m\}}{=}\mathbf{S}_l$
3. варианты метода СК в гильбертовом пространстве (ГП-СК) или *"универсальные по состояниям"* ($M \geq 2$).

Метод СК в пространстве Фока. Поскольку мы использовали в расчетах метод ФП-СК, то остановимся на нем более подробно. Обозначая вакуум Ферми как $|\Phi\rangle$, определим модельные подпространства $\mathcal{M}_0^{(n)}$ (n=0, 1, …, N_v) для системы с n *валентными квазичастицами* (т.е. электронами или дырками) как

$$\begin{cases} \mathcal{M}_0^{(0)} = \mathrm{Span}\{|\Phi\rangle\}\ , \\ \mathcal{M}_0^{(1)} = \mathrm{Span}\{\mathbf{b}_v^+|\Phi\rangle\ ,\ v \in \mathcal{V}\}\ , \\ \ldots \\ \mathcal{M}_0^{(N_v)} = \mathrm{Span}\{\prod_{i=1}^{N_v} \mathbf{b}_{v_i}^+|\Phi\rangle\ ,\ v_i \in \mathcal{V}\}\ , \end{cases} \tag{2.11}$$

где $\mathcal{V}$ обозначает подпространство валентных (*“активных”*) спиноров или спин-орбиталей, где $\mathbf{b}_v^+$ и $\mathbf{b}_v$ — операторы рождения и уничтожения квазичастиц.

Как ранее указывалось, в категории ФП-СК используется единственный, *универсальный (в т.ч. валентной области)* волновой оператор. Для нетривиальных модельных пространств разложение волнового оператора (2.9) в ряд Тэйлора не обрывается как в случае M=0, решение этой проблемы — в использовании *“нормально-упорядоченного” экспоненциального анзаца* [54, 55]:

$$\Omega = \mathcal{N}\exp(\sum \mathbf{S}_r^{(k)}) \equiv \mathbf{exp}(\mathbf{S})\ , \quad \mathbf{S}_{r=(l+k)/2}^{(k)} = \sum s_{a^l,v^q} \prod_{j=1}^{l} \mathbf{b}_{a_j}^+ \prod_{i=1}^{k} \mathbf{b}_{v_i},$$

где $\mathbf{S}_{r=(l+k)/2}^{(k)}$ (при $l \geq 0, k \geq 0$), обозначает ту часть от $\mathbf{S}$, которая имеет *валентный ранг* k. Произведение произвольного числа операторов рождения и уничтожения $\mathbf{b}_{a_j}^+$, $\mathbf{b}_{v_i}$ (a_j – произвольно, $v_i \in \mathcal{V}$) называется нормально-упорядоченным, если все операторы рождения квазичастиц перенесены в левую часть произведения (соответственно, все операторы уничтожения квазичастиц стоят справа).

Структура волнового оператора $\mathbf{U} = \bigcup \mathbf{U}^n$; $\mathbf{U}^{(n)} \equiv \Omega\, \mathbf{P}^{(n)}$ в пространстве Фока с проекторами $\mathbf{P}^{(n)}$ на подпространства $\mathcal{M}_0^{(n)}$ представляется тогда следующим образом:

$$
\begin{cases}
\mathbf{U}^{(0)} = exp(\mathbf{S}^{(0)})\mathbf{P}^{(0)} \ , \\
\mathbf{U}^{(1)} = [exp(\mathbf{S}^{(0)})*(1+\mathbf{S}^{(1)})]\mathbf{P}^{(1)} \ , \\
\mathbf{U}_2 = [exp(\mathbf{S}^{(0)})*(1+\mathbf{S}^{(1)}+\frac{1}{2}\mathcal{N}\mathbf{S}^{(1)}*\mathbf{S}^{(1)}+\mathbf{S}^{(2)})]\mathbf{P}_2 \ , \\
\cdots \ ,
\end{cases}
\tag{2.12}
$$

Такое представление для волнового оператора позволяет разбить систему уравнений СК на подсистемы уравнений для кластерных амплитуд с различными валентными рангами, которые решаются рекурсивно, причем в уравнения на амплитуды ранга k (начиная с $S^{(0)}$) входят только амплитуды с рангами $k' \leq k$. Более того, для $k = n$, компоненты $S^{(k=n)}$ связаны *линейно* с компонентой волнового оператора U_n .

Структура расчета методом СК в пространстве Фока:

I. Первый расчет выполняется для некоторого ссылочного состояния системы (нейтрального или ионного), в котором все оболочки *заполнены*. Данный расчет является, как правило, наиболее трудоемким с вычислительной точки зрения.

II. Другие состояния системы получаются за счет добавления в систему или удаления из нее одного электрона.
Если (n, m) обозначает сектор с

- n электронами, удаленными из ссылочного состояния, — *“валентными дырками”*,
- m добавленными электронами — *“валентными частицами”*,

то оператор S может быть записан как $\mathbf{S} = \sum_{n,m} \mathbf{S}^{(n,m)}$.

III. Очень большая система нелинейных уравнений СК разбивается на подсистемы, которые решаются иерархически (в уравнения для $\mathbf{S}^{(n,m)}$ входят только члены $\mathbf{S}^{(i,j)}$ с $i \leq n$; $j \leq m$):

- сначала итерируется сектор $\mathbf{S}^{(0,0)}$ до достижения сходимости;
- затем решаются уравнения для $\mathbf{S}^{(0,1)}$ и/или $\mathbf{S}^{(1,0)}$;

- решаются уравнения для $\mathbf{S}^{(0,2)}$, $\mathbf{S}^{(2,0)}$ и/или $\mathbf{S}^{(1,1)}$ и т.д.

IV. При диагонализации $\mathbf{H}^{eff}$ сразу же получаются "энергии перехода" по отношению к ссылочному состоянию:

- "энергии перехода" могут быть в том числе потенциалами ионизации, энергиями возбуждения и сродства к электрону;
- все энергии перехода в заданном секторе вычисляются одновременно;
- корреляционные эффекты учитываются как для валентных, так и для остовных электронов (но несколько различными способами).

Достоинства метода СК:

⋆ *размерная согласованность* метода СК в отличие от КВ и МК ССП, что важно при больших пространствах валентных электронов;

⋆ хорошо прослеживается связь с другими корреляционными методами (МЧТВ, КВ и ПАПССП), с которыми он также успешно комбинируется;

⋆ при отсутствии проблем со сходимостью, он обычно дает наивысшую точность при сопоставимых вычислительных затратах (например, СК-ОД сравним по эффективности с КВ-ОДТЧ и ТВ4);

⋆ волновая функция обладает более компактной (экономичной) параметризацией чем в методах МЧТВ, КВ и МКССП.

Недостатки:

- плохо работает при решении нелинейных уравнений СК (уравнений Блоха) с большим модельным подпространством $\mathcal{M}_0$, выбор которого играет критическую роль (см. ниже);
- с ростом числа открытых оболочек у ведущей конфигурации искомого состояния эффективность метода СК резко снижается (в отличие от метода КВ).

Наиболее естественный выбор для $\mathcal{M}_0$ — *полное* модельное подпространство, т.е. всевозможное распределение электронов по валентным орбиталям. При этом часто возникают "лишние" ("intruder") состояния ($\in \mathcal{M}_0^{\perp}$) с энергиями, которые лежат в диапазоне энергий состояний из модельного пространства $\mathcal{M}_0$. Такие состояния разрушают сходимость итерационной процедуры. Можно преодолеть эту проблему за счет использования *неполного* модельного пространства, а также техники сдвига одноэлектронных уровней или методов улучшения сходимости: редуцированных линейных уравнений, прямой инверсии в итеративном пространстве и инверсии промежуточной матрицы (см. [15] и ссылки). Другие пути улучшения описания электронной структуры в валентной области — использование концепции промежуточного гамильтониана [56] или комбинирования СК с другими методами [10, 35, 49, 50].

Некоторые кластерные амплитуды в ФП-СК-расчете атома свинца Для атома свинца использовалась следующая схема РСК-расчета в пространстве Фока:

$$\overset{(0,0)}{\mathrm{Pb}^{2+}} \rightarrow \overset{(0,1)}{\mathrm{Pb}^{+}} \rightarrow \overset{(0,2)}{\mathrm{Pb}} \tag{2.13}$$

Обозначим h занятые одноэлектронные состояния (это могут быть спин-орбитали, спиноры или биспиноры), v — активные состояния (см. определение активных состояний выше), p — виртуальные состояния. В расчетах атома свинца электроны добавлялись в состояния $6p_{1/2}, 6p_{3/2}$ (т.е. $v \in \{6p_{1/2}, 6p_{3/2}\}$).

Тогда, в общем случае в расчете возникают кластерные амплитуды следующих типов:

- в секторе (0,0) $s_{h,p}$, $s_{hh',pp'}$, $s_{hh'h'',pp'p''}$ и т.д.;
- в секторе (0,1) $s_{v,p}$, $s_{vh,pp'}$ в том числе $s_{vh,vp}$, $s_{vhh',vpp'}$ и т.д.; последние амплитуды описывают релаксацию h-орбиталей ($s_{vh,vp}$) и изменение корреляционной структуры при добавлении электрона в состояние v ($s_{vhh',vpp'}$);

- в секторе (0,2):
  $s_{vv',pp'}$, но также $s_{vv'h,vv'p}$, $s_{vv'hh',vv'pp'}$ и т.д.;
  аналогично сектору (0,1), последние кластерные амплитуды описывают релаксацию h-орбиталей ($s_{vv'h,vv'p}$) и изменение корреляционной структуры ($s_{vv'hh',vv'pp'}$) и т.д.

Как видно, приближение РСК-ОД не дает адекватного описания релаксации остовных орбиталей в секторе (0,2) при добавлении двух электронов, поскольку ограничивается только одно- и двухчастичными кластерными амплитудами. Влияние данного ограничения на точность расчета электронной структуры атома свинца, а также влияние других эффектов и способы их учета более подробно обсуждаются в разделе 2.4.

Метод конечного поля Как уже отмечалось, одним из достоинств метода связанных кластеров (СК) является более компактная (экономичная) параметризация волновой функции по сравнению с другими методами при одинаковом уровне учета корреляций. Однако *размерность* экспоненциальной ВФ (число членов в разложении ВФ по детерминантам), сопоставима с размерностью полного КВ. Пусть N — число коррелируемых электронов, P — число виртуальных одноэлектронных состояний, обозначенных индексом p в предыдущем параграфе, K — число членов в разложении ВФ по детерминантам. Для упрощения дальнейшего рассмотрения запишем ВФ в секторе (0,0):

$$|\Psi\rangle = \mathbf{exp(S)}|\Phi_0\rangle = \sum_{i=0}^{K} C_i |\Phi_i\rangle.$$

Тогда, по аналогии с N-электронным полным КВ

$$K \sim \frac{(N+P)!}{N!P!}.$$

Данное обстоятельство делает практически невозможным прямое вычисление средних значений операторов, поэтому в реальных расчетах свойств обычно применяется метод *конечного поля* [57].

В практических расчетах для вычисления среднего значения некоторого оператора $\boldsymbol{O}$ данный оператор явно умножается на некоторый параметр λ и добавляется к гамильтониану.

$$\mathbf{H}(\lambda) = \mathbf{H}_0 + \lambda\mathbf{O},$$
$$\mathbf{H}_0\Psi = E^{(0)}\Psi, \tag{2.14}$$

здесь для упрощения мы предполагаем, что имеется одно собственное невырожденное состояние Ψ. Тогда:

$$E^\lambda = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + ...,$$
$$E^{(1)} = \langle\Psi|\mathbf{O}|\Psi\rangle \tag{2.15}$$
$$E^{(1)} = \tfrac{\delta E^\lambda}{\delta\lambda}\,|_{\lambda=0}$$

выбирая λ таким малым, чтобы E^λ линейно зависело от λ получаем:

$$\langle\Psi|\boldsymbol{O}|\Psi\rangle = \frac{1}{\lambda}(E^\lambda - E^{(0)})$$

Отметим, что в расчете методом конечного поля расчет каждого среднего значения требует отдельного СК-расчета. Этим, в частности, объясняется значительная продолжительность подобных расчетов.

2.2 Метод релятивистского эффективного потенциала остова

Гамильтониан Дирака-Кулона (ДК), который используется для расчета тяжелых атомов и молекул с тяжелыми атомами, имеет вид:

$$\mathbf{H}^{\mathrm{DC}} \ = \ \sum_i \mathbf{h}^{\mathrm{D}}(i) + \sum_{i>j}\frac{1}{r_{ij}} \ , \tag{2.16}$$

где одноэлектронный оператор Дирака

$$\mathbf{h}^{\mathrm{D}} \ = \ c(\alpha, \boldsymbol{p}) + c^2(\beta - 1) + \mathbf{V}^{nuc} \ , \tag{2.17}$$

α, β — 4×4 матрицы Дирака, c — скорость света, $\boldsymbol{p}{=}{-}i\boldsymbol{\nabla}$ и $\mathbf{V}^{nuc}$ — электростатический потенциал от заряда ядра.

Недостатки четырехкомпонентных приближений ДК(Б) и ДХФ(Б)

- Тяжелые атомы имеют много остовных электронов, и для хорошего описания большого числа осцилляций уже только валентных спиноров в атомных остовах при выполнении расчетов методом Дирака-Хартри-Фока(-Брейта) (ДХФ(Б)) молекул с такими атомами требуется слишком больше число примитивных функций.

