

Е.В. Корюкина

ПАКЕТ ПРОГРАММ MINMAX ДЛЯ РАСЧЕТА СПЕКТРОВ АТОМОВ И ИОНОВ

При теоретическом изучении структуры спектров атомов и ионов существенное место принадлежит вариационному методу. Вариационный метод может быть реализован либо как процедура численного решения уравнений Хартри-Фока, либо как процедура нахождения минимума функционала полной энергии, построенного на некотором классе аналитических пробных функций. Способ численного решения уравнений Хартри-Фока лежит в основе широко используемых программ Froese-Fisher [1] и Cowan [2], представляющих из себя мощный инструмент при исследовании спектров атомов и ионов. Однако при использовании этих программ для изучения возбужденных состояний, имеющих нижележащие состояния той же симметрии, возникают затруднения, связанные с невозможностью удовлетворения условий ортогональности полной волновой функции возбужденного состояния к волновым функциям нижележащих состоя-

ний той же симметрии. Для обеспечения соблюдения условий ортогональности приходится использовать различные приближения, связанные с замораживанием остова, что не позволяет учесть релаксацию остова при возбуждении, играющую важную роль в процессе распада высоковозбужденных состояний.

Вышеуказанные проблемы можно разрешить, решая вариационную задачу на нахождение минимума функционала полной энергии возбужденного состояния, построенного на некотором классе аналитических пробных функций, с дополнительными условиями ортогональности полных волновых функций одинаковой симметрии. В этом случае пробная волновая функция k -го возбужденного состояния γLS выбирается в виде линейной комбинации детерминантов с неортогональными внутри конфигурации орбиталями

$$\Psi_k(\gamma LS) = \sum_i C_i \Phi_i, \quad (1)$$

где C_i – коэффициенты Клебша-Гордана, Φ_i – детерминанты, составленные из орбиталей ϕ_j , $j = 1, 2, \dots, N$, где N – число электронов в системе. Программы, реализующие процедуру поиска минимума функционала полной энергии, построенного с функциями (1), были разработаны в работе [3]. Однако следует отметить, что обычный вариационный метод не гарантирует, что рассчитанные энергии возбужденных состояний есть верхние границы к соответствующим собственным значениям гамильтониана за исключением случая, когда рассматриваются наиминимальные состояния данного класса симметрии или когда известны точные волновые функции нижележащих состояний той же симметрии, что и рассматриваемое возбужденное состояние.

Вследствие этого при расчете возбужденных состояний прямым вариационным методом может наблюдаться эффект коллапсирования энергетического уровня, несмотря на соблюдение требуемых условий ортогональности [4, 5].

Гарантию того, что рассчитываемые энергии возбужденных состояний, имеющих нижележащие состояния той же симметрии, будут верхними уточняемыми границами к соответствующим собственным значениям гамильтониана, дает использование метода минимакса [6]. В рамках этого метода энергия k -го возбужденного состояния определяется как седловая точка соответствующего энергетического функционала из процедуры минимакса

$$E_k = \max_{\{q_i\}} \min_{\{\beta\}} \frac{\langle \Psi_k(\{\beta\}, \{q_i\}) | \mathbf{H} | \Psi_k(\{\beta\}, \{q_i\}) \rangle}{\langle \Psi_k(\{\beta\}, \{q_i\}) | \Psi_k(\{\beta\}, \{q_i\}) \rangle}, \quad i = 1, 2, \dots, k-1, \quad (2)$$

где $\{\beta\}$ – параметры волновой функции k -го возбужденного состояния Ψ_k , по которым проводится минимизация, а $\{q_i\}$, $i = 1, 2, \dots, k-1$ – параметры $k-1$ волновых функций той же симметрии, что и k -е, по которым проводится максимизация энергетического функционала. Энергетический функционал может иметь не-

сколько седловых точек. Как показано в [6], верхнюю границу к соответствующему собственному значению гамильтониана поставляет значение энергии, рассчитанное в той седловой точке, в которой выполняются условия равенства нулю недиагональных матричных элементов гамильтониана:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i(\{q_i^0\}) | \mathbf{H} | \Phi_j(\{q_j^0\}) \rangle &= 0, \quad i \neq j = 1, 2, \dots, k-1, \\ \langle \Phi_i(\{q_i^0\}) | \mathbf{H} | \Phi_k(\{\beta^0\}) \rangle &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Минимаксный подход является более общим, чем обычный вариационный метод, и включает в себя по-

следний как частный случай. Как видно из (2), в отличие от обычного вариационного метода, где варьиру-

ется только волновая функция рассматриваемого состояния, в процедуре минимакса варьируются все пробные функции данного класса симметрии, что позволяет получить согласованное пространство волновых функций. Вследствие этого при уточнении волновых функций, полученных в рамках метода минимакса, не только полные энергии стремятся сверху к своим истинным значениям, но и другие рассчитанные атомные характеристики последовательно стремятся к своим точным значениям.

