

Hollósy Péter

(Fizika MSc, 2. év)

EGYRÉSZECSKE OPERÁTOROK
ÁBRÁZOLÁSA KÉTRÉSZECSKE BÁZISON
RELETAVISZTIKUS QED SZÁMÍTÁSOKHOZ

2024. december 6.



Témavezetők: Dr. Jeszenszki Péter és Dr. Mátyus Edit
MQD – Molekuláris Kvantumdinamika Kutatócsoport

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Elméleti háttér	5
2.1. Kétrészecske rendszerek relativisztikus tárgyalása	5
2.1.1. A Bethe-Salpeter egyenlet	5
2.1.2. Az átlag idő és a Bethe-Salpeter Fourier transzformáltja	8
2.1.3. Integrálegyenletből differenciálegyenlet: A no-pair Dirac-Coulomb(-Breit) Hamilton operátor	10
2.2. A No-Pair Dirac-Coulomb(-Breit) egyenlet megoldása	12
3. Pozitív-energia Projektorok	15
3.1. Energialista vágásán alapuló projektor	16
3.2. Komplex koordináta forgatás és energia kiütéses projekciós technikák	17
4. Egymást követő vetítés az egyrészecske alterekre	18
5. Numerikus eredmények	22
5.1. A projekciós technikák gyakorlati tulajdonságai	22
5.2. A $h_1 h_2$ projektor numerikus alkalmazásai: a no-pair energia meghatározása . . .	23
5.3. Miért működik a vágáson nyugvó projektor és mikor romlik el?	25
6. Kitekintés	28
6.1. Vákuumpolarizáció	28
6.1.1. Vákuumpolarizáció és a Bethe-Salpeter egyenlet	29
7. Összefoglalás	30
8. Szerőzi hozzájárulás	31

Absztrakt

Jelen dolgozat a két $1/2$ -spinű fermionból álló rendszerek relativisztikus kvantum elektrodinamikájával foglalkozik, azon belül az egyrészecske projektorok kétrészecske bázison történő ábrázolásával. Egy korrelált kétrészecske-bázis elengedhetetlen a kísérletek által megkövetelt numerikus pontosság eléréséhez. Az egyrészecske operátorok felépítéséhez nem elég a kétrészecske bázis fizikailag releváns antiszimmetrikus altere, a számítások közbenső lépéseként ki kell lépni a teljes Hilbert térre és ott kell dolgoznunk. A felépített egyrészecske operátorok segítségével számításokat végeztünk kis és közepes magtöltésekre hélium-szerű rendszerek esetében a pozitív-energiás térrészen. Megmutattuk, hogy az általunk felépített projektor mentes a számolások során fellépő elvi és numerikus komplikációktól a számolt magtöltések teljes spektrumán. A munka további része a vegyes projektorok felépítésére koncentrál, annak érdekében, hogy az átfedő vektorterek metszetére egy hű és hatékony ábrázolást találjunk.

1. Bevezetés

A precíziós spektroszkópiai kísérletek folyamatos fejlődése [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9] a kutatók figyelmét az atomfizikai problémák relativisztikus tárgyalása felé terelte. A relativisztikus tárgyalás során az energiát közvetlenül a Dirac egyenlet megoldásából nyerjük, nem pedig egy bonyolult perturbatív sor újabb és újabb rendjének kiszámításával. A Dirac egyenlet nagypontosságú megoldása automatikusan tartalmazza a magasabb (összes) rendű relativisztikus korrekciókat. A közelmúltban többféle módszert [10, 11] fejlesztettek a H_2^+ szerű, 2 magot tartalmazó rendszerek numerikus kezelésére a nagy precizitású kísérleti adatok magyarázatának érdekében. Mindezen felül a precíziós spektroszkópiai és fizikai kísérletek kezdenek behatolni a többelektronos rendszerek tartományába [3, 4, 8], melyre jó példa a jelenleg megoldatlan Hélium tripplet probléma [3, 4, 12]. Az elméleti keretrendszer tekintetében a közelmúltban figyelmünket a két elektron (két feles spinű részecske) Bethe–Salpeter egyenletére fókuszáltuk [13, 14, 15]. A Bethe–Salpeter egyenlet Salpeter [16] és Sucher [17] munkássága nyomán átalakítható egy equal-time egyenletté, melyet ezután tovább alakítva eljuthatunk a no-pair Dirac–Coulomb(–Breit) röviden DC(B) Hamilton operátorhoz. Expliciten korrelált bázisfüggvények segítségével nagy pontossággal megoldható a no-pair DC(B) egyenlet [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28], hasonlóan a nem-relativisztikus két részecske Schrödinger egyenlet megoldásához [29, 30, 31, 32, 33, 34]. Hogy megszerkesszük a no-pair Hamilton operátort, nem csak az egyes mátrixelemeket kell felépítenünk, hanem meg kell szerkesztenünk bizonyos állapotokra vetítő projektorokat is. A gyakorlatban az derül ki, hogy kétrészecske bázison dolgozva a projektorok felépítése nem triviális feladat.