- Наличие малых компонент приводит к значительным дополнительным вычислительным затратам в ДХФ(Б) и ДК(Б) расчетах по сравнению с двухкомпонентными расчетами (т.е. учитывающими спин-орбитальное и другие зависящие от спина взаимодействия) и, тем более, с нерелятивистскими (однокомпонентными) расчетами:

  (а) число *двухкомпонентных* (“2c”) кинетически-сбалансированных примитивных базисных функций для малых компонент, N_S^{2c}, можно оценить как $2N_L^{2c}$, где N_L^{2c} — число примитивных базисных функций для больших компонент; таким образом, полное число примитивных базисных функций для описания релятивистских *четырехкомпонентных* (“4c”) базисных спиноров, $N_{bas}^{4c}{\sim}3N_L^{2c}$, а число двухэлектронных интегралов можно оценить как

  $$N_{2eInt}^{4c} \sim (1{+}2{\cdot}2^2{+}2^4)N_{2eInt}^{2c} \equiv 25{\cdot}N_{2eInt}^{2c} \ ;$$

  (б) число базисных 2c-спиноров, N_{bas}^{2c}, вдвое больше числа нерелятивистских базисных *однокомпонентных* (“1c”) орбиталей, N_{bas}^{1c}, поэтому

  $$N_{2eInt}^{2c} \sim \frac{1}{2}{\cdot}2^4{\cdot}N_{2eInt}^{1c} \ ,$$

  где фактор $1/2$ возникает из-за разных симметрийных свойств двухэлектронных интегралов на 1c и 2c-орбиталях, и N_{2eInt}^{1c} равно числу неэквивалентных двухэлектронных интегралов в спин-орбитальном базисе, которые надо сохранять в памяти компьютера.

- Виртуальные биспиноры ДХФ(Б) непригодны (не являются оптимальными) для прецизионных корреляционных ДК(Б) расчетов молекул, однако их вычисление необходимо для последующего проектирования всех биспиноров на подпространство электронных решений (приближение *"без рождения виртуальных электрон-позитронных пар"*).

Поэтому в расчетах молекул с тяжелыми атомами гамильтониан ДК(Б) обычно заменяется некоторым эффективным гамильтонианом

$$\mathbf{H}^{\mathrm{Ef}} \; = \; \sum_{i_v} [\mathbf{h}^{\mathrm{Schr}}(i_v) + \mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}(i_v)] + \sum_{i_v > j_v} \frac{1}{r_{i_v j_v}} \; , \qquad (2.18)$$

в котором индексы i_v и j_v пробегают только по валентным и явно включенным в РЭПО расчет остовным электронам, а $\mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}$ — оператор *релятивистского эффективного потенциала остова*, описывающий в первую очередь взаимодействия явно включенных в расчет электронов с теми, которые исключены из РЭПО расчета. В выражении (2.18) $\mathbf{h}^{\mathrm{Schr}}$ — нерелятивистский одноэлектронный гамильтониан Шрёдингера

$$\mathbf{h}^{\mathrm{Schr}} \; = -\frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla}^2 + V^{nuc} \; .$$

В отличие от *четырехкомпонентной* электронной волновой функции, используемой в расчетах ДК(Б), псевдоволновая функция в расчете с РЭПО может быть как *двух-*, так и *однокомпонентной*. ВФ в РЭПО расчете называется псевдоволновой, поскольку одноэлектронные функции для валентных и явно включенных в РЭПО расчет остовных электронов *сглажены в остовной области.*

Обобщенный РЭПО Принципиальными особенностями, отличающими обобщенный РЭПО с сепарабельной поправкой от обычного полулокального РЭПО, являются: *a)* компоненты ОРЭПО генерируются как для валентных (В) так и для внешних остовных (ВО) псевдоспиноров с тем же угловым (l) и полным (j) моментом; *b)* оператор ОРЭПО включает нелокальные члены в дополнение к стандартным радиально-локальным членам [4].

Радиальные функции внешних остовных псевдоспиноров не имеют узлов, в отличие от валентных псевдоспиноров. Проблема деления на ноль, которая возникает при обращении уравнений ХФ в случае валентных псевдоспиноров, решается путем интерполяции соответствующих компонент ОРЭПО в окрестности узла.

В наших расчетах мы использовали оператор ОРЭПО (GRECP) с сепарабельной поправкой:

$$
\begin{aligned}
\mathbf{U}^{\mathrm{GRECP}} &= U_{n_vLJ}(r) + \sum_{l=0}^{L}\sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2}[U_{n_vlj}(r) - U_{n_vLJ}(r)]\mathbf{P}_{lj} \\
&+ \sum_{n_c}\sum_{l=0}^{L}\sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2}\{[U_{n_clj}(r) - U_{n_vlj}(r)]\widetilde{\mathbf{P}}_{n_clj} + \widetilde{\mathbf{P}}_{n_clj}[U_{n_clj}(r) - U_{n_vlj}(r)]\} \\
&- \sum_{n_c,n_c'}\sum_{l=0}^{L}\sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2}\widetilde{\mathbf{P}}_{n_clj}\Big[\frac{U_{n_clj}(r) + U_{n_c'lj}(r)}{2} - U_{n_vlj}(r)\Big]\widetilde{\mathbf{P}}_{n_c'lj},
\end{aligned}
\qquad (2.19)
$$

где

$$\mathbf{P}_{lj} = \sum_{m_j=-j}^{j}|ljm_j\rangle\langle ljm_j|$$

$$\widetilde{\mathbf{P}}_{n_clj} = \sum_{m_j=-j}^{j}|\widetilde{n_cljm_j}\rangle\langle\widetilde{n_cljm_j}|,$$

$|ljm_j\rangle\langle ljm_j|$ — проектор на двухкомпонентную спин-угловую функцию χ_{ljm_j}, $|\widetilde{n_cljm_j}\rangle\langle\widetilde{n_cljm_j}|$ — проектор на внешние остовные псевдоспиноры $\widetilde{\varphi}_{n_clj}\chi_{ljm_j}$, L на единицу больше чем наивысшее орбитальное квантовое число для внутренних остовных (удаленных из расчета с РЭПО) спиноров, и $J = L+1/2$.

Первая строка в выражении (2.19) представляет собой стандартный радиально-локальный оператор РЭПО. Как было продемонстрировано в [6], оператор ОРЭПО в форме (2.19) оптимален для расчета состояний, в которых числа заполнения внешних остовных оболочек приблизительно такие же как в состояниях, используемых при генерации ОРЭПО (т.е. для переходов без возбуждений из внешних остовных оболочек).

2.3 Результаты расчетов атома и иона свинца.

Энергии переходов между пятью низколежащими термами атома свинца были рассчитаны с использованием четырехкомпонентных версий ТВ2/КВ и РСК-ОД. Точность построенного нами ОРЭПО [6] и РЭПО, построенного позже Ф. Кристиансеном с соавторами [58] (далее обозначаемого как РЭПО(ФК)) была протестирована в расчетах нейтрального атома Pb и иона Pb^{2+}. С использованием как РЭПО(ФК), так и ОРЭПО 22 (20) валентных и внешних остовных электронов были включены в расчеты Pb (Pb^{2+}). Далее мы будем ссылаться на $6s$ и $6p$ оболочки как на валентные и на $5d$, $5p$ и более глубоколежащие оболочки как на остовные. Во всех расчетах использовалась модель точечного ядра. В атоме Pb эффект конечного размера ядра не должен приводить к заметным изменениям энергий переходов, так как $6s$-оболочка заполнена во всех ведущих конфигурациях рассматриваемых состояний ($6s$-электроны имеют заметную плотность на ядре Pb). Во всех таблицах максимальная погрешность определена как $\max\limits_{i>j}^{M}|\delta E_i - \delta E_j|$, средняя погрешность $2\sum\limits_{i>j}^{M}|\delta E_i - \delta E_j|/[M(M-1)]$, и $\delta E_i = E_i^{RECP} - E_i^{DC}$ — разница в полных энергиях из расчетов с РЭПО и гамильтонианом ДК.

2.3.1 Вклады от корреляций с остовными оболочками

Вычисленные энергии переходов представлены в таблице 2.4. В расчетах методами КВ, ТВ2/КВ и РСК-ОД соответственно использовались ОК-базисы [3,5,3,2], [7,6,6,4,4]/[3,5,3,2] и [7,6,6,4,4] (схема обозначений для базисных наборов введена в разделе 1.1). Базисный набор для РСК-ОД расчета совпадает с ТВ2 частью базиса для ТВ2/КВ расчета. Схема, использованная при генерации ОК-базисов, описана в главе 1.

Наибольшая погрешность в энергиях переходов в четырехэлектронном КВ расчете, 1707 $см^{-1}$, уменьшается до 492 $см^{-1}$ при коррелировании 36 электронов. Как и ожидалось, наибольшее изменение в энергии переходов вносит учет В-ВО корреляций с оболочкой $5d$

(см. 14-электронные результаты ТВ2/КВ и РСК-ОД расчетов в таблице 2.4). Соответствующий вклад в энергии переходов составил до 1300 см$^{-1}$. Довольно большой вклад от корреляций с $4f$ электронами (до 170 см$^{-1}$) связан с тем, что оболочка $4f$ энергетически близка к внешним остовным оболочкам. Несмотря на достаточно малый средний радиус, орбитальные энергии $4f$ спиноров очень близки к энергиям $5s$ спиноров.

На основании расчетов методом РСК-ОД мы провели детальный анализ корреляций с электронами из $4f$-оболочки. Данный анализ показывает, что главный вклад в энергии переходов от корреляций с электронами из $4f$-оболочки дают угловые В-ОВ корреляции типа $(4f, 6p) \to (g, d)$ и $(4f, 6s) \to (g, p)$, при этом радиальные компоненты виртуальных корреляционных спиноров имеют схожее распределение с радиальными компонентами занятых спиноров, но угловой момент на единицу больше. Вклад в энергии переходов от корреляций первого типа находится на уровне 50-150 см$^{-1}$ для разных термов. Вклад от корреляций второго типа находится на уровне 20-50 см$^{-1}$ и имеет противоположный вкладу от корреляций первого типа знак (детали расчетов представлены в [59]). Для оболочек $5s$ и $5p$ корреляции такого типа подавлены — например, корреляция $(5p, 6p) \to (5d, nd)$ запрещена в ведущем порядке по ТВ, поскольку оболочка $5d$ занята.

Представляет интерес сравнение проведенных нами расчетов с ОК-базисом [7,6,6,4,4] и расчетов методом РСК с промежуточным гамильтонианом и неконтрактированным базисом примитивных гауссовых функций [35,26,21,16,11,9,9,7,7], выполненным группой из Тель-Авивского университета годом позже [30]. Как видно из таблицы 2.4 для всех уровней, за исключением наиболее высоко лежащего уровня $^1S_0$, погрешности в воспроизведении энергий переходов находятся в хорошем согласии. При этом ОК-базис эквивалентен спин-орбитальному базису с 231 функцией, а базис, использованный в [30] — спин-орбитальному базису с 1703 функциями.

2.3.2 Точность ОРЭПО в сравнении с РЭПО(ФК)

Погрешности в расчете энергий переходов, возникающие при переходе к приближению РЭПО(ФК) или ОРЭПО, были проанализированы при сравнении расчетов с гамильтонианом ДК и эффективным гамильтонианом (2.18). ОК-базис [3,5,3,2] использовался в четырехэлектронных КВ и РСК-ОД расчетах. Предварительные расчеты с РЭПО показали, что желательно генерировать базисы для расчетов с гамильтонианами ДК, РЭПО(ФК) и ОРЭПО независимо. Для минимизации вычислительных затрат была использована упрощенная схема генерации базисных наборов. Расчет с этими базисами, тем не менее, дает очень хорошее согласие с энергиями переходов из ДХФ/РСК-ОД расчета, приведенными в таблице 2.4 (с ОК-базисом).

Для каждого гамильтониана (с ОРЭПО, РЭПО(ФК) и ДК) использовалась схема генерации близкая к ОК-схеме, описанной в главе 1: во-первых, группа спиноров в каждой симметрии получалась из расчетов методом ССП с использованием функционала (1.3). Следующие функции получались путем умножения последней отселектированной функции в данной симметрии на радиальную переменную r (см. [20]). Малые компоненты для биспиноров получались с использованием условия кинетического баланса. Затем производилась ортогонализация полученных функций, и на полученном базисе выполнялся корреляционный расчет. Таким образом базис расширялся до тех пор, пока изменение энергетического функционала составляло более 50 см$^{-1}$. В рамках данной процедуры были построены базисные наборы [15,14,12,8] для РСК-ОД и ТВ2/КВ расчетов с коррелированием 14-ти и 22-х электронов Pb. Та же схема применялась для Pb^{2+}, в данном случае получились базисы [6,6,8,5,4] для двухэлектронного КВ и [15,14,12,8] для 12-ти и 20-ти электронного РСК-ОД.