Метод минимакса реализован в пакете программ MINMAX, который состоит из трех основных частей.

Программы, написанные на языке REDUCE. Эти программы предназначены для получения пробных волновых функций в виде (1) в приближении LS-связи с коэффициентами Клебша-Гордана, соответствующими определенной схеме связывания моментов, и получения формул для энергетических функционалов, недиагональных матричных элементов и любых матричных элементов от одно- и двухэлектронных операторов, построенных с этими волновыми функциями. Одноэлектронные функции орбиталей ϕ_{nlms} в (1) выбирались в стандартном виде:

$$\phi_{nlms}(\tau) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\chi(s), \quad \tau = \{r, \theta, \varphi, s\}. \quad (4)$$

Выражения для энергетических функционалов и недиагональных матричных элементов гамильтониана

рассчитывались с использованием техники матриц перекрытия [7] по следующим формулам:

$$E(\gamma LS) = \langle \Psi(\gamma LS) | H | \Psi(\gamma LS) \rangle = \sum_{i,j} h_{ij} M_1^{ij} + \sum_{i<j} \sum_{k<l} (g_{ijkl} - g_{ijlk}) M_1^{ij/kl}, \quad (5)$$

$$H(\gamma LS, \gamma' L'S') = \langle \Psi(\gamma LS) | H | \Psi(\gamma' L'S') \rangle = \sum_{i,j} h_{ij} M_2^{ij} + \sum_{i<j} \sum_{k<l} (g_{ijkl} - g_{ijlk}) M_2^{ij/kl}, \quad (6)$$

где M_1 и M_2 – матрицы перекрытия вида

$$M_1 = \langle \Psi(\gamma LS) | \Psi(\gamma LS) \rangle, \quad M_2 = \langle \Psi(\gamma LS) | \Psi(\gamma' L'S') \rangle, \quad (7)$$

$$h_{ij} = \int \phi_i(\tau) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \phi_j(\tau) d\tau, \quad (8)$$

$$g_{ijkl} = \iint \phi_i(\tau_1) \phi_j(\tau_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_k(\tau_1) \phi_l(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (9)$$

$M_{1,2}^{ij}$ – матрицы, полученные вычеркиванием i -ой строки и j -го столбца из матриц M_1 и M_2 , $M_{1,2}^{ij/kl}$ – матрицы, полученные вычеркиванием i -той и j -той строк и k -того и l -того столбцов из тех же матриц, N – число электронов. Нормировки и условия ортогональности для полных волновых функций в аналитическом виде также рассчитываются на REDUCE из матриц перекрытия (7), после чего все необходимые формулы автоматически переводятся в синтаксис FORTRAN'a и встраиваются в программы, предназначенные для численной реализации поиска минимума энергетического функционала и для процедуры минимакса (2).

Программы, написанные на языке FORTRAN-90, предназначенные для получения полных волновых функций методом минимакса и обычным вариацион-

ным методом. В этой части пакета MINMAX реализован численный поиск седловых точек энергетических функционалов и расчет недиагональных матричных элементов гамильтониана с целью проверки, составляет ли данная седловая точка верхнюю границу к соответствующему собственному значению гамильтониана. Тут же можно провести расчет волновых функций обычным вариационным методом.