Egyrészecske (pálya alapú) bázist alkalmazva az egyrészecske operátorok felépítése magától értetődő, azonban a bázis nem tartalmazza az elektron-elektron kölcsönhatás okozta korrelációt, így nem biztosítja az általunk elérni kívánt numerikus pontosságot. Ennek orvosolására javasolta Li, Shao, és Liu [35] nagy, egyrészecske segéd bázisok alkalmazását a projektor numerikus reprezentálására. Bylicki, Pestka, és Karwowski egy korrelált kétrészecske bázison alkalmazható eljárást fejlesztett amely a Hamilton operátor komplex koordinátázásának (Complex-Coordinate rotation, CCR) bizonyos tulajdonságain alapszik [18]. A projektorok megfelelő reprezentálása ma is aktív kutatás tárgyát képviselik [36].

Munkánk során az expliciten korrelált relativisztikus számításokhoz a már említett CCR projekciót és egy egyszerű, energia listában történő vágáson alapuló projektort alkalmaztunk. Habár mind a két eljárás jól működik és lehetővé teszi akár az energia 8 értékes jegyre történő meghatározását, egyik sem operál elvi és gyakorlati nehézségek nélkül. Ezek a problémák szolgáltak motivációul, hogy egy matematikailag precíz, egyrészecske operátorokra visszavezetett ábrázolását adjuk a különböző, nem kölcsönható kétrészecske altererekre ($++$, $+-$, $-+$, vagy $--$, 1. ábra) vetítő projektoroknak. Ezen operátorok megjelennek mind a már említett no-pair DC(B) egyenlet megkonstruálásában, mind a QED korrekciók kiszámításában.

2. Elméleti háttér

2.1. Kétrészecske rendszerek relativisztikus tárgyalása

Az atomi folyamatok relativisztikus tárgyalása felé vezető első lépést az 1928-ban 'felfedezett' Dirac egyenlet jelentette [37, 38]. Az egyenlet pontos megértése, nyilvánvaló sikerei ellenére, még további időbe telt. A mai elméleti fizikában a kvantumtérelméleti interpretáció dominál, jelen dolgozatban mi mégis a kvantummechanikai értelmezést, s Feynman QED terén végzett munkásságát vesszük alapul [39, 40], észben tartva, hogy a hullámfüggvény valószínűségi értelmezése (kezelhető) problémákat szül, mégis ekvivalens leírását adja a QED folyamatoknak. Haladva a probléma történelmi tárgyalásán rögtön felmerült a kérdés, hogy a Dirac egyenlet általánosítható-e két esetleg több elektronos rendszerekre? Briet 1928 és 1931 között megpróbálta általánosítani a Dirac egyenletet két elektronra [41, 42, 43, 44], amelynek az eredménye a Breit egyenlet lett, amely azonban nem kovariáns. A 'kvázi-relativisztikus' egyenletét perturbatíven kezelve (Pauli munkássága nyomán) Breit mégis meg tudta határozni a hélium atom energiaszintjeit, abban az esetben, ha bizonyos korrekciós tagokat 'kézzel' kihagyott. Az extra tagok problémáját Brown és Ravehall magyarázta meg az elektron és pozitron állapotok csatolása révén [45].

Az ötvenes évekre megszületett az elektrodinamikai folyamatok kvantummechanikai tárgyalásának konzisztens (és kovariáns) keretrendszere, amely a relativisztikus QED alakjában öltött testet. Egy precíz kétrészecske hullámegyenlet kérdése azonban továbbra is nyitva maradt, melyre Bethe és Salpeter adott választ 1951-ben [46], az általuk megalkotott kétrészecske integrál egyenlettel. Salpeter az egyenletet rögtön alkalmazta is a hidrogén atom (két test) problémájára. 1958-ban Sucher általánosította az egyenletet külső forrást is megengedve, ezzel lehetővé vált a hélium atom (és héliumszerű ionok) relativisztikus kvantumelektrodinamikai vizsgálata. A következők fejezetekben részletesen tárgyaljuk a Sucher által kidolgozott keretrendszert [17].