Результаты ОРЭПО/РСК и ОРЭПО/ТВ2/КВ расчетов для термов Pb с ведущей конфигурацией $6p^2$ представлены в таблице 2.3. Точность ОРЭПО для данных термов только в 1.5 раз выше, чем точность РЭПО(ФК). Однако расчеты переходов между термами с изменением ведущей конфигурации $6s^2 \rightarrow 6s6p$ (таблица 2.2) показывают, что средняя точность ОРЭПО примерно в восемь раз выше, а максимальная погрешность примерно в десять раз ниже чем точность РЭПО(ФК). Таким образом, оба РЭПО дают удовлетворительную точность при описании спектра возбуждений Pb, тогда как ОРЭПО значительно точнее при описании спектра Pb^{2+}, что говорит о лучшем описании состояния $6s$ электронов в случае ОРЭПО, чем в случае с РЭПО(ФК).

2.4 Вклады от трех- и четырехчастичных корреляций. Поправка на валентное КВ.

Из таблицы 2.4 видно, что учет только одно- и двухчастичных кластерных амплитуд в методе РСК недостаточен для расчетов энергий переходов атома свинца с химической точностью. Это также видно из сравнения валентных КВ и РСК-ОД расчетов. Поскольку наш КВ расчет очень близок к полному четырехэлектронному КВ (наименее важные из четырехчастичных возбуждений не были включены в расчет, мы оцениваем отклонение от результатов полного КВ для энергий переходов как не превышающее 50 см$^{-1}$ и для полных энергий не более 100 см$^{-1}$), разница в энергиях соответствует пренебрежению в РСК-ОД расчете трех- и четырех-частичными кластерными амплитудами. Данный вклад весьма значителен для всех термов, за исключением уровня $^1D_2$, для которого полные энергии практически равны. Анализируя корреляционную структуру для четырех валентных электронов для термов $^1D_2$ и $^1S_0$ можно отметить различное поведение КВ поправки даже в (s,p)-базисе (таблица 2.4). Это показывает, что некоторые четырехэлектронные корреляции, которые не описываются в рамках приближения РСК-ОД, запрещены в состоянии $^1D_2$ по симметрии и значительны для терма $^1S_0$.

Рассмотрим четырехчастичные виртуальные возбуждения для компоненты терма $^1D_2$ с максимальной проекцией на ось z, $J_z = 2$, с ведущей конфигурацией $6s^2_{1/2}\ 6p^1_{3/2,+1/2}6p^1_{3/2,+3/2}$. Четырехкратные возбуждения типа $6s^2 6p^2 \to 6p^4$ невозможны из данной конфигурации, поскольку J_z должен сохраняться. Такие возбуждения описывают поляризацию валентных электронов, в частности, примесь тетраэдрической конфигурации, которая минимизирует энергию межэлектронного отталкивания (при заданном среднем радиусе) для четырех электронов. Такого рода возбуждения разрешены для состояния $^1S_0$, для которого они дают наиболее важные корреляционные вклады.

Заметная разница между полными энергиями в четырехэлектронных РСК-ОД и КВ расчетах связана с пренебрежением в методе РСК-ОД трех- и четырех-частичными кластерными амплитудами. Соответствующие голдстоуновские диаграммы включают в себя связанные трех- и четырехчастичные члены, возникающие впервые во втором и третьем порядке теории возмущений соответственно. Заметим, что точность воспроизведения энергии перехода между состояниями $^1D_2$ и $^1S_0$ практически не зависит от числа коррелируемых электронов (см. таблицу 2.4). Влияние кластерных амплитуд высших порядков можно оценить, используя *"поправку на валентное КВ"* (ВКВ поправку), под которой понимается разница $E_i^{4e-CI}-E_i^{4e-RCC}$, добавляемая затем к полным энергиям, получаемым в N-электронном РСК-ОД расчете ($N = 14, 22, 36$). Здесь предполагается, что эффект от добавления трех- и четырехчастичных амплитуд в четырехэлектронном РСК-ОДТЧ расчете (который *эквивалентен* полному четырехэлектронному КВ расчету) не меняется сильно при коррелировании большего числа электронов и учета остовно-остовных и остовно-валентных корреляций. Отметим, что путем расширения модельного подпространства в рамках метода РСК-ОД в пространстве Фока невозможно добиться полного описания трех- и четырехчастичных членов, не включенных в РСК-ОД расчет на валентных электронах.

Результаты расчетов методом РСК-ОД с ВКВ поправкой приведены в таблице 2.4. Как видно, после введения ВКВ поправки максимальная погрешность в воспроизведении экспериментальных энергий переходов уменьшается почти в четыре раза, с 821 см$^{-1}$ до 217 см$^{-1}$. Такая точность уже соответствует уровню химической точности. Как видно из таблиц 2.4 и 2.4 расчет методом РСК-ОД с ВКВ поправкой дает лучшую точность в описании энергий переходов, чем ТВ2/КВ-расчет при одинаковом числе коррелируемых электронов. Это можно было ожидать, поскольку описание остовно-валентных корреляций в рамках ТВ2 не позволяет в общем случае достигать уровня химической точности. Стоит отметить, что, как показали проведенные нами позже расчеты электронной структуры атома свинца с гамильтонианом Дирака-Хартри-Фока-Брейта (ДХФБ), включение брейтовского взаимодействия должно еще более уменьшить погрешность РСК-расчета для энергий переходов [60] (см. также [61] относительно учета брейтовского взаимодействия).

Таблица 2.1: Абсолютные погрешности в воспроизведении экспериментальных энергий переходов атома Pb в расчетах методами РСК-ОД, КВ и ТВ2/КВ с гамильтонианом ДК при разном числе коррелируемых электронов для состояний с ведущей конфигурацией $6s^2 6p^2$. При расчете с 14, 22 и 36 электронами методом РСК-ОД использовался ОК-базис [7,6,6,4,4]. Все значения в см$^{-1}$.

Терм	Экспер. энергии переходов	Погрешности[1] в энергиях переходов						
		КВ	РСК-ОД				РСК-ОД[2]	ТВ2/КВ
		Число коррелируемых электронов						
		4	4	14	22	36	36	36
$^3P_0$	0	0	0	0	0	0	0	0
$^3P_1$	7819	-807	-1161	-630	-450	-414	-288	-365
$^3P_2$	10650	-752	-1229	-539	-364	-320	-343	-282
$^1D_2$	21457	-1707	-2263	-963	-618	-530	-605	-402
$^1S_0$	29466	-1553	-1362	-70	199	291	-208	90
Макс. погрешность		2263	1707	963	817	821	605	492
Средн. погрешность		945	843	497	417	411	262	270

[1] Абсолютные погрешности вычислены как разности между энергиями перехода в расчетах методом РСК-ОД с использованием точечной модели ядра и экспериментальными значениями.

[2] Данные из работы A.Landau *и др.* с базисом [35,26,21,16,11,9,9,7,7] (J.Chem.Phys. **114**, 2977, (2001)).

Таблица 2.2: Абсолютные погрешности[1] расчетов с ОРЭПО и РЭПО(ФК) в воспроизведении соответствующих полноэлектронных (с гамильтонианом ДК) энергий перехода для низколежащих состояний катиона Pb^{2+}. Все величины в $см^{-1}$.

Конфигурация	Терм	Экспер. энергии перехода	ОРЭПО[2]			РЭПО(ФК)[3]		
			Число коррелируемых электронов					
			2	12	20	2	12	20
$6s^2$	$^1S_0$	0	0	0	0	0	0	0
$6s^16p^1$	$^3P_0$	60397	-40	-187	-192	-279	1247	1292
$6s^16p^1$	$^3P_1$	64391	-43	-177	-173	-295	1312	1318
$6s^16p^1$	$^3P_2$	78984	-45	-105	-122	-358	1439	1504
$6s^16p^1$	$^1P_1$	95340	-131	-52	-27	-431	2049	2035
Макс. погрешность			131	187	192	431	2049	2035
Средн. погрешность			53	103	106	187	858	856

[1]Абсолютные погрешности вычислены как разности между энергиями перехода в РЭПО и ДК расчетах методом РСК-ОД (12 и 20 электронов) и КВ (2 электрона) с использованием точечной модели ядра.

[2]Тупицын *и др.* , 1995 [5]; Мосягин *и др.* , 1997 [6].

[3]Параметры данного варианта РЭПО получены из личной переписки (Ф. Кристиансен, 1999)

Таблица 2.3: Абсолютные погрешности[1] РЭПО и РЭПО(ФК) расчетов в воспроизведении соответствующих полноэлектронных (с гамильтонианом ДК) энергий перехода для низколежащих состояний атома Pb. Все величины в см^{-1} .

Терм[2]	Экспер.	РСК-ОД				ТВ2/КВ			
		ОРЭПО[3]		РЭПО(ФК)[4]		ОРЭПО[3]		РЭПО(ФК)[4]	
		Число коррелируемых электронов							
		4	22	4	22	4	22	4	22
$^3P_0$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^3P_1$	7819	12	57	17	79	26	69	31	58
$^3P_2$	10650	13	52	35	85	36	77	38	66
$^1D_2$	21457	24	86	75	169	46	120	76	81
$^1S_0$	29466	48	107	76	152	57	127	77	161
Макс. погрешность		48	107	76	169	57	127	77	161
Средн. погрешность		22	50	44	82	27	65	40	63

[1]Абсолютные погрешности вычислены как разности между энергиями перехода в расчетах методами РЭПО/РСК-ОД и ДК/РСК-ОД (14 и 22 электрона) и КВ (4 электрона) с использованием точечной модели ядра.

[2]Ведущая конфигурация — $6s^2 6p^2$.

[3]Тупицын *и др.* , 1995 [5]; Мосягин *и др.* , 1997 [6].

[4]Параметры данного варианта РЭПО получены из личной переписки (Ф. Кристиансен, 1999)

Таблица 2.4: Вклады от трех- и четырехчастичных амплитуд в полные энергии термов и абсолютные погрешности для энергий перехода с валентной КВ поправкой. Все значения в см$^{-1}$.

Терм (Ведущая конфигурация)	Базис			Погрешности в энергиях переходов[2]		
	[3, 5]	[3, 5, 3]	[3, 5, 3, 2]			
	Δ^1	Δ^1	Δ^1			
	Число коррелируемых электронов					
	4	4	4	14	22	36
$^3P_0$ $(6s^2_{1/2}6p^2_{1/2})$	-334	-690	-586	0	0	0
$^3P_1$ $(6s^2_{1/2}6p^1_{1/2}6p^1_{3/2})$	-120	-389	-232	-276	-96	-60
$^3P_2$ $(6s^2_{1/2}6p^1_{1/2}6p^1_{3/2})$	-104	-242	-109	-62	113	157
$^1D_2$ $(6s^2_{1/2}6p^2_{3/2})$	-11	47	-30	-407	-62	26
$^1S_0$ $(6s^2_{1/2}6p^2_{3/2})$	-412	-680	-777	-261	8	100
Макс. погрешность	412	737	777	407	209	217
Средн. погрешность	196[3]	410[3]	347[3]	206	88	106

[1] ВКВ поправка: $\Delta_i = E_i^{CI} - E_i^{RCC}$.

[2] Абсолютные погрешности вычислены как разности между энергиями перехода в расчетах методом ДК/РСК-ОД с валентной КВ поправкой и экспериментальными значениями.

[3] $\Delta_{av} = \frac{1}{5}\sum\limits_{i=1}^{5} |E_i^{CI} - E_i^{RCC}|$

Глава 3

Расчет валентных свойств: спектроскопические параметры низколежащих термов молекулы PbH

В качестве тестовых систем для молекулярных расчетов удобно выбирать моногидриды тяжелых элементов из-за их, как правило, простой электронной структуры, что позволяет выполнять прецизионные расчеты с приемлемыми вычислительными издержками. Кроме того, ранее было высказано предположение, что потенциальная кривая для состояния ${}^4\Sigma^-_{1/2}$ может иметь два минимума [21], что имитирует наличие в молекулярном спектре двух близколежащих состояний [62]. В данной работе осуществлена проверка этой гипотезы.

Особенности метода МСД-КВ В методе МСД-КВ используются отобранные (по энергетическому порогу поправки ТВ2 к некоторым ссылочным функциям) *конфигурационные функции* (КФ или CF — configuration functions). Если КФ является собственной функцией операторов квадрата полного спина $\boldsymbol{S^2}$ и его проекции на ось z, $\boldsymbol{S_z}$, то КФ называется “спин-адаптированной” (САФ или SAF — spin-adapted function). Соответственно, в систему уравнений КВ включаются только те САФ, $|\Phi_I>$, для которых поправка второго порядка теории возмущений к энергии для ссылочного состояния $|\Psi_0>$

$$\Delta E_I = \frac{|<\Phi_I|H|\Psi_0>|^2}{E_I - E_0} \tag{3.1}$$

больше некоторого порога T. Здесь гамильтониан H тот же, что использовался при описании метода КВ в главе 2, он определяется выражением (2.1).