Сначала расчет проводится в нерелятивистском приближении с функционалом полной энергии рассматриваемого состояния в виде (5), построенного с полными волновыми функциями (1), где радиальные функции R_{nl} в (4) выбирались в следующем обобщенном виде:

$$R_{nl} = C_{nl} \sum_{i=1}^{k_{nl}} a_i^{nl} r^{m_i} e^{-\gamma_i^{nl} r}, \quad (10)$$

где C_{nl} – нормировочные множители, a_i^{nl} и γ_i^{nl} – соответственно линейные и нелинейные вариационные параметры, k_{nl} – число членов в функции R_{nl} , которое, вообще говоря, может задаваться произвольно, m – показатель степени, который тоже может задаваться произвольно. Формулы для условий ортогональности, энергетических функционалов и недиагональных мат-

ричных элементов гамильтониана представляют из себя комбинацию из интегралов перекрывания одноэлектронных радиальных функций и интегралов для одноэлектронной и двухэлектронной частей гамильтониана с этими же функциями. Расчет данных интегралов производится процедурами *snor*, *rkpt* и *rk* следующим образом:

$$snor(i, j) : \int_0^{\infty} R_i(r) R_j(r) r^2 dr,$$

$$rkpt(i, j) : \int_0^{\infty} R_i(r) \left(-\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right) R_j(r) r^2 dr,$$

$$rk(m, i, j, k, l) : \iint R_i(r_1) R_j(r_2) \frac{r_1^m}{r_1^{m+1}} R_k(r_1) R_l(r_2) dr_1 dr_2,$$

где i, j, k, l – номера одноэлектронных функций.

Далее, если существует такая необходимость, можно провести расчет с учетом релятивистских поправок в приближении Брейта-Паули. В этом приближении многочастициный гамильтониан имеет вид

$$H_{LS} = H_{mass-velocity} + H_{Darwin} + H_{spin-spin\ contact} + H_{orbit-orbit},$$

$$H_{LSJ} = H_{spin-orbit} + H_{spin-other\ orbit} + H_{spin-spin}.$$

В настоящий момент в пакете MINMAX рассчитываются все релятивистские поправки, за исключением поправки спин-чужая орбита. Поправки на спин-спиновое $H_{spin-spin}$ и спин-контактное взаимодействие $H_{spin-spin\ contact}$ рассчитываются в упрощенной форме. Для расчета релятивистских поправок предназначены следующие программы:

RMASVEL(i,j) для расчета поправки $H_{mass-velocity}$.

$$R_{rel}^k(n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, n_4 l_4) = R_{nonrel}^k(n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, n_4 l_4) + \frac{\alpha^2}{4} (2k+1) \int_0^{\infty} R_{n_1 l_1}(r) R_{n_2 l_2}(r) R_{n_3 l_3}(r) R_{n_4 l_4}(r) r^2 dr,$$

где α – постоянная тонкой структуры. При расчете релятивистских поправок использовались формулы из [8, 9].

Программы, написанные на языке FORTRAN, предназначены для расчета вероятностей переходов, времен жизни, средних значений оператора \vec{r} в различных степенях и матричных элементах оператора перехода в форме длины, скорости и ускорения. Эти программы состоят из двух частей: первая часть представляет из себя сборщик файлов, считывающий информацию о параметрах волновых функций различ-

$$H = H_{nr} + H_{BR}, \quad H_{BR} = H_{LS} + H_{LSJ},$$

где H_{nr} – нерелятивистский гамильтониан, H_{BR} – релятивистские поправки, H_{LS} и H_{LSJ} имеют вид

RORBI(i) для расчета поправки $H_{orbit-orbit}$,

SPINORB для расчета поправки $H_{spin-orbit}$

DARWIN(i) для расчета поправки H_{Darwin} ,

где i, j – номера одноэлектронных функций. Поправки на спин-спиновое и спин-контактное взаимодействие рассчитываются путем представления радиальных интегралов R^k в виде

ных конфигураций, рассчитанных методом минимакса или вариационным методом, вторая часть является результатом работы программ, написанных на REDUCE, в которых получаются формулы для расчета интересующих нас характеристик.

В качестве примера рассмотрим расчет $1s2pnp\ ^4P$ ($n=3, 4$) состояний изоэлектронного ряда Li для $z=3, 4$ (число членов изоэлектронного ряда может быть любым). Файл вводимых данных для расчета этих состояний методом минимакса имеет вид:

1s2s4p 4P state, Li-like systems

Ntwf	Nfq	Nfb	Nonort
3	6	3	1

NM

1	2	1	1	2	2	1	2	3
---	---	---	---	---	---	---	---	---

Frosting set

```

0
0 0
1
0
0 0
1 1
0
0 0
1 1 1
-----
0
0 0
0
0
0 0
0 0
0
0 0
0 0 0
The powers of r in R(nl)
0
0 1
1
0
0 1
1 2
0
0 1
1 2 3
The wave functions parameters
3
2.99554092
2.47685667 .94565017
.91102385
2.99554092
2.47685667 .94565017
.93864336 .37822160
2.99554092
2.47685667 .94565017
.94793687 .23414224 .26850420
1.00000000
1.00000000 -.49074489
1.00000000
1.00000000
1.00000000 -.49074489
1.00000000 -.04242049
1.00000000
1.00000000 -.49074489
1.00000000 -.04672321 .00619839
4
3.99175978
3.16461983 1.41747499
1.43561912
3.99175978