2.1.1. A Bethe-Salpeter egyenlet

Kiindulásként vegyük a m_1 tömegű feles spinű részecskére érvényes Dirac egyenletet:

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - h_1^{(0)} \right] \varphi_n^{(1)}(x_1) = 0, \quad (2.1)$$

ahol a $x_1 = (t_1, \mathbf{x}_1)$ részecske helyének négyesvektora, $h_1^{(0)}$ pedig a szabad részecske Hamilton operátora

$$h_1^{(0)} = -ic\boldsymbol{\alpha}_1 \boldsymbol{\nabla}_1 + \beta_1 m_1 c^2, \quad (2.2)$$

c a vákuumbeli fénysebesség, ami atomi mértékegységekben a finomszerkezeti állandó inverzével egyenlő, $c = 1/\alpha$. A α és β mátrixok a Dirac mátrixok, a megszokott definícióval

$$\alpha = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

ahol $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ mátrixok a Pauli mátrixok, I pedig az egységmátrix. Feynman óvta fel a figyelmet 1949-ben, hogy kényelmesebb a propag torokkal (vagy Green függvényekkel) dolgozni a megszokott Hamilton operátorok helyett:

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - h_1^{(0)} \right] G_1^{(0)}(x_1, x'_1) = i\beta_1 \delta(x_1 - x'_1). \quad (2.4)$$

Abban az esetben, mikor egy időfüggetlen külső gerjesztés is jelen van a rendszerben a kifejezés a következőképpen módosul

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - h_1 \right] G_1(x_1, x'_1) = i\beta_1 \delta(x_1 - x'_1), \quad (2.5)$$

ahol

$$h_1 = h_1^{(0)} + U_1. \quad (2.6)$$

Az általunk vizsgált atomi rendszerekben az origóba rögzített mag esetén

$$U_1(x_1) = \frac{Z}{|\mathbf{x}_1|} \quad (2.7)$$

lesz. A G_1  s $G_1^{(0)}$ propagátort a *Lippmann-Schwinger* egyenlet relativisztikus megfelelője kapcsolja össze a

$$G_1(x_1, x'_1) = G_1^{(0)}(x_1, x'_1) - i \int dy_1 G_1^{(0)}(x_1, y_1) \beta_1 U_1(y_1) G_1(y_1, x'_1) \quad (2.8)$$

módon. Feynman konvenc j t alkalmazva (pozitív energiás állapotok az időben előre, negatív energiás állapotok visszafele propag lnak) kifejezhetjük a Green függvényt a Hamilton operátor saját llapotival ($\phi_n^{(1)}$):

$$\begin{aligned} G_1(x_1, x'_1) = & \sum_{E_n > 0} \bar{\phi}_n^{(1)}(x_1) \phi_n^{(1)}(x'_1) e^{-iE_n(t_1 - t'_1)} \Theta(t_1 - t'_1) \\ & - \sum_{E_n < 0} \bar{\phi}_n^{(1)}(x_1) \phi_n^{(1)}(x'_1) e^{-iE_n(t_1 - t'_1)} \Theta(t'_1 - t_1) \end{aligned} \quad (2.9)$$

ahol $\bar{\phi}_n^{(1)} = (\phi_n^{(1)})^* \beta_1$ a Dirac-adjungált. Kétrészecske rendszerek estében a $G(x_1, x_2; x'_1, x'_2)$ kétrészecske propagátort kell alkalmaznunk. A propagátor az egyszerű

$$G(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = G_1(x_1, x'_1)G_2(x_2, x'_2) \quad (2.10)$$

alakot ölti abban az esetben, mikor a két részecske között nem hat kölcsönhatás. Amikor van kölcsönhatás a két részecske között:

$$\begin{aligned} G(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = & G_1(x_1, x'_1)G_2(x_2, x'_2) \\ & - i \int dy_1 dy'_1 dy_2 dy'_2 G_1^{(0)}(x_1, y_1)G_2^{(0)}(x_2, y_2)K(y_1, y_2; y'_1, y'_2)G(y'_1, y'_2; x'_1, x'_2) \end{aligned} \quad (2.11)$$