Рассмотрим стадии КВ расчета с селектированием конфигураций в схеме МСД-КВ:

(1) ССП (или МК ССП) расчет молекулы с усредненной по спину частью РЭПО, входящей в $\mathbf{H}^{[0]}$; отбор виртуальных орбиталей для генерирования спин-адаптированных (многоэлектронных) функций $\Phi_I^{(n)\Lambda S}$;

(2) выбор наиболее важных (“ссылочных”, “mains” или “references”) САФ $\Phi_I^{(0)\Lambda S}$ и диагонализация на них гамильтониана, т.е. генерация начального приближения для искомых состояний $\Psi_I^{(0)SO}$;

(3) селектирование многоэлектронных однократно- ($\Phi_I^{(1)\Lambda S}$) и двукратно-возбужденных ($\Phi_I^{(2)\Lambda S}$) САФ по ТВ2 с порогами T_1 и T_2:

$$\frac{|<\Phi_I^{(1,2)\Lambda S}|\mathbf{V}^{corr}+\mathbf{H}^{SO}|\Psi_J^{(0)SO}>|^2}{E_I^{(1,2)\Lambda S}-\mathcal{E}_J^{(0)SO}} \quad \geq \quad T_{1,2} \ , \tag{3.2}$$

(4) нахождение ряда нижних решений Ψ_J^{SO} гамильтониана на пространстве отселектированных конфигураций с использованием процедуры Дэвидсона и метода “двойной группы” для учета симметрии релятивистского расчета;

(5) учет поправок на нулевой порог ($T{=}0$) и n-кратные возбуждения, $n{=}3,4\ldots$ (поправка на полное КВ (ППКВ) или обобщенная поправка Дэвидсона) — для построения потенциальных кривых и расчета спектроскопических свойств.

Мы провели три серии МСД-КВ расчетов потенциальных кривых для четырех состояний, сходящихся к двум низшим диссоциационным пределам молекулы PbH. Учитывались корреляции пяти валентных электронов, тогда как электроны на оболочках $5s_{1/2}$, $5p_{1/2,3/2}$ и $5d_{3/2,5/2}$ были заморожены из двухкомпонентного ОРЭПО/ССП расчета основного состояния иона Pb^{2+} (конфигурация $6s^2_{1/2}$). В первой серии расчетов несколько наиболее низколежащих КФ в неприводимых представлениях нерелятивистской точечной группы симметрии C_{2v} использовались в качестве первого приближения для Ψ_0 (т.е. как ссылочные конфигурации). В следующих двух сериях в качестве ссылочных конфигураций использовались КФ, при которых коэффициенты КВ разложения, C_I, имели наибольшие абсолютные значения после предыдущей серии расчетов. Селектирование ссылочных конфигураций осуществлялась таким образом, чтобы их полный вклад в волновую функцию ($C^2_{ref} \equiv \sum_{I \in ref} C^2_I$) был примерно равен 96% для второй серии расчетов и 98% для третьей серии для каждого из рассматриваемых состояний и межъядерных расстояний [63].

Поскольку программный пакет MRD-CI позволяет использовать только группу симметрии D_{2h} и ее подгруппы, все расчеты проводились с использованием двойной релятивистской группы симметрии C^*_{2v} . Молекулярные спин-орбитали вычислялись в ССП расчете с использованием модуля SCF программного пакета MOLCAS [40]. ОК-базис на свинце [6,4,3,2] был построен в соответствии с обобщенной корреляционной схемой генерации базисных наборов. Для атома H использовался базисный набор из работы [19], редуцированный до [3,2,1]. ОСБН оценивалась при расчете атома Pb в молекулярном базисе. В нашем расчете ОСБН ни при каком межъядерном расстоянии не превышала 70 см$^{-1}$. Следующая формула использовалась для оценки энергии на порог T=0:

$$E_{T=0} \simeq E_{T=T_k} - \lambda \sum_{\Delta E_I < T_k} \Delta E_I \ , \qquad (3.3)$$

где $E_{T=T_k}$ — полные энергии состояний, рассчитанные при порогах T_k, ΔE_I — понижение энергии за счет САФ, не отобранных в процедуре селектирования, оцененное выражением 3.1. Постоянная λ определяется из расчетов с двумя порогами, T_1 и T_2:

$$E_{T=T_1} - \lambda \sum_{\Delta E_I < T_1} \Delta E_I \quad = \quad E_{T=T_2} - \lambda \sum_{\Delta E_I < T_2} \Delta E_I \ . \qquad (3.4)$$

При применении T=0-поправки к энергии во втором порядке теории возмущений величина λ не превышала 3 с порогами селектирования от $5 \cdot 10^{-7}$а.е. до $3 \cdot 10^{-8}$а.е. Потенциальные кривые для четырех низколежащих электронных состояний приведены на графике 3.1. Спектроскопические постоянные для рассчитанных состояний были вычислены методом Данхэма в приближении Борна-Оппенгеймера с использованием программы DUNHAM-SPECTR.

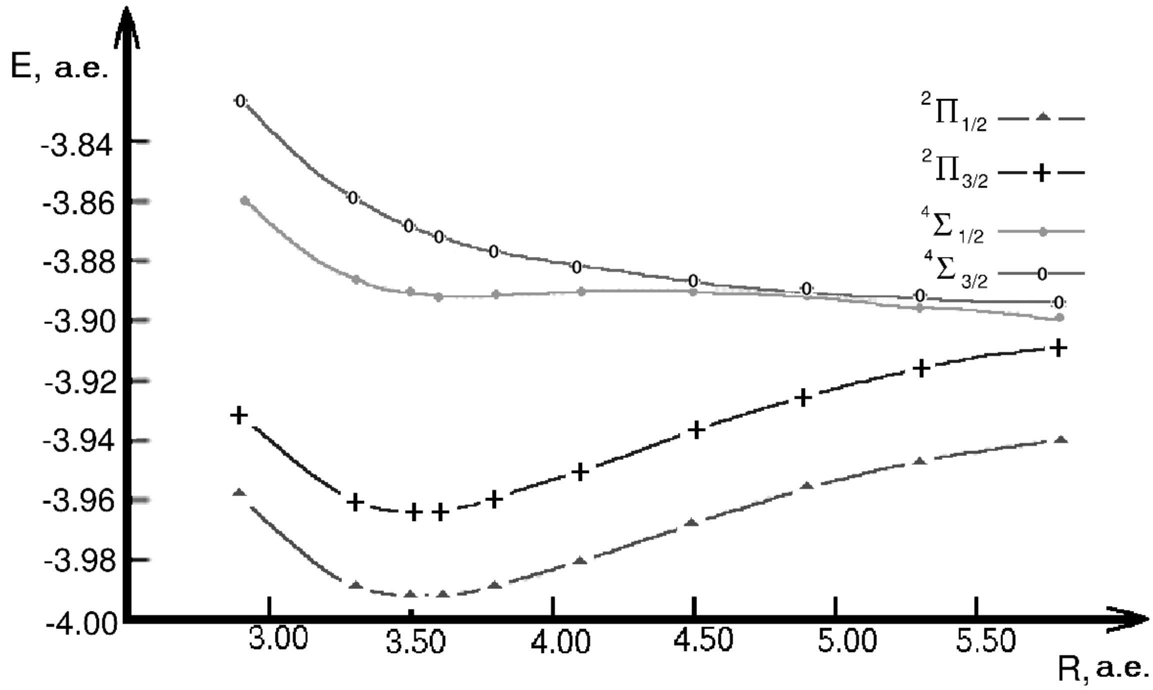
Спектроскопические постоянные для основного и первого возбужденного состояний приведены в таблице 3. В расчете достигнуто очень хорошее согласие с экспериментальными данными. Кроме того, как это видно из графика 3.1, не подтверждается гипотеза о наличии двух минимумов на потенциальной кривой состояния $^4\Sigma^-_{1/2}$. Наличие таких минимумов означало бы присутствие в спектре двух близколежащих линий, так как тогда существовало бы два наиболее вероятных межъядерных расстояния.

Таблица 3.1: Спектроскопические постоянные низколежащих состояний молекулы PbH, полученные из валентного (пятиэлектронного) ОРЭПО/МСД-КВ расчета.

Терм	Расчет	Эксперимент
$^2\Pi_{1/2}$	$R_e = 1.87A$	$R_e = 1.838A$
	$\omega_e = 1686$см$^{-1}$	$\omega_e = 1564$см$^{-1}$
	$T_e = 6427$см$^{-1}$	$T_e \sim 6900$см$^{-1}$ [a]
$^2\Pi_{3/2}$	$R_e = 1.855A$	
	$\omega_e = 1727$см$^{-1}$	

[a] Неопубликованные данные А.Финк и др. (Германия, Вупперталь, 2001)

Рис. 3.1: Потенциальные кривые из ОРЭПО/5e-МСД-КВ расчета PbH. Межъядерное расстояние (ось X) и полная валентная энергия (ось Y) в а.е.



Глава 4

Расчет остовных свойств: P,T-нечетные эффекты в молекуле ^{207}PbO

4.1 Поиск ЭДМ электрона в атомах и молекулах. Актуальность молекулярных расчетов.

Известно, что наличие постоянного электрического дипольного момента (ЭДМ) у элементарных частиц противоречит принципу сохранения пространственной четности (P) и временно́й инвариантности (T) для невырожденных по четности квантовых систем в стационарном состоянии [64]. Открытие эффектов несохранения P-четности [65], а затем и комбинированной CP-четности (C — операция зарядового сопряжения) [66] сделали поиск ЭДМ элементарных частиц одним из наиболее актуальных направлений экспериментальных исследований в физике фундаментальных взаимодействий. В соответствии с CPT теоремой (CPT теорема подробно обсуждается в [67]), нарушение CP-четности должно приводить к нарушению также и T-инвариантности. Однако, до сих пор не наблюдались эффекты, связанные с *прямым* нарушением T-инвариантности. С этой точки зрения поиск ЭДМ элементарных частиц представляет особенный интерес, и в этом направлении уже достигнуты впечатляющие результаты. Например, ограничение на ЭДМ нейтрона составляет в настоящее время $|d_n| < 6 \cdot 10^{-26}$ e·см [68].

Поиск ЭДМ у заряженных частиц, таких как протон и электрон, осложнен тем, что с экспериментальной точки зрения трудно создать заметное электрическое поле на заряженных частицах в течении достаточно продолжительного времени. Поэтому в настоящий момент экспериментальные усилия сосредоточены на исследовании электрически нейтральных систем, в частности, атомов и молекул. Как впервые отметил Сандарс [69], наличие ЭДМ у электрона должно в тяжелых атомах с открытыми электронными оболочками индуцировать атомный ЭДМ, многократно усиленный по сравнению с ЭДМ электрона. Далее мы будем обозначать d_e численную величину ЭДМ электрона, а жирным шрифтом — векторный оператор $\boldsymbol{d_e} = d_e\boldsymbol{\sigma}$, где $\boldsymbol{\sigma}$ — матрицы Паули. Типичный коэффициент усиления d_e в атомах тяжелых щелочных металлов составляет несколько сотен (например, 119 для Cs или -585 для Tl). Таким образом применение прецизионных методов атомной спектроскопии к поиску ЭДМ электрона является более чем оправданным. Действительно, в настоящий момент наилучшее ограничение на d_e получено в эксперименте с атомным ^{205}Tl и составляет $|d_e| < 1.6 \cdot 10^{-27}$ е·см [22].

Позже было замечено, что в гетероядерных двухатомных молекулах с тяжелым атомом коэффициент усиления d_e может достигать еще на несколько порядков больших значений, чем для тяжелых атомов [70]. Это связано с тем обстоятельством, что электронные оболочки тяжелого атома в молекуле сильно поляризованы во внутримолекулярном электрическом поле, значительно большем (до 5-6 порядков величины), чем те поля, которые можно создать в лабораторных условиях. Так, коэффициент усиления ЭДМ электрона в основном электронном состоянии молекулы ^{174}YbF составляет $1.6 \cdot 10^6$. Эксперимент на данной молекуле в настоящее время проводится в Imperial College (г. Лондон, Великобритания) группой профессора Хайндса [71]. Однако, наряду с молекулами PbF и HgF, также рассматривавшимися в качестве кандидатов для экспериментов по поиску ЭДМ электрона, молекула YbF не является оптимальной с экспериментальной точки зрения, так как представляет собой химический радикал, что, в частности, создает трудности при ее получении и в ходе эксперимента.

Молекула PbO впервые привлекла внимание как перспективная система для поиска ЭДМ электрона в 1987 году [72], но только в 2000 году развитие экспериментальной техники позволило предложить реальный эксперимент [2]. Экспериментально привлекательной молекулу PbO прежде всего делает наличие низколежащего метастабильного состояния a(1) $^3\Sigma_1^+$ со средним временем жизни порядка 80 мкс, что на порядок больше характерного времени жизни возбужденных электронных состояний в молекулах. В работе [2] статистическая чувствительность к ЭДМ электрона эксперимента на оптической ячейке с парами PbO оценена, как позволяющая детектировать $|d_e|$ на уровне 10^{-31} e·см , то есть почти на четыре порядка лучше, чем существующее ныне ограничение.

Все вышеперечисленные эксперименты объединяются непрямым характером измерений ЭДМ электрона — то есть для связи экспериментально измеряемых параметров с d_e необходим теоретический расчет электронной структуры тяжелого атома или молекулы с тяжелым атомом. Более того, без подобного расчета измерения практически теряют смысл, так как даже в случае наблюдения той или иной P,T-нечетной корреляции невозможно будет извлечь параметры, важные для физики элементарных частиц. Таким образом, теоретический расчет электронной структуры в случае PbO и других аналогичных молекул, имеет такое же важное значение, как и сам эксперимент по поиску ЭДМ электрона.

4.2 Особенности расчетов P,T-нечетных параметров. Двухшаговый метод расчета электронной структуры молекул с тяжелыми атомами.