```

```

3.16461983 1.41747499
1.42986803 .70151250
3.99175978
3.16461983 1.41747499
1.42690677 .43597809 .50139180
1.00000000
1.00000000 -.77864941
1.00000000
1.00000000
1.00000000 -.77864941
1.00000000 -.09863369
1.00000000
1.00000000 -.77864941
1.00000000 -.11654998 .02849510
    
```

где данные вводятся в следующем порядке:

Ntwf – общее число полных волновых функций данного класса симметрии, участвующих в расчете,

Nfq – число одноэлектронных функций во всех полных волновых функциях нижележащих состояний данного класса симметрии,

Nfb – число одноэлектронных функций в полной волновой функции возбужденного состояния,

Nonort – индикатор наложения условий ортогональности:

0 – условия ортогональности на волновые функции не накладываются,

1 – условия ортогональности на волновые функции накладываются,

nm(i), i = 1, Nf – массив длин одноэлектронных функций.

Далее следует массив индикаторов для замораживания варьируемых параметров. Если индикатор 0, параметр замораживается, если индикатор 1, параметр варьируется:

lexp(Nf,nm(j)),j = 1,nm(i) – индикаторы для экспоненциальных параметров,

llin(Nf,nm(j)),j = 1,nm(i) – индикаторы для линейных параметров,

lr(Nf,nm(j)),j = 1,nm(i) – массив степеней γ в одноэлектронных функциях R_{nl} ,

z – заряд ядра,

rexp(Nf,nm(j)),j = 1,nm(i) – массив экспоненциальных показателей функций R_{nl} ,

rlin(Nf,nm(j)),j = 1,nm(i) – массив линейных коэффициентов функций R_{nl} .

Файл выходных данных имеет следующий вид:

```

MaxMin
1s2s4p 4P state, Li-like systems
Total wave functions 3 Nfq= 6 Nfb= 3 Orthogonality 1
The set of frosting parameters
    
```

```

lp( 3,1)=1
lp( 6,1)=1 lp( 6,2)=1
lp( 9,1)=1 lp( 9,2)=1 lp( 9,3)=1
    
```

Degrees of r

```

0
0 1
1
0
0 1
1 2
0
0 1
1 2 3
    
```

Wave function parameters

```

3.0
2.99554092
2.47685667 .94565017
.86596880
2.99554092
2.47685667 .94565017
.97159728 .38200382
2.99554092
2.47685667 .94565017
    
```

```

.95130763 .23236495 .26711460
1.00000000
1.00000000 -.49074489
1.00000000
1.00000000
1.00000000 -.49074489
1.00000000 -.03606164
1.00000000
1.00000000 -.49074489
1.00000000 -.04295659 .00574645
N_shell Length of sh.function Norm
  1      1      10.369143
  2      2      2.1699174
  3      1      .80579576
  4      1     10.369143
  5      2      2.1699174
  6      2     .42177135
  7      1     10.369143
  8      2      2.1699174
  9      3     .24694709
N state Total energy (a.u.)
  1      -5.35489019855724
  2      -5.17511257001059
  3      -5.13979722974534

```

Off-diagonal matrix elements $H(i,j)$, $i < j = 1, 3$

```

.11950E-02 -.19212E-04
.17918E-04

```

The wave function parameters

```

4.0
3.99175978
3.16461983 1.41747499
1.39473493
3.99175978
3.16461983 1.41747499
1.45448951 .70852621
3.99175978
3.16461983 1.41747499
1.43044405 .43472388 .50043278
1.00000000
1.00000000 -.77864941
1.00000000
1.00000000
1.00000000 -.77864941
1.00000000 -.09220530
1.00000000
1.00000000 -.77864941
1.00000000 -.11250655 .02765383
N_shell Length of sh.function Norm
  1      1     15.950584
  2      2      3.8879289
  3      1      2.6527637
  4      1     15.950584
  5      2      3.8879290
  6      2      1.5203119
  7      1     15.950584
  8      2      3.8879290
  9      3      .94365792
N state Total energy (a.u.)