ahol K a kölcsönhatási kernel, amely csak irreducibilis¹ kölcsönhatásokat tartalmaz. A $K^{(1)}$ legegyszerűbb kölcsönhatási kernel egyfoton cseréből épül fel:

$$K^{(1)}(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \gamma_{1\mu}\gamma_{2\nu}D_F^{\mu\nu}(x_1 - x_2)\delta^4(x_1 - x'_1)\delta^4(x_2 - x'_2), \quad (2.12)$$

ahol $\gamma_a^0 = \beta_a$, $\gamma_a^i = \beta_a \alpha_a^i$ továbbá $D_F^{\mu\nu}$ a foton propagátor, ami Feynman mértékben a

$$D_F^{\mu\nu}(x_1 - x_2) = - \int \frac{d^4k}{(2\pi)^4} \frac{g^{\mu\nu}}{k^2 + i\Delta} e^{ik(x_1 - x_2)} \quad (2.13)$$

alakban írható. Az atomfizikában felmerülő gyakorlati számolások során hasznosabb Coulomb mértékben dolgozni, melyben a kölcsönhatási kernel egy Coulomb (C)  s egy Transzverzális (T) kölcsönhatás összegeként írható:

$$K^{(1)}(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \left(K_C^{(1)}(x_1, x_2) + K_T^{(1)}(x_1, x_2) \right) \delta^4(x_1 - x'_1) \delta^4(x_2 - x'_2) \quad (2.14)$$

ahol $K_C^{(1)}$  s $K_T^{(1)}$

$$K_C^{(1)}(x_1, x_2) = \beta_1 \beta_2 \int \frac{d^4k}{(2\pi)^4} \frac{4\pi}{\mathbf{k}^2} e^{-ik(x_1 - x_2)} = \frac{\beta_1 \beta_2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \delta(t_1 - t_2) \quad (2.15)$$

$$K_T^{(1)}(x_1, x_2) = \beta_1 \beta_2 \int \frac{d^4k}{(2\pi)^4} \frac{4\pi \tilde{\alpha}_1^i \tilde{\alpha}_2^i}{\omega^2 - \mathbf{k}^2 + i\Delta} e^{-ik(x_1 - x_2)} \quad (2.16)$$

alakban írhatók. Az

$$\tilde{\alpha}^i = \left(\delta^{ij} - \frac{k^i k^j}{bk^2} \right) \alpha^j \quad (2.17)$$

a α vektornak a $\mathbf{k}$ -ra merőleges része.

¹azokat a Feynman diagramokat, melyek nem esnek sz t 2 részre egy részecske vonal elvágásával irreducibilisnek nevezzük

2.1.2. Az  tlag idő és a Bethe–Salpeter Fourier transzformáltja

A Bethe–Salpeter egyenlet kötött állapotra a

$$\Psi_T(x_1, x_2) = -i \int dy_1 dy'_1 dy_2 dy'_2 G_1^{(0)}(x_1, y_1) G_2^{(0)}(x_2, y_2) K(y_1, y_2; y'_1, y'_2) \Psi_T(y'_1, y'_2), \quad (2.18)$$

formában írható vagy röviden kiírva

$$\Psi_T = -i G_1 G_2 K \Psi_T. \quad (2.19)$$

Balról beszorozva az egyenletet $\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - h_1\right] \left[i \frac{\partial}{\partial t_2} - h_2\right]$ -vel azt kapjuk, hogy

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - h_1\right] \left[i \frac{\partial}{\partial t_2} - h_2\right] \Psi_T = \beta_1 \beta_2 K \Psi_T. \quad (2.20)$$

Figyelembe véve, hogy a külső potenciál (amit a magtöltés k lt) időfüggetlen, a megoldást a

$$\Psi_T(x_1, x_2) = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) e^{-iET} \quad (2.21)$$

ahol

$$T = \frac{1}{2}(t_1 + t_2) \quad t = t_1 - t_2 \quad (2.22)$$

továbbá E a kétrészecske rendszer teljes energiájaként jelenik meg. A 2.20. egyenlet az új változókkal kifejezve

$$\begin{aligned} \left[\frac{E}{2} + i \frac{\partial}{\partial t} - h_1\right] \left[\frac{E}{2} - i \frac{\partial}{\partial t} - h_2\right] \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \\ i \beta_1 \beta_2 \int d^3 x'_1 d^3 x'_2 dt' K(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, t') \Psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, t'), \end{aligned} \quad (2.23)$$

ahol a K_t kölcsönhatási kernel

$$K_t(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, t') = \int dT' K(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) e^{-iE(T-T')} \quad (2.24)$$

 s kihasználjuk, hogy (az időeltolási szimmetria miatt) K pusztán a $T' - T$ -t l függ.  tt rve koordináta reprezentációról impulzus reprezentációba:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{7}{2}}} \int d^3 p_1 d^3 p_2 d\epsilon \psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon) e^{\mathbf{p}_1 \mathbf{x}_1 + \mathbf{p}_2 \mathbf{x}_2 - \epsilon t}, \quad (2.25)$$

  s a kölcsönhatás esetében

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2, \epsilon') = \\ \frac{\beta_1 \beta_2}{(2\pi)^6} \int d^3x_1 d^3x_2 dt d^3x'_1 d^3x'_2 dt' K_t(x_1, x_2; x'_1, x'_2) e^{\mathbf{p}_1 \mathbf{x}_1 + \mathbf{p}_2 \mathbf{x}_2 - \epsilon t - (\mathbf{p}'_1 \mathbf{x}'_1 + \mathbf{p}'_2 \mathbf{x}'_2 - \epsilon' t')} . \end{aligned} \quad (2.26)$$

Ekkor a 2.23. egyenlet a

$$\mathcal{F}\psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon) = \mathcal{K}\psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon) \quad (2.27)$$

alakot   lti. Megjegyezz  k, $\mathcal{K}$ integr  l oper  tork  nt hat a hull  mf  ggv  nyre. Az $\mathcal{F}$ defin  ci  j  t a

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_2 , \quad (2.28)$$

$$\mathcal{F}_1 = \frac{E}{2} + \epsilon - h_1(\mathbf{p}_1) , \quad (2.29)$$

$$\mathcal{F}_2 = \frac{E}{2} - \epsilon - h_2(\mathbf{p}_2) , \quad (2.30)$$

egyenletek adj  k. V  gezet  l az egyrészecske propag  torok momentumt  rben:

$$\mathcal{S}_1(p_1) = \mathcal{F}_1^{-1} = \left[\frac{E}{2} + \epsilon - h_1(\mathbf{p}_1) \right]^{-1} \quad (2.31)$$

$$\mathcal{S}_2(p_2) = \mathcal{F}_2^{-1} = \left[\frac{E}{2} - \epsilon - h_2(\mathbf{p}_2) \right]^{-1} \quad (2.32)$$

ahol $p_1 = (\epsilon, \mathbf{p}_1)$, $p_2 = (-\epsilon, \mathbf{p}_2)$

Kölcsönhatások momentumt  rben és a Breit kölcsönhatás:

Az előző fejezetben tárgyalt, egyfotoncsere kölcsönhatási kerneljei momentum t  rben az al  bbi m  don hatnak egy $f(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon)$ alak  , kétrészecske f  ggv  nyre:

$$\mathcal{K}_C f(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3k \frac{d\omega}{-2\pi i} \frac{1}{\mathbf{k}^2} f(\mathbf{p}_1 - \mathbf{k}, \mathbf{p}_2 + \mathbf{k}, \epsilon - \omega) \quad (2.33)$$

$$\mathcal{K}_T f(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3k \frac{d\omega}{-2\pi i} \frac{\tilde{\alpha}_1^i \tilde{\alpha}_2^i}{\omega^2 - \mathbf{k}^2 + \Delta i} f(\mathbf{p}_1 - \mathbf{k}, \mathbf{p}_2 + \mathbf{k}, \epsilon - \omega) \quad (2.34)$$

Jól látszik, hogy a Coulomb kölcsönhatással ellentétben a Transzverzális kölcsönhatás időfüggő (retardáció), ami jelentősen megbonyolítja a kezelését.   pp ezért hasznos bevezetni a Breit kölcsönhatást, amely a Transzverzális kölcsönhatás pillanatszerű része:

$$\mathcal{K}_B f(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3k \frac{d\omega}{-2\pi i} \frac{\tilde{\alpha}_1^i \tilde{\alpha}_2^i}{-\mathbf{k}^2} f(\mathbf{p}_1 - \mathbf{k}, \mathbf{p}_2 + \mathbf{k}, \epsilon - \omega) . \quad (2.35)$$

A maradék, retardációt tartalmazó része pedig:

$$\mathcal{K}_\tau = \mathcal{K}_T - \mathcal{K}_B. \quad (2.36)$$

A teljes pillanatszerű kölcsönhatás a

$$\mathcal{K}_{CB} = \mathcal{K}_C + \mathcal{K}_B \quad (2.37)$$

alakban írható.

2.1.3. Integrálegyenletből differenciálegyenlet: A no-pair Dirac–Coulomb(–Breit) Hamilton operátor

A kölcsönhatást írjuk fel, mint egy $\mathcal{K}_i$ pillanatszerű és ’minden egyéb’ összegeként:

$$\mathcal{K}_I = \mathcal{K}_i + \mathcal{K}_\Delta \quad (2.38)$$

ahol $i = DC$ vagy DCB (attól függően, hogy szeparáljuk-e a Transzverzális kölcsönhatás pillanatszerű részét). A pillanatszerű kölcsönhatás esetében az ϵ pusztán egy triviális eltolást szenved. Az integrált elvégezve:

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_i \psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon) &= \int d^3k \frac{d\omega}{-2\pi i} \mathcal{K}_i(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{p}_1 - \mathbf{k}, \mathbf{p}_2 + \mathbf{k}, \epsilon - \omega) \\ &= \frac{1}{-2\pi i} \int d^3k \mathcal{K}_i(\mathbf{k}) \Phi(\mathbf{p}_1 - \mathbf{k}, \mathbf{p}_2 + \mathbf{k}) \\ &= \frac{1}{-2\pi i} \mathcal{I}_i \Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2), \end{aligned} \quad (2.39)$$

ahol bevezett k a Φ azonos idejű hullámfüggvényt

$$\Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \int d\epsilon \psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon). \quad (2.40)$$

 trendezve a 2.27. egyenletet, szepar ljuk a kölcsönhatás pillanatszer  r sz t

$$\begin{aligned} (\mathcal{F} - \mathcal{K}_\Delta) \psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon) &= \mathcal{K}_i \psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon) \\ \psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon) &= (\mathcal{F} - \mathcal{K}_\Delta)^{-1} \mathcal{K}_i \psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon). \end{aligned} \quad (2.41)$$

Integr ljuk ki a relatív energiaf gg st

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) &= \int d\epsilon (\mathcal{F} - \mathcal{K}_\Delta)^{-1} \mathcal{K}_i \psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \epsilon) \\ &= \int \frac{d\epsilon}{-2\pi i} (\mathcal{F} - \mathcal{K}_\Delta)^{-1} \mathcal{I}_i \Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \end{aligned} \quad (2.42)$$

amely a

$$\Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \int d\epsilon \mathcal{F}^{-1} \mathcal{I}_i \Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + \int \frac{d\epsilon}{-2\pi i} \mathcal{F}^{-1} \mathcal{K}_\Delta (\mathcal{F} - \mathcal{K}_\Delta)^{-1} \mathcal{I}_i \Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \quad (2.43)$$

alakra hozhat . Az átalakítás során kihasználtuk a

$$(A - B)^{-1} = A^{-1} + A^{-1} B (A - B)^{-1} \quad (2.44)$$

oper torazonoss got. Vezessük be a $L_{a\pm}$ projektort, amely az a részecske $\pm$ (egyrészecske) energiás  lter re vet t.

$$\mathcal{L}_{a\pm} = \frac{h_a(\mathbf{p}_a) \pm |h_a(\mathbf{p}_a)|}{2|h_a(\mathbf{p}_a)|}, \quad (2.45)$$

ahol a $|h_a(\mathbf{p}_a)|$ a Hamilton operátor abszolút értéke a

$$|h_a(\mathbf{p}_a)| = \sum_n |E_n^{(a)}| \bar{\phi}_n^{(a)}(\mathbf{p}_a) \phi_n^{(a)}(\mathbf{p}_a) \quad (2.46)$$

defin ci val. Az egyrészecske propag torok a projektorokkal kifejezve:

$$\mathcal{S}_1 = \left[\frac{E}{2} + \epsilon - h_1(\mathbf{p}_1) \right]^{-1} = \frac{\mathcal{L}_{1+}}{\frac{E}{2} + \epsilon - |h_1(\mathbf{p}_1)| + i\delta} + \frac{\mathcal{L}_{1-}}{\frac{E}{2} + \epsilon + |h_1(\mathbf{p}_1)| - i\delta}, \quad (2.47)$$

$$\mathcal{S}_2 = \left[\frac{E}{2} - \epsilon - h_2(\mathbf{p}_2) \right]^{-1} = \frac{\mathcal{L}_{2+}}{\frac{E}{2} - \epsilon - |h_2(\mathbf{p}_2)| + i\delta} + \frac{\mathcal{L}_{2-}}{\frac{E}{2} - \epsilon + |h_2(\mathbf{p}_2)| - i\delta}, \quad (2.48)$$

Hat rozzuk meg

$$\int d\epsilon \mathcal{F}^{-1} \mathcal{I}_i \Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \quad (2.49)$$

 rt k t. Vegy k észre, hogy $\mathcal{I}_i \Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ nem függ ϵ -t l,  gy csak a

$$\int d\epsilon \mathcal{F}^{-1} = \int d\epsilon \mathcal{S}_1 \mathcal{S}_2 \quad (2.50)$$

integrált kell meghatároznunk. Az integrál Cauchy rezidu mt tele segítségével elvégezhető (ahol az integrálás során a felső kont rt zárjuk):

$$\int d\epsilon \mathcal{F}^{-1} = (E - h_1 - h_2)^{-1} (\mathcal{L}_{++} - \mathcal{L}_{--}), \quad (2.51)$$

ahol $\mathcal{L}_{\sigma_1 \sigma_2} = \mathcal{L}_{1\sigma_1} \mathcal{L}_{2\sigma_2}$ $\sigma_1, \sigma_2 = +/-$. Az eredményt visszaírva a 2.43. egyenletbe azt kapjuk, hogy

$$\Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = (E - h_1 - h_2)^{-1} (\mathcal{L}_{++} - \mathcal{L}_{--}) \mathcal{I}_i \Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + \int \frac{d\epsilon}{-2\pi i} \mathcal{F}^{-1} \mathcal{K}_\Delta (\mathcal{F} - \mathcal{K}_\Delta)^{-1} \mathcal{I}_i \Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2). \quad (2.52)$$

Kifejezve az energiát a következő egyenletre jutunk:

$$E\Phi = \left(h_1 + h_2 + (\mathcal{L}_{++} - \mathcal{L}_{--})\right)\mathcal{I}_i\Phi + (E - h_1 - h_2) \int \frac{d\epsilon}{-2\pi i} \mathcal{F}^{-1}\mathcal{K}_\Delta(\mathcal{F} - \mathcal{K}_\Delta)^{-1}\mathcal{I}_i\Phi \quad (2.53)$$

v gezet  felírhatjuk az azonos idejű Bethe–Salpeter hullámegyenletet:

$$E\Phi = \left(h_1 + h_2 + \mathcal{L}_{++}\mathcal{I}_i\mathcal{L}_{++} + h_\Delta\right)\Phi \quad (2.54)$$

ahol a h_Δ tartalmaz minden nem triviális tagot:

$$h_\Delta = \mathcal{L}_{++}\mathcal{I}_i(1 - \mathcal{L}_{++}) - \mathcal{L}_{--}\mathcal{I}_i + (E - h_1 - h_2) \int \frac{d\epsilon}{-2\pi i} \mathcal{F}^{-1}\mathcal{K}_\Delta(\mathcal{F} - \mathcal{K}_\Delta)^{-1}\mathcal{I}_i. \quad (2.55)$$

Az eredeti Bethe–Salpeter egyenletet egy homogén differenciálegyenletté tudtuk alakítani. Az egyenlet megoldása azonban közel sem lett egyszerűbb. A h_Δ miatt egy nemlineáris sajátérték-problémát kaptunk, ugyanis a h_Δ az $\mathcal{F}^{-1}$ -en keresztül függ magától az energiától is. Atomok esetében (tekintve, hogy a pillanatszerű kölcsönhatások dominálnak) azonban egy jó leírást kaphatunk, amennyiben első közelítésben elhanyagoljuk a h_Δ -t. Az így kapott egyenlet már egy, a kétrészecske Schrödinger egyenlethez hasonló, sajátértékprobléma, melyet no-pair Dirac–Coulomb(–Breit) egyenletnek neveznek:

$$E_{\text{np}}\Phi = \left(h_1 + h_2 + \mathcal{L}_{++}\mathcal{I}_i\mathcal{L}_{++}\right)\Phi. \quad (2.56)$$

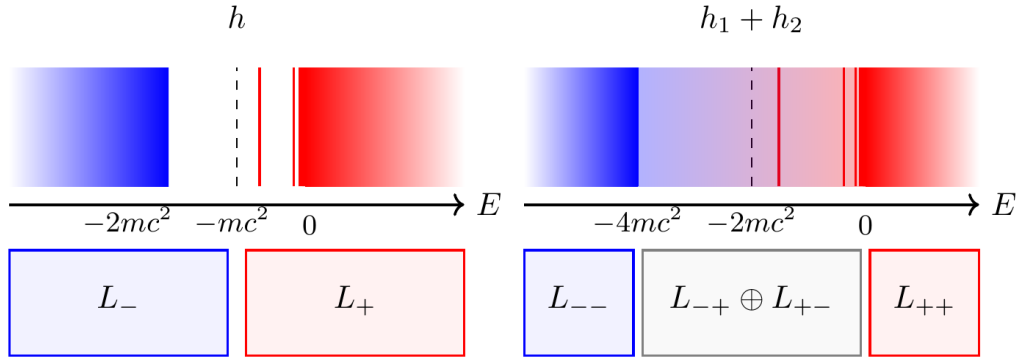
Megoldva az egyenletet, a h_Δ hatását perturb t ven vehet jk figyelembe.

2.2. A No-Pair Dirac–Coulomb(–Breit) egyenlet megoldása

Az előző fejezetben tárgyaltuk a Bethe–Salpeter egyenletet és megmutattuk, hogyan alakítható  t egy hull megyenlett . Jelen fejezetben a no-pair hullámegyenlet megoldására helyezz k a hangsúlyt. Térjünk vissza a m_a tömegű feles spinű részecskére érvényes Dirac egyenletre:

$$\tilde{h}_a^{[4]} = c(\boldsymbol{\alpha}^{[4]} \cdot \mathbf{p}_a) + \beta^{[4]}m_ac^2 + U_aI^{[4]}, \quad h_a^{[4]} = \tilde{h}_a^{[4]} - I^{[4]}m_ac^2, \quad (2.57)$$

ahol az $a = 1, 2$ a részecskéket indexeli, a jobb oldalon bevezettünk az operátorba egy m_ac^2 nagyságú enbergiatol st, hogy az egyenlet megold s it a nem-relativisztikus energia skálájára hozzuk. Továbbá ki rtuk a Dirac operátornak a dimenzióját az átláthatóság kedvéért. A $\mathbf{p}_a$ az adott részecskére ható impulzusoperátor, továbbá a U_a a külső tér okozta elektromágneses potenciál. Az előző fejezethez képest általánosítjuk a tárgyalást annyival, hogy a potenciál nem



1.   bra. Az egyrészecske $+$, $-$, és a kétrészecske $++$, $+-$, $-+$, $--$ alterei az egy illetve a nem kölcsönható kétrészecske Hamilton operátoroknak.

pusztán egy magtól származhat, hanem többtől is

$$U_a = - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{x}_a - \mathbf{R}_A|} , \quad (2.58)$$

ahol a $\mathbf{x}_a$ az a elektron helyvektora, Z_A és $\mathbf{R}_A$ pedig az A mag töltése és helye. A Dirac egyenlet megoldva:

$$h_a^{[4]} \left| \varphi_{ia}^{(4)} \right\rangle = e_{ia} \left| \varphi_{ia}^{(4)} \right\rangle , \quad (2.59)$$

ahol az e_{ia} egyrészecske energiákhoz tartozó állapotok k  t jól szeparált csoportba sorolhatók, a magasabban fekvő pozitív energiás és az alacsonyabban fekvő negatív energiás állapotok alter  be. Az energia spektrumot egy $\sim 2m_a c^2$ nagyságrendű r  s választja kett  . Az egyes alterekben található megoldásokból felépíthetjük magukra az alterekre vetítő projektorokat,

$$L_{a+}^{[4]} = \sum_i \left| \varphi_{ia}^{+(4)} \right\rangle \left\langle \varphi_{ia}^{+(4)} \right| , \quad L_{a-}^{[4]} = \sum_i \left| \varphi_{ia}^{-(4)} \right\rangle \left\langle \varphi_{ia}^{-(4)} \right| , \quad (2.60)$$

ahol $\left| \varphi_{ia}^+ \right\rangle$ ($\left| \varphi_{ia}^- \right\rangle$)   llapothoz tartozik egy e_{ia}^+ (e_{ia}^-) egyrészecske energia a spektrum