Важность использования для поиска ЭДМ электрона (или протона) тяжелых атомов, либо соединений с тяжелыми атомами вытекает из известной теоремы Шиффа [73]. Согласно этой теореме, энергия системы нерелятивистских точечных частиц, находящихся в равновесии под действием электростатических сил, не зависит от наличия дипольных моментов у этих частиц. Достаточно легко понять эту теорему, если заметить, что среднее электрическое поле на частице, совершающей финитное движение под действием только электростатических сил, должно быть равно нулю, а значит и наличие ЭДМ у такой частицы не приведет к изменению ее энергии.

Рассмотрим нерелятивистский гамильтониан:

$$\mathbf{H}_0 = \mathbf{T} + \mathbf{V}^{pot}, \qquad \mathbf{H}_0\Psi_0 = E_0\Psi_0 \ , \tag{4.1}$$

$$\mathbf{V}^{pot} = \sum_i \left(\frac{1}{2} \sum_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + q_i \phi(r_i) \right) \ , \tag{4.2}$$

где T - кинетическая энергия всех частиц в системе, V^{pot} - потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом и внешним полем, q_i — заряд i-ой частицы, $\phi(r_i)$ — электрический потенциал в точке r_i. Тогда взаимодействие ЭДМ частиц с электрическим полем:

$$\mathbf{H}_{\text{EDM}} = \boldsymbol{d_j} \boldsymbol{E_j} = \boldsymbol{d_j} \frac{\boldsymbol{\nabla_j} \mathbf{V}^{pot}}{q_j} = i[\mathbf{Z}, \mathbf{H}_0] \ , \tag{4.3}$$

где $\boldsymbol{d_j}$ — оператор ЭДМ j-ой частицы и $\boldsymbol{E_j}$ — оператор электрического поля, а

$$\mathbf{Z} = \frac{\boldsymbol{d_j} \ \boldsymbol{p_j}}{q_j} = -i d_j \frac{\boldsymbol{\sigma_j} \ \boldsymbol{\nabla_j}}{q_j} \ , \tag{4.4}$$

оператор $\mathbf{Z}$ является *оператором сдвига*.

Поскольку ЭДМ элементарных частиц предполагается очень малым, то можно воспользоваться выражением для энергии в первом порядке теории возмущений по d_j:

$$\delta E_{\text{EDM}} = \langle \Psi_0 | \mathbf{H}_{\text{EDM}} | \Psi_0 \rangle = 0 \ ,$$

поскольку среднее значение коммутатора гамильтониана на собственных функциях данного гамильтониана равно нулю.

Таким образом, вклад в энергию системы от ЭДМ составляющих ее частиц может возникать либо за счет *конечного размера* частиц, либо за счет *релятивистских эффектов*. Поскольку электрон можно считать точечной частицей, то весь эффект, связанный с наличием ЭДМ у электрона, возникнет только за счет релятивистских эффектов.

Оператор взаимодействия ЭДМ электрона с электрическим полем получается из релятивистски ковариантного выражения взаимодействия $\boldsymbol{d_e}$ с электромагнитным полем $d_e c \gamma_4 \gamma_5 \gamma_\mu \gamma_\nu (\partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu)$ в нерелятивистском пределе [16]:

$$\mathbf{H}^r_{\text{EDM}} = -d_e \beta \boldsymbol{\Sigma} \boldsymbol{E} \ , \quad \Sigma = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix} \ , \tag{4.5}$$

где β — матрица Дирака. Однако в реальных расчетах как правило используется оператор *остаточного взаимодействия* ЭДМ электрона с электрическим полем.

Запишем гамильтониан Дирака-Кулона в виде:

$$\mathbf{H}^r_0 = \mathbf{T}^r + \mathbf{V}^{pot} \ , \tag{4.6}$$

где $\mathbf{T}^r = \sum_i (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{p} + (\beta - 1)mc^2)_i$, $\mathbf{V}^{pot}$ аналогичен $\mathbf{V}^{pot}$ в выражении (4.2), а верхний индекс r обозначает переход к релятивистскому случаю. Оператор сдвига для четырехкомпонентной ВФ записывается как:

$$\boldsymbol{Z}^r = \frac{\boldsymbol{d_j p_j}}{q_j} = -i d_j \frac{\boldsymbol{\Sigma \nabla_j}}{q_j}. \tag{4.7}$$

Важным свойством является то, что $\mathbf{Z}^r$ *коммутирует* с $\mathbf{T}^r$. Далее можно записать (для всех d_i равных d_e):

$$H^r_{\text{EDM}} = -d_e \beta \boldsymbol{\Sigma E} = -\left[\frac{d_e}{e} \boldsymbol{\Sigma \nabla}, \mathbf{H}_0\right] - d_e(\beta - 1)\boldsymbol{\Sigma E} \tag{4.8}$$

Последний член в (4.8) представляет собой *оператор остаточного взаимодействия*, который можно преобразовать к виду:

$$\mathbf{H}^d = 2d_{\text{e}} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma E} \end{pmatrix}.$$

С вычислительной точки зрения оператор $\mathbf{H}^d$ обладает большим преимуществом, так как в нем исключена та часть взаимодействия ЭДМ электрона с электрическим полем, которая обращается в нуль по теореме Шиффа, а значит отсутствует компенсация численно больших членов.

При расчетах двухатомных молекул удобно ввести величину, называемую *эффективным электрическим полем на электроне* (данное поле рассмотрено в работах [3, 17]). Достаточно естественно определить это поле следующим образом:

$$E_{\text{eff}} = \Omega W_d \ , \tag{4.9}$$

$$W_d d_e = \frac{1}{\Omega}\langle\Psi_\Omega|\sum_i \mathbf{H}_i^d|\Psi_\Omega\rangle\ , \tag{4.10}$$

где $\Omega \equiv \langle\Psi_\Omega|(\boldsymbol{J}\ \boldsymbol{n})|\Psi_\Omega\rangle$, $\boldsymbol{J}$ — оператор полного электронного момента, $\boldsymbol{n}$ — единичный вектор, направленный вдоль оси молекулы от тяжелого атома к легкому, а Ψ_Ω — волновая функция для состояния с определенной проекцией полного электронного момента на ось молекулы. E_{eff} является типичным остовным свойством, определяемым малыми компонентами биспиноров. Часто более удобно выражать E_{eff} через параметр эффективного P,T-нечетного спин-вращательного гамильтониана W_d (см. выше). Для состояний $a(1)$ и $B(1)$ молекулы PbO величины E_{eff} и W_d совпадают по абсолютному значению.

Поскольку химическая связь формируется в валентной области, нет необходимости использовать четырехкомпонентную волновую функцию в корреляционном молекулярном расчете. Можно на порядок и более сократить вычислительные затраты, если *выполнять расчет электронной структуры в валентной и остовной областях раздельно*. В ряде работ [4, 24, 25] был разработан и успешно применен *двухшаговый метод* расчета остовных свойств. Этапы двухшагового расчета следующие:

(1) Корреляционный ОРЭПО расчет: волновая двухкомпонентная *псевдо*функция после данного расчета очень хорошо воспроизводит *валентную электронную структуру*, в частности любое *валентное* свойство воспроизводится с практически такой же точностью, как и в полноэлектронном четырехкомпонентном расчете при том же уровне учета корреляций. При этом вычислительные затраты расчета с ОРЭПО на несколько порядков меньше.

(2) Поскольку оператор P,T-нечетного взаимодействия сингулярен на тяжелом ядре, то необходимо перед расчетом его матричных элементов восстановить правильную форму четырехкомпонентных спиноров в остове тяжелого атома. Это достигается при использовании процедуры невариационного одноцентрового восстановления (НОЦВ) [74], при этом для восстановления использу-

ются численные функции, что позволяет применять физически реалистичные модели ядра и исключить необходимость достаточно точного (и, соответственно, громоздкого) описания волновой функции в окрестности ядра набором гауссовых функций [75].

В расчетах ^{207}PbO использовался специально оптимизированный для расчета P,T-нечетных свойств ОК-базис (см. таблицу 4.1).

4.3 Расчет P,T-нечетных свойств в молекуле ^{207}PbO. Точность и надежность расчета остовных свойств методом РСК-ОД.

Невариационное одноцентровое восстановление (НОЦВ). Для дальнейшего рассмотрения результатов расчета P,T-нечетных свойств молекулы ^{207}PbO необходимо сказать несколько слов о схеме НОЦВ. Восстановление начинается с генерации *эквивалентных* базисных наборов атомных (центрированных на тяжелом атоме) четырехкомпонентных спиноров и двухкомпонентных псевдоспиноров (см. раздел 2.2 главы 2). Данные биспинор и псевдоспинор будем называть "эквивалентными", если они получены в ССП-расчетах *одной и той же валентной конфигурации* атома свинца или его ионов. При этом биспиноры вычисляются в ДХФ-расчете (программный пакет HFD[33]), а псевдоспиноры — в ССП-расчете с (О)РЭПО (программный пакет GRECP/HFJ[5]). Физический смысл эквивалентности понятен из графика 4.1, где изображены радиальные компоненты $\widetilde{5p_{1/2}}$-псевдоспинора и большой компоненты $5p_{1/2}$-биспинора для основного состояния иона Pb^{2+}. Видно, что в валентной области их радиальные части совпадают с очень хорошей степенью точности. В 10-ти электронных расчетах использовались эквивалентные одноцентровые (ОЦ) базисы [9,14,7], а в 30-ти электронных расчетах — [6,7,5] (обозначения для базисных наборов введены в главе 1).

Затем молекулярные *псевдоспинорбитали* переразлагаются по сгенерированному на первом этапе одноцентровому двухкомпонентному *псевдоспинорному* базису. Далее, атомные двухкомпонентные псевдоспиноры замещаются в разложении МО ЛКАС эквивалентными четырехкомпонентными спинорами, при этом коэффициенты разложения *сохраняются теми же, что и для псевдоспиноров.* Молекулярные четырехкомпонентные спиноры, построенные таким образом, автоматически ортогональны к биспинорам тяжелого атома, исключенным в расчете с ОРЭПО, поскольку атомные базисные биспиноры генерируются с использованием приближения "замороженного остова" для остовных состояний.

Среднее значение оператора электронной спиновой плотности $\sum_j \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{z}}^{\mathbf{j}}$ (где $\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{z}}^{\mathbf{j}}$ — σ_{z}-матрица Паули для j-го электрона), вычисленное при ОЦ-разложении волновой функции только по $s_{1/2}$-биспинорам мы будем называть "s-волной". Если при этом интегрирование производится только по пространству внутри ядра ^{207}Pb, то соответствующее среднее значение мы будем называть "s-волной на ядре свинца". Соответственно, электронная спиновая плотность при ОЦ-разложении волновой функции только по $p_{1/2,3/2}$-биспинорам образует "p-волну" и т.д.

Точность расчета остовных свойств Основные электронные конфигурации интересующих нас состояний в молекуле PbO имеют в схеме $\Lambda - S$-связи следующий вид:
основное состояние $X(0)$: $^1\Sigma_0^+$ $(\sigma_1^2\pi_1^4)$;
метастабильное состояние $a(1)$: $^3\Sigma_1^+$ $(\sigma_1^2\pi_1^3\pi_2^1)$;
состояние $B(1)$: $^3\Pi_1$ $(\sigma_1^1\pi_1^4\pi_2^1)$;
где σ_1 — наивысшая занятая σ-орбиталь, π_1 — наивысшая занятая в основном состоянии π-орбиталь, π_2 — орбиталь, следующая по энергии за π_1-орбиталью.

Видно, что в основной конфигурации состояния $a(1)$ открыты две π-оболочки, то есть примесь s-волны на ядре Pb возникает только за счет спин-орбитального и корреляционного взаимодействий. Кроме того, из опыта расчетов остовных свойств известно [17], что большую роль играют эффекты типа *поляризации остова*, то есть важно достаточно полно описывать остовно-валентные корреляции. Поскольку метод РСК-ОД в пространстве Фока оптимален для учета корреляций остовно-валентного типа, то этот метод был выбран для расчета параметра W_d. Для молекулы ^{207}PbO использовалась следующая схема РСК в пространстве Фока (об особенностях этого варианта метода РСК-ОД в пространстве Фока см. главу 2):

$$\begin{array}{ccccc} \mathrm{PbO}^{+} & \leftarrow & \mathrm{PbO} & \rightarrow & \mathrm{PbO}^{-} \\ & \searrow & & \swarrow & \\ & & \mathrm{PbO}^{*} & & \end{array} \qquad (4.11)$$

В качестве "калибровочного" свойства, обеспечивающего проверку точности воспроизведения электронной структуры в окрестности ядра ^{207}Pb, была выбрана постоянная сверхтонкой структуры $A_{\|}$, чей оператор также сингулярен на ядре тяжелого атома [23]:

$$\mathbf{A}_{\|} = \frac{1}{\Omega}\frac{\mu_{\mathrm{Pb}}}{I}\langle\Psi_\Omega|\sum_i(\frac{\boldsymbol{\alpha}_i \times \boldsymbol{r}_i}{r_i^3})_z|\Psi_\Omega\rangle \ , \qquad (4.12)$$

где I и μ_{Pb} — соответственно спин и магнитный момент ядра ^{207}Pb, $\boldsymbol{\alpha}_i$ — дираковские матрицы для i-го электрона и $\boldsymbol{r}_i$ — радиус-вектор в координатной системе, центрированной на ядре свинца.

Ядро ^{207}Pb моделировалось однородным распределением заряда внутри сферы с радиусом $r_{\mathrm{nucl}} = 7.12$ фм $= 1.35 \times 10^{-4}$а.е. Среднеквадратичный радиус ядра составляет 5.52 фм, что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением 5.497 фм [76].

В таблице 4.1 приведены данные РСК-ОД расчетов параметров W_d и $A_{\|}$ для состояний $a(1)$ и $B(1)$. Как видно, отклонение рассчитанной величины $A_{\|}$ от ее экспериментального значения составляет для $a(1)$ состояния 25%. Это хуже, чем точность воспроизведения $A_{\|}$ в ранее выполненных *ab initio* расчетах молекул YbF [17] и BaF [44], где точность находилась в пределах 10%.

Однако, можно отметить следующее:

(1) Метод РСК-ОД, хотя и оптимален для учета остовно-валентных корреляций, не дает хорошего описания валентно-валентных корреляций, что в частности продемонстрировано в расчете атома свинца (см. главу 2). Поскольку, как уже отмечалось, s-волна в значительной степени определяется правильным описанием корреляционной структуры, то нельзя исключать большого влияния

как на W_d, так и на $A_{\|}$ корреляционных эффектов высших порядков в валентной области. Количественным критерием может служить ВКВ-поправка к $A_{\|}$ и W_d, расчет которой проводится в настоящее время.

(2) В ^{207}PbO расчет производился для *возбужденных состояний*, тогда как во всех предыдущих аналогичных расчетах вычислялись параметры основного состояния.

К сожалению, не существует однозначной связи между точностью расчета $A_{\|}$ и W_d, поскольку оператор $A_{\|}$ — P,T-четный, и, как видно из таблицы 4.1, значение $A_{\|}$ практически полностью определяется p-волной. В то же время, оператор W_d, как нечетный оператор, смешивает s- и p-волны. Тем не менее, даже точность расчета в 30% вполне достаточна для получения значимого ограничения на d_e на первом этапе эксперимента.

Отметим, что по предварительным экспериментальным данным, полученным примерно через год после проведения соответствующих расчетов, точность воспроизведения $A_{\|}$ для состояния $B(1)$ составляет около 10%. Этот результат служит дополнительным и независимым тестом качества расчета волновой функции в окрестности ядра ^{207}Pb.

4.4 Анализ полуэмпирической модели для состояния $a(1)$ в ^{207}PbO.

Очевидно, что наиболее надежное значение для W_d может быть получено только после проведения многих прецизионных *ab initio* расчетов электронной структуры молекулы PbO различными методами и, желательно, разными группами исследователей. До того, как были выполнены прецизионные расчеты, представленные в настоящей работе, была построена полуэмпирическая модель состояния $a(1)$ молекулы PbO и на основании этой модели было получено ограничение снизу на величину W_d. Согласно [26] $|W_d| \geq 12 \cdot 10^{24} \frac{\text{Гц}}{\text{е см}}$, что не согласуется в пределах заявленной точности с величиной, полученной нами в [27]. По нашему мнению, подобное расхождение связано с невозможностью адекватного описания корреляционных эффектов в рамках модельного пространства, выбранного в [26].

Остановимся более подробно на особенностях полуэмпирической модели (ПЭМ) возбужденных состояний ^{207}PbO. В рамках приближения МО ЛКАО каждый молекулярный матричный элемент операторов $A_{\|}$ и W_d сводится к сумме атомных матричных элементов, при этом важны только коэффициенты МО ЛКАО разложения по атомным орбиталям Pb. Следуя [26], запишем МО ЛКАО разложение (в схеме $\Omega-\Omega$ связи) как:

$$\begin{aligned}|\sigma_{1,\omega}\rangle &= S_s|6s_{1/2,\omega}\rangle \\ &+S_p(-2\omega\sqrt{\frac{1}{3}}|6p_{1/2,\omega}\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}|6p_{3/2,\omega}\rangle),\end{aligned} \tag{4.13}$$

$$|\pi_{i,\omega}\rangle = P_i(2\omega\sqrt{\frac{2}{3}}|6p_{1/2,\omega}\rangle+\sqrt{\frac{1}{3}}|6p_{3/2,\omega}\rangle), \tag{4.14}$$

$$|\pi_{i,\omega'}\rangle = P_i|6p_{3/2,\omega'}\rangle, \tag{4.15}$$

где ω — проекция полного момента количества движения на ось молекулы, $\omega=\pm1/2$, $\omega'=\pm3/2$, а индекс $i=1,2$. Поскольку матричные элементы операторов $A_{\|}$ и W_d на атомных функциях $6s_{1/2}$, $6p_{1/2,3/2}$ известны из расчетов атома свинца, необходимо определить четыре неизвестных коэффициента S_s, S_p и $P_{i=1,2}$. Однако, на первой стадии в ПЭМ используется представление $\Lambda-\Sigma$-связи, т.е.:

$$|a_1\rangle \equiv |^3\Sigma_1^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\pi_{1,\lambda=-1}\pi_{2,\lambda=1}\rangle + |\pi_{1,\lambda=1}\pi_{2,\lambda=-1}\rangle)|\alpha\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\pi_{1,-1/2}\pi_{2,3/2}\rangle+|\pi_{1,3/2}\pi_{2,-1/2}\rangle\right), \tag{4.16}$$

где $|a_1\rangle$ обозначает волновую функцию для состояния $a(1)$ с проекцией полного электронного момента $+1$, α — спиновая функция. Затем, с учетом спин-орбитального взаимодействия, волновая функция состояния $a(1)$ модифицируется как:

$$|a_1\rangle = c_\alpha|\pi_{1,3/2}\hat{\pi}_{2,-1/2}\rangle + s_\alpha|\hat{\pi}_{1,-1/2}\pi_{2,3/2}\rangle, \tag{4.17}$$

с некоторыми эффективными π-орбиталями:

$$|\hat{\pi}_{i,1/2}\rangle = c_i|\pi_{i,1/2}\rangle + s_i|\sigma^*_{1/2}\rangle, \tag{4.18}$$

где $\sigma^*_{1/2}$ — некоторая виртуальная σ-орбиталь, примешивающаяся к $\pi_{i,1/2}$ за счет спин-орбитального взаимодействия. Коэффициенты c_α,s_α,c_i

и s_i определяются из доступных экспериментальных данных (по состояниям $A(0^+)$, $B(1)$, $D(1)$ и т.д.). В результате получены следующие ограничения на параметры модельной функции в ПЭМ:

$$\left\{ \begin{array}{lllllll} s_1 & \leq & 0.05; & 0.37 & \leq & s_2 & \leq & 0.47 \\ S_p^2 & \leq & 0.35; & & & S_s^2 & \geq & 0.55. \end{array} \right. \tag{4.19}$$

Как видно, в ПЭМ наибольший вклад в наивысшую занятую σ-орбиталь (σ_1) дает $6s_{1/2}$ функция на атоме свинца с весом ~ 0.5 (соответствующий МО ЛКАО коэффициент ~ 0.7). Однако, уже из простой ионной модели, где два валентных p-электрона свинца переходят на кислород и достраивают его незаполненную p-оболочку, можно видеть, что наивысшая занятая σ-орбиталь должна в основном формироваться за счет $2p_\sigma$-состояния на O и $6p_\sigma$-состояния на Pb. Нижним индексом σ мы обозначаем ту компоненту атомной p-функции, которая может примешиваться к молекулярному σ-состоянию. Проведенные нами расчеты наинизшего состояния $^3\Sigma^+$ методом ССП с ограниченным активным пространством (ОАПССП) (описание этой схемы приведено ниже) с усредненным по спину ОРЭПО (УОРЭПО) также дают вес $6s_\sigma$-состояния для наивысшей занятой σ-орбитали между 0.04 (для 10 активных электронов) и 0.1 (для 30 активных электронов). При этом вес $2p_\sigma$-состояния ~ 0.5 и вес $6p_\sigma$-состояния ~ 0.1.

Как уже отмечалось, s-волна на ядре Pb в состоянии $a(1)$ возникает за счет спин-орбитального и корреляционного взаимодействий. Рассмотрим сначала влияние спин-орбитального взаимодействия. Если в выражении (4.18) выбрать c_i и s_i так, чтобы величина фактора $G_\parallel$ соответствовала своему экспериментальному значению 1.84, в качестве σ^*-орбитали выбрать из полного пространства орбиталей, полученных в ССП с ограниченным активным пространством (ОАПССП) расчете, такую орбиталь, для которой матричный элемент $\langle \pi_{1/2} | \mathbf{H}^{SO} | \sigma_{1/2} \rangle$ имеет максимальное значение, то типичная величина $A_\parallel$ для модельной функции (4.17) составит ~ -3000 МГц (конкретная величина зависит от того, из какого расчета, 10-ти или 30-ти электронного, получены орбитали). Недостающие до экспериментального значения $A_\parallel$ (см. таблицу 4.1) примерно -1000 МГц нельзя получить в рамках выбранного модельного пространства без учета корреляционных эффектов.

Если исключить из рассмотрения спин-орбитальное взаимодействие, то s-волна на ядре ^{207}Pb в состоянии $a(1)$ возникнет только за счет корреляционного взаимодействия. Мы провели ряд расчетов методом ОАПССП (см. таблицу 4.2) с усредненным по спину ОРЭПО (УОРЭПО). Далее мы будем для краткости опускать упоминание об УОРЭПО, просто ссылаясь на ОАПССП-расчет. Несколько слов о структуре расчета данным методом: при ОАПССП-расчете [38] все пространство орбиталей делится на

1. *замороженные*, всегда дважды занятые, не меняются при проведении расчета;
2. *неактивные*, всегда дважды заняты;
3. *активные*, число заполнения для данных орбиталей может иметь любое значение между 0 и 2;

В свою очередь, все пространство активных орбиталей разбивается на три подпространства:

1. *RAS1*— в этом подпространстве может быть не более двух дырок;
2. *RAS2*— в этом подпространстве может быть любое число частиц;
3. *RAS3*— в этом подпространстве может быть не более двух частиц;

Изменяя число активных орбиталей и параметры RAS1, RAS2 и RAS3 можно изменять уровень учета корреляций. Как видно из таблицы 4.2, при увеличении пространства RAS3, то есть при улучшении уровня учета корреляций, постоянная $A_{\|}$ *увеличивается* (по абсолютной величине), тогда как W_d *уменьшается и меняет знак.* Поэтому вполне вероятно, что корреляционные вклады для W_d скорее компенсируют друг друга, чем действуют кумулятивно, что также соответствует теоретическому анализу. Более детально влияние корреляций на величину W_d будет рассмотрено в [77].

Рис. 4.1: Радиальные компоненты $\widetilde{5p_{1/2}}$ псевдоспинора и большой компоненты (БК) $5p_{1/2}$-биспинора. Расстояние по оси X и амплитуда по оси Y в а.е.

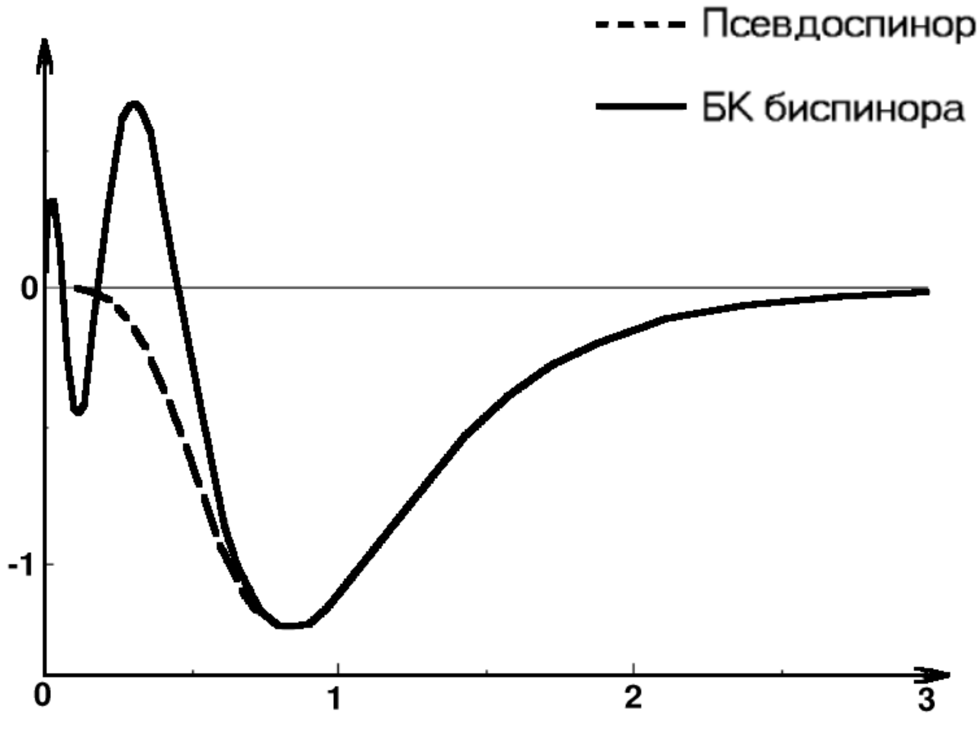


Таблица 4.1: Параметры $A_{\|}$ (в МГц) и W_d (в $10^{24}\frac{\text{Гц}}{\text{е см}}$), рассчитанные для состояний $a(1)$ и $B(1)$ молекулы ^{207}PbO. ОК-базисы на свинце $(15s16p12d9f)/[5s7p4d2f]$ для 10-ти электронного РСК-ОД и $(14s18p16d8f)/[4s7p5d3f]$ для 30-ти электронного РСК-ОД и 10-ти электронного ОАПССП расчетов. Редуцированный КС-базис Даннинга на кислороде (библиотека MOLCAS-4.1) — $(10s5p2d)/[4s3p2d]$. Для состояния $a(1)$ экспериментальное значение $A_{\|} = -4113$МГц. Для состояния $B(1)$ предварительное экспериментальное значение $A_{\|} = 5000 \pm 200$МГц[1]

Терм	a(1) $\sigma_1^2\pi_1^3\pi_2^1$ $^3\Sigma_1^+$				
Параметры	$A_{\|}$			W_d	
ОЦ разложение	s	s,p	s,p,d	s,p	s,p,d
10e-ОАПССП	-759	-1705	-1699	0.96	0.91
10e-РСК-ОД			-2635	-2.92	-3.05
30e-РСК-ОД	-359	-3062	-3012	-3.08	-3.18

Терм	B(1) $\sigma_1^1\pi_1^4\pi_2^1$ $^3\Pi_1$				
Параметры	$A_{\|}$			W_d	
ОЦ разложение	s	s,p	s,p,d	s,p	s,p,d
10e-ОАПССП			1900	0.0	0.0
10e-РСК-ОД			3878	-10.52	-10.17
30e-РСК-ОД	195	4510	4568	-10.40	-9.70

[1] частное сообщение, Д.ДеМилл, 2003.

Таблица 4.2: Результаты расчетов параметров $A_{\|}$ (в МГц) и W_d (в $10^{24}\frac{\text{Гц}}{\text{е см}}$) методом ОАПССП для состояния $^3\Sigma^+$ молекулы ^{207}PbO. Расчеты выполнялись в симметрии C_{2v}, в первых колонках приведено число орбиталей в каждом из неприводимых представлений (A_1, B_1, B_2, A_2). В столбце "Число активных электронов" первый параметр в скобках — число коррелируемых электронов, второй параметр — максимально возможное число дырок в RAS1, третий параметр — максимально возможное число частиц в RAS3

Неактивные орбитали	Активные орбитали RAS1	RAS2	RAS3	Число активных электронов	$A_{\|}$	W_d
(7,2,2,1)	(0,0,0,0)	(2,2,2,0)	(0,0,0,0)	(6,0,0)	-886	-0.034
(5,2,2,1)	(2,0,0,0)	(2,2,2,0)	(3,2,2,1)	(10,2,2)	-933	-0.201
(1,0,0,0)	(6,2,2,1)	(2,2,2,0)	(3,2,2,1)	(28,2,2)	-950	-0.171
(5,2,2,1)	(2,0,0,0)	(2,2,2,0)	(9,6,6,3)	(10,2,2)	-1567	1.645
(5,2,2,1)	(2,0,0,0)	(2,2,2,0)	(12,8,8,4)	(10,2,2)	-1643	1.126

Приложение А

Список используемых сокращений

Сокращения упорядочены по тематическому принципу в порядке появления терминов в настоящей работе.

ДК	—	Дирака-Кулона [гамильтониан]
ДКБ	—	Дирака-Кулона-Брейта [гамильтониан]
ХФ	—	Хартри-Фока [гамильтониан | уравнения | метод]
ДХФ	—	Дирака-Хартри-Фока [гамильтониан | уравнения | метод]
ДХФБ	—	Дирака-Хартри-Фока-Брейта [гамильтониан | уравнения | метод]
ЭПО	—	эффективный потенциал остова (нерелятивистский)
РЭПО	—	релятивистский эффективный потенциал остова
СО	—	спин-орбитальное [взаимодействие | расщепление]
ОРЭПО	—	обобщенный РЭПО ОРЭПО с самосогласованной поправкой
ИО	—	внутренний остов — явно *и*сключенные из процедуры генерации (О)РЭПО и последующего расчета внутренние *о*стовные электроны, оболочки, или пространственная область их локализации ($r<R_c$)
ВО	—	внешний остов — явно *в*ключенные в процедуру генерации (О)РЭПО и последующий расчет внешние *о*стовные электроны, оболочки или область их локализации
КС	—	корреляционно-согласованный [базис]
АНО	—	атомные натуральные орбитали

ОК — обобщенный корреляционный [базисный набор]

ОСБН — ошибка суперпозиции базисных наборов

УПСБ — “уравновешивающая” поправка на суперпозицию базисов

МО ЛКАО — молекулярная орбиталь как линейная комбинация атомных орбиталей

МО ЛКАС — молекулярная орбиталь как линейная комбинация атомных (псевдо)спиноров

САФ — спин-адаптированные многоэлектронные базисные функции

ССП — самосогласованного поля [метод]

МК ССП — многоконфигурационного ССП [метод]

ПАПССП — ССП с полным активным пространством [метод]

ОАПССП — ССП с ограниченным активным пространством [метод]

КВ — конфигурационного взаимодействия [метод] (или метод наложения конфигураций)

МС-КВ — КВ на мультиссылочных состояниях

МСД-КВ — КВ на мультиссылочных состояниях с однократно- и двукратно-возбужденными селектированными конфигурациями

ППКВ — поправка на полное КВ (или поправка Дэвидсона)

ВКВ — поправка на валентное КВ [ВКВ-поправка]

ТВ — теория возмущений

МЧТВ — многочастичная теория возмущений

ТВ2/КВ — теории возмущений второго порядка и конфигурационного взаимодействия [объединенный метод] (или метод эффективных операторов в КВ)

ЭО — эффективных операторов [метод]

СК — связанных кластеров [метод]
РСК — релятивистских связанных кластеров [метод]
ФП-СК — СК в фоковском пространстве [метод]
ГП-СК — СК в гильбертовом пространстве [метод]

ЭДМ — электрический дипольный момент
СТС — сверхтонкая структура
НОЦВ — невариационного одноцентрового восстановления [метод]

Заключение

Основные результаты, научная новизна и практическиа ценность В заключение сформулируем основные результаты этой работы:

1. Предложен новый "обобщенный корреляционный" метод генерации компактных атомных базисных наборов для прецизионных молекулярных расчетов. Этот метод позволяет регулировать уровень учета корреляций в различных пространственных (валентной и остовных) областях, что важно для прецизионных расчетов свойств различных типов.

2. Разработан программный пакет BASGEN для генерации обобщенных корреляционных базисных наборов. Построены базисы для атомов Tl, Pb и e112, оптимизированные для расчета остовных и валентных свойств. Эти базисы использовались в расчетах этих атомов и в наиболее точных на сегодняшний день расчетах электронной структуры и свойств молекул PbO, PbH и TlF.

3. Выполнены прецизионные расчеты электронной структуры атома и двукратного иона свинца методами КВ, ТВ2/КВ и РСК-ОД с различным числом коррелированных электронов. При сравнении двухкомпонентных расчетов с ОРЭПО и РЭПО, построенным позднее Ф. Кристиансеном с соавторами (Нью-Йоркский университет, США), показано значительное превосходство ОРЭПО по точности воспроизведения результатов четырехкомпонентных расчетов с гамильтонианом Дирака-Кулона.

4. Предложена поправка, учитывающая кластерные амплитуды высших порядков (трех- и четырехчастичные) в методе РСК-ОД — поправка на валентное конфигурационное взаимодействие (ВКВ-поправка). После применения ВКВ-поправки к результатам РСК-ОД

расчета максимальная погрешность в воспроизведении экспериментальных энергий переходов в атоме свинца уменьшилась почти в четыре раза и составила 217 $см^{-1}$, что находится в пределах химической точности.

5. Методом МСД-КВ выполнен прецизионный расчет низколежащих термов молекулы PbH, сходящихся к двум низшим диссоциационным пределам. При этом получено отличное согласие с экспериментальными значениями спектроскопических параметров рассматриваемых термов. Ошибка суперпозиции базисных наборов в данном расчете не превысила 70 $см^{-1}$, что говорит о достаточной полноте валентного обобщенного корреляционного базиса.

6. Впервые выполнен надежный неэмпирический расчет параметров P,T-нечетного спин-вращательного гамильтониана молекулы ^{207}PbO в возбужденных электронных состояниях $a(1)$ и $B(1)$. При этом достигнуто согласие с экспериментальным значением для сверхтонкой константы $A_{\|}$ на уровне 25% для состояния $a(1)$ и около 10% для состояния $B(1)$. Расчет является уникальным по уровню учета корреляций в современных релятивистских расчетах остовных свойств молекул с тяжелыми атомами. Он вполне удовлетворяет потребностям эксперимента.

Благодарности Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, старшему научному сотруднику ОНИ ПИЯФ Анатолию Владимировичу Титову, без постоянного внимания и помощи которого данная работа была бы невозможна. Все расчеты выполнены в тесном сотрудничестве со старшим научным сотрудником ОНИ ПИЯФ Н. С. Мосягиным и научным сотрудником ОНИ ПИЯФ А. Н. Петровым, с которыми автор имел множество плодотворных научных дисскуссий. Ими же был разработан ряд программ, использовавшихся в расчетах — автор выражает своим коллегам искреннюю благодарность.

За постоянные научные консультации по эффектам нарушения четности в атомах и молекулах и предоставление программ для корреляционных расчетов методом ТВ2/КВ автор выражает глубокую признательность старшему научному сотруднику ОНИ ПИЯФ М. Г. Козлову.

Наиболее прецизионные атомные и молекулярные расчеты были выполнены в результате сотрудничества с профессором кафедры квантовой химии Тель-Авивского университета (Израиль) У. Калдором и научным сотрудником той же кафедры Э. Элиавом, с использованием разработанного ими программного пакета RCC для корреляционных расчетов атомов и молекул.

За постоянное внимание и интерес к работе автор признателен заведующему лабораторией молекулярных пучков ОНИ ПИЯФ В. Ф. Ежову и всем сотрудникам лаборатории. Автор также благодарен всем участникам обсуждения результатов диссертации.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке научных проектов РФФИ N 96-03-33036, 99-03-33249 и 03-03-32335, международных научных проектов ННИО-РФФИ N 96-03-00069g, INTAS N 96-1266, INTAS YSF 2001/2-164 и CRDF N RP2-2339-GA-02, а также при поддержке другими российскими и международными грантами.

Литература

[1] Hinds E.A. Testing time-reversal symmetry using molecules. *Phys. Scr.*, 1997. **T70**, 34–41.

[2] DeMille D., Bay F., Bickman S., Kawall D., Krause, Jr. D., Maxwell S.E., Hunter L.R. Investigation of PbO as a system for measuring the electric dipole moment of the electron. *Phys. Rev. A*, 2000. **61**, 052507/1–8.

[3] Kozlov M., Labzowski L. Parity violation effects in diatomics. *J. Phys. B*, 1995. **28**, N 9, 1931–1961.

[4] Титов А.В. Обобщенный релятивистский эффективный потенциал и восстановление электронной структуры в остовах тяжелых атомов в молекулах. *Дис. докт. физ.-мат. наук* (Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова РАН, С.-Петербург, 2002), 222 с.; http://qchem.pnpi.spb.ru/Tolya.html [in Russian].

[5] Tupitsyn I.I., Mosyagin N.S., Titov A.V. Generalized relativistic effective core potential. I. Numerical calculations for atoms Hg through Bi. *J. Chem. Phys.*, 1995. **103**, N 15, 6548–6555.

[6] Mosyagin N.S., Titov A.V., Latajka Z. Generalized relativistic effective core potential: Gaussian expansions of potentials and pseudospinors for atoms Hg through Rn. *Int. J. Quantum Chem.*, 1997. **63**, N 6, 1107–1122.

[7] Titov A.V., Mosyagin N.S. Generalized relativistic effective core potential: Theoretical grounds. *Int. J. Quantum Chem.*, 1999. **71**, N 5, 359–401.

[8] Титов А.В., Мосягин Н.С. Обобщенный релятивистский эффективный потенциал остова: Теория и расчеты. *Ж. Физ. Химии*, 2000. **74, Доп.2**, S376–387. [На англ.].

[9] Mosyagin N.S., Eliav E., Titov A.V., Kaldor U. Comparison of relativistic effective core potential and all-electron Dirac-Coulomb calculations of mercury transition energies by the relativistic coupled-cluster method. *J. Phys. B*, 2000. **33**, N 4, 667–676.

[10] Isaev T.A., Mosyagin N.S., Kozlov M.G., Titov A.V., Eliav E., Kaldor U. Accuracy of RCC-SD and PT2/CI methods in all-electron and RECP calculations on Pb and Pb^{2+}. *J. Phys. B*, 2000. **33**, N 22, 5139–5149.

[11] Titov A.V., Mosyagin N.S., Alekseyev A.B., Buenker R.J. GRECP/MRD-CI calculations of spin-orbit splitting in ground state of Tl and of spectroscopic properties of TlH. *Int. J. Quantum Chem.*, 2001. **81**, N 6, 409–421.

[12] Mosyagin N.S., Titov A.V., Eliav E., Kaldor U. Generalized relativistic effective core potential and relativistic coupled cluster calculation of the spectroscopic constants for the HgH molecule and its cation. *J. Chem. Phys.*, 2001. **115**, N 5, 2007–2013.

[13] Kaldor U., Eliav E. High-accuracy calculations for heavy and super-heavy elements. *Adv. Quantum Chem.*, 1999. **31**, 313–336.

[14] Landau A., Eliav E., Kaldor U. Intermediate Hamiltonian Fock-space coupled-cluster method. *Adv. Quantum Chem.*, 2001. **39**, 171–188.

[15] Mosyagin N.S., Eliav E., Kaldor U. Convergence improvement for coupled cluster calculations. *J. Phys. B*, 2001. **34**, N 3, 339–343.

[16] Mårtensson-Pendrill A.M. Calculation of P- and T-violating properties in atoms and molecules. In S. Wilson, ed., *Atomic and Molecular Properties*, vol. 5 of *Methods in Computational Chemistry* (Plenum Press, New York, 1992), 99–156.

[17] Mosyagin N.S., Kozlov M.G., Titov A.V. Electric dipole moment of the electron in the YbF molecule. *J. Phys. B*, 1998. **31**, N 19, L763–767.

[18] Almlöf J., Taylor P.R. General contraction of Gaussian basis sets. I. Atomic natural orbitals for first- and second-row atoms. *J. Chem. Phys.*, 1987. **86**, N 7, 4070–4077.

[19] Dunning, Jr T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 1989. **90**, N 2, 1007–1023.

[20] Mosyagin N.S., Kozlov M.G., Titov A.V. All-electron Dirac-Coulomb and RECP calculations of excitation energies for mercury with combined CI/MBPT2 method. Eprint http://xxx.lanl.gov/abs/physics/9804013, 1998, 14 p.

[21] Alekseyev A.B. *private communication*, 2001.

[22] Regan B.C., Commins E.D., Schmidt C.J., DeMille D. New limit on the electron electric dipole moment. *Phys. Rev. Lett.*, 2002. **88**, N 7, 071805/1–4.

[23] Dmitriev Y.Y., Khait Y.G., Kozlov M.G., Labzovsky L.N., Mitrushenkov A.O., Shtoff A.V., Titov A.V. Calculation of the spin-rotational hamiltonian including P- and P,T-odd weak interaction terms for the HgF and PbF molecules. *Phys. Lett. A*, 1992. **167**, N 3, 280–286.

[24] Titov A.V. A two-step method of calculation of the electronic structure of molecules with heavy atoms: Theoretical aspect. *Int. J. Quantum Chem.*, 1996. **57**, N 3, 453–463.

[25] Petrov A.N., Mosyagin N.S., Isaev T.A., Titov A.V., Ezhov V.F., Eliav E., Kaldor U. Calculation of the P,T-odd effects in ^{205}TlF including electron correlation. *Phys. Rev. Lett.*, 2002. **88**, N 7, 073001/1–4.

[26] Kozlov M.G., DeMille D. Enhancement of the electric dipole moment of the electron in PbO. *Phys. Rev. Lett.*, 2002. **89**, 133001/1–4.

[27] Isaev T.A., Petrov A.N., Mosyagin N.S., Titov A.V., Eliav E., Kaldor U. In search of the electron dipole moment: *Ab initio* calculations on ^{207}PbO excited states. Eprint http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0306071/1–10; Phys. Rev. A (Rapid Comm.), 2004, in press.

[28] Dunning, Jr T.H., Hay P.J. Gaussian basis sets for molecular calculations. In H.F. Schaefer III, ed., *Methods of Electronic Stucture Theory*, vol. 3 of *Modern Theoretical Chemistry* (Plenum Press, New York, 1977), 1–27.

[29] Dzuba V.A., Flambaum V.V., Kozlov M.G. Calculation of energy levels for atoms with several valence electrons. *JETP Lett.*, 1996. **63**, N 11, 882–887.

[30] Landau A., Eliav E., Ishikawa Y., Kaldor U. Electronic structure of eka-lead (element 114) compared with lead. *J. Chem. Phys.*, 2001. **114**, N 7, 2977–2980.

[31] Boys S.F. Gaussian basis set: Integral calculations. *Proc. Roy. Soc.*, 1950. **A 200**, 542.

[32] Raffenetti R.C. General contraction of Gaussian atomic orbitals: Core, valence, polarization, and diffuse basis sets; Molecular integral evaluation. *J. Chem. Phys.*, 1973. **58**, N 10, 4452–4458.

[33] Братцев В.Ф., Дейнека Г.Б., Тупицын И.И. Применение метода Хартри-Фока к расчету релятивистских атомных волновых функций. *Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ.*, 1977. **41**, N 12, 2655–2664.

[34] Parpia F.A. Electric-dipole hyperfine matrix elements of the ground state of the TlF molecule in the Dirac-Fock approximation. *J. Phys. B*, 1997. **30**, 3983–4001.

[35] Bartlett R.J. Coupled-cluster theory: An overview of recent developments. In D.R. Yarkony, ed., *Modern Electronic Stucture Theory*, vol. 2 of *Adv. Series in Phys. Chem.* (World Scientific, Singapore, 1995), 1047–1131. [Part II].

[36] Almlöf J., Taylor P.R. Atomic natural orbital (ANO) basis sets for quantum chemical calculations. *Adv. Quantum Chem.*, 1991. **22**, 301.

[37] Gutowski M., van Lenthe J.H., Verbeek J., van Duijneveldt F.B., Chałasiński G. The basis set superposition error in correlated electronic structure calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 1986. **124**, N 4, 370–375.

[38] Olsen J., Roos B.O. Determinant based configuration interaction algorithms for complete and restricted configuration interaction spaces. *J. Chem. Phys.*, 1988. **89**, N 4, 2185–2192.

[39] Titov A.V. Variational principle for transition matrix. *Int. J. Quantum Chem.*, 1993. **45**, N 1, 71–85.

[40] Andersson K., Blomberg M.R.A., Fülscher M.P., Karlström G., Lindh R., Malmqvist P.A., P Neogrády J.O., Roos B.O., Sadlej A.J., Schütz M., Seijo L., Serrano-Andrés L., Siegbahn P.E.M., Widmark P.O. "MOLCAS", version 4.1, 1999. Quantum-chemical program package.

[41] Moore C.E. *Atomic Energy Levels*, vol. 1-3 (Natl. Bur. Stand. (US), Circ. No. 467, Washington, 1958).

[42] Kozlov M.G., Fomichev V.I., Dmitriev Y.Y., Labzovsky L.N., Titov A.V. Calculation of the P- and T-odd spin-rotational Hamiltonian of the PbF molecule. *J. Phys. B*, 1987. **20**, N 19, 4939–4948.

[43] Titov A.V., Mosyagin N.S., Ezhov V.F. P,T-odd spin-rotational Hamiltonian for the YbF molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 1996. **77**, N 27, 5346–5349.

[44] Kozlov M.G., Titov A.V., Mosyagin N.S., Souchko P.V. Enhancement of the electric dipole moment of the electron in the BaF molecule. *Phys. Rev. A*, 1997. **56**, N 5, R3326–3329.

[45] Ilyabaev E., Kaldor U. Relativistic coupled-cluster calculations for closed-shell atoms. *Chem. Phys. Lett.*, 1992. **194**, 95–98.

[46] Ilyabaev E., Kaldor U. The relativistic open shell coupled cluster method: Direct calculation of excitation energies in the Ne atom. *J. Chem. Phys.*, 1992. **97**, N 11, 8455–8458.

[47] Buenker R.J., Peyerimhoff S.D. Individualized configuration selection in CI calculations with subsequent energy extrapolation. *Theor. Chim. Acta*, 1974. **35**, 33–58.

[48] Roos B.O., ed. *Lecture Notes in Quantum Chemistry II: European Summer School in Quantum Chemistry*, vol. 64 of *Lecture Notes in Chemistry* (Springer-Verlag, Berlin, 1994).

[49] Szalay P.G., Nooijen M., Bartlett R.J. Alternative ansätze in single reference coupled-cluster theory. III. A critical analysis of different methods. *J. Chem. Phys.*, 1995. **103**, N 1, 281–298.

[50] Szalay P.G., Bartlett R.J. Approximately extensive modifications of the multireference configuration interaction method: A theoretical and practical analysis. *J. Chem. Phys.*, 1995. **103**, N 9, 3600–3612.

[51] Shavitt I. The method of configuration interaction. In H.F. Schaefer III, ed., *Methods of Electronic Structure Theory*, vol. 3 of *Modern Theoretical Chemistry* (Plenum Press, New York, 1977), 189–275. 462 p.

[52] Davidson E.R. Configuration interaction description of electron correlation. In R. Daudel, B. Pullman, eds., *The World of Quantum Chemistry* (Reidel, Dordrecht, Holland, 1974), 17–30.

[53] Kozlov M.G., Porsev S.G., Tupitsyn I.I. High-accuracy calculation of $6s \to 7s$ parity-nonconserving amplitude in Cs. *Phys. Rev. Lett.*, 2001. **86**, 3260–3263.

[54] Paldus J. Coupled cluster theory. In S. Wilson, G.H.F. Diercksen, eds., *Methods in Computational Molecular Physics* (Plenum Press, New York, 1992), 99–194. [NATO ASI].

[55] Lindgren I., Morrison J. *Atomic many-body theory*, vol. 13 of *Springer Series in Chemistry Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1986). [Second edition], 466 p.

[56] Landau A., Eliav E., Kaldor U. Intermediate Hamiltonian Fock-space coupled-cluster method. *Adv. Quantum Chem.*, 2001. **39**, 171–188.

[57] Kunik D., Kaldor U. Hyperfine pressure shift of hydrogen in helium. *J. Chem. Phys.*, 1971. **55**, 4127–4131.

[58] DiLabio G.A., Christiansen P.A. Low-lying 0^+ states of bismuth hydride. *Chem. Phys. Lett.*, 1997. **277**, 473–477.

[59] http://qchem.pnpi.spb.ru.

[60] Titov A.V., Mosyagin N.S., Isaev T.A., Petrov A.N. Accuracy and efficiency of modern methods for electronic structure calculation

on heavy- and superheavy-element compounds. *Physics of Atomic Nuclei*, 2003. **66**, N 6, 1152–1162. [Proceedings of the HIPh'02 conference, JINR, Dubna, Russia, May 2002].

[61] Тулуб А.В., Братцев В.Ф., Пак М.В. Электронная плотность в объеме ядра при учете квантовоэлетродинамических эффектов в многоэлектронной теории атома. *Ядерная физика*, 1998. **61**, N 4, 590–594.

[62] Huber K.P., Herzberg G. *Constants of Diatomic Molecules*, vol. IV of *Molecular spectra and Molecular structure* (Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979). [http://webbook.nist.gov].

[63] Mosyagin N.S., Titov A.V., Buenker R.J., Liebermann H.P., Alekseyev A.B. GRECP/MRD-CI calculations on the Hg atom and HgH molecule. *Int. J. Quantum Chem.*, 2002. **88**, N 5, 681–686.

[64] Landau L.D. Conservation laws in weak interactions. *Sov. Phys.–JETP*, 1957. **5**, 336–337.

[65] Wu C.S., Ambler E., Hayward R.W., Hoppes D.D., Hudson R.P. Experimental test of parity conservation in beta decay. *Phys. Rev.*, 1957. **105**, 1413–1415.

[66] Christenson J.H., Cronin J.W., Fitch V.L., Turlay R. Evidence for the 2π decay of the K_2^0 meson. *Phys. Rev. Lett.*, 1964. **13**, N 4, 138–140.

[67] Sachs R.G. *The Physics of Time Reversal* (University of Chicago Press, Chicago, 1987).

[68] Harris P.G., Baker C.A., Green K., et al. New experimental limiton the electric dipole moment of the neutron. *Phys. Rev. Lett.*, 1999. **82**, N 5.

[69] Sandars P.G.H. Electron edm enhancement in heavy atoms. *Physics Letters*, 1965. **14**, 194.

[70] Sandars P.G.H. Electron edm enhancement in heavy atoms. vol. 4 of *Atomic Physics* (Plenum, New York, 1975), 71.

[71] Hudson J.J., Sauer B.E., Tarbutt M.R., Hinds E.A. Measurement of the electron electic dipole moment using YbF molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 2002. **89**, N 2, 023003/1–4.

[72] Фламбаум В.В. Нарушение P- и T- четности в ядерных взаимодействиях. *Дис. докт. физ.-мат. наук* (Новосибирский институт ядерной физики им. Будкера РАН, Новосибирск, 1987).

[73] Schiff L.I. Measurability of nuclear electric dipole moments. *Phys. Rev.*, 1963. **132**, N 5, 2194–2200.

[74] Титов А.В. Эффективные потенциалы и обобщенная теорема Бриллюэна для электронных состояний молекул. *Дис. канд. физ.-мат. наук* (Ленинградский государственный университет, 1985), 114 с.

[75] Parpia F. *Ab initio* calculation of the enhancement of the EDM of an electron in the YbF. *J. Phys. B*, 1998. **31**, 1409–1430.

[76] Fricke G., Bernhardt C., Heilig K., Schaller L.A., Schellenberg L., Shera E.B., Dejager C.W. Nuclear ground state charge radii from electromagnenic interactions. *At. Data Nucl. Data Tables*, 1995. **60**, N 2, 177–285.

[77] Petrov A.N., Isaev T.A., Mosyagin N.S. *et al.* P,T-odd spin-rotational Hamiltonian for the low-lying states of ^{207}PbO. In preparation.