```

```

1      -10.0518783337544
2      -9.55358071565718
3      -9.42948893439781
Off-diagonal matrix elements H(i,j), i<j=1, 3
.39325E-02 -21430E-05
.38618E-04
Relativistic corrections:      N state      1
Nonrel. energy of term with (2S+1)=4 L=1 -10.0518783a.u. -273.5116095ev
ETA(2P)= .96364699E-04a.u. 21.149607 cm-1
Rel.correction <H1>=sum<p**4>= -.91431328E-02a.u.
Rel.correction orbit-orbit <H2>= .00000000 a.u.
Energy of term with rel. corrections <H1>,<H2>,<H3>,<H5'>
-10.0538450a.u -273.5651221ev
*****Fine structure of spectrum*****
J= .50 E(J)= -10.0536790a.u -273.5606056ev
J=1.50 E(J)= -10.0539110a.u -273.5669183ev
J=2.50 E(J)= -10.0539450a.u -273.5678435ev
Integrals <R**K>
RK(NL;NL)  K=-3      K=-1      K=1      K=2
R(1s,1s)   .000000    3.991760  .375774  .188275
R(2s,2s)   .000000    .739275  1.895317  4.214190
R(2p,2p)   .904386    .697367  1.792455  3.855475
Transition radial integrals
Form of operators  Length  Velocity  Acceleration
R( 2p , 1s )      .223952  1.203832  1.458353
R( 2p , 2s )     -1.822655 -3.29679  -2.26034

```

Пакет MINMAX рассчитан на работу как с отдельным атомом или ионом, так и с изоэлектронным рядом. Сначала расчет проводится в нерелятивистском приближении, если же существует необходимость учета релятивистских поправок, то после запроса с дисплея о необходимости расчета в релятивистском приближении с дисплея вводится ответ 'Y'. Точно так же при необходимости расчета интегралов от оператора r^k и интегралов перехода методами длины, скорости и ускорения при соответствующем запросе с дисплея вводится ответ 'Y'. Такой расчет в данном примере был проведен для $1s2s2p^4P$ состояния иона Be^+ , что видно из приведенных результатов.

Необходимо отметить, что при численной реализации процедуры минимакса возникают проблемы, свя-

занные с наличием у энергетических функционалов локальных минимумов и больших плоских плато при поиске седловых точек в процедуре минимакса, а также проблема выбора начальной точки. В настоящий момент эти проблемы успешно решены, процедура минимакса быстро сходится, быстрее, чем процедура обычной минимизации. Пакет программ MINMAX был опробован на расчетах возбужденных состояний для изоэлектронных рядов He, Li, Be и Ne [10,11] и во всех случаях показал себя как надежный инструмент для теоретического изучения спектров атомов и ионов.

Работа выполнена при поддержке гранта № 3533 Общероссийской программы "Университеты России – фундаментальные исследования".

ЛИТЕРАТУРА

1. Froese-Fisher Ch. The Hartree-Fock method for atoms. – John Wiley & Sons, Inc., New York, – 1977.
2. Cowan R.D. The theory of atomic structure and spectra. – University of California, Berkeley, 1981.
3. Купляускене А.В., Купляускис З.И. // Сб. Автоионизационные явления в атомах и ионах. – 1983. – с.5.
4. Wu Mu Shiang // J. Phys. B. – 1985. V.18. – № 10. – P. L271.
5. Зеличенко В.М., Корюкина Е.В. // Изв.вузов.Физика. –1996. – № 2. – С. 83.
6. Зеличенко В.М., Корюкина Е.В. // Изв.вузов.Физика. – 1992. – № 11. – С. 35.
7. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. – М.: Мир, 1972. – 380 с.
8. Юцис А.П., Савукинас А.Ю. Математические основы теории атома. – Вильнюс, 1973. – 479 с.
9. Никитин А.А., Рудзикас З.Б. Основы теории спектров атомов и ионов. – М.: Наука, 1983. – 320 с.
10. Zelichenko V.M., Koryukina E.V. // Proc. of the 5 Int. Workshop Aut ionization phenomena in atoms. – 1996. – P. 204.
11. Kilin V.A., Konev V.V., Koryukina E.V., Zelichenko V.M. // 26 EGAS conf.: Abstracts. – Spain, Barselona. – 1994. – P. 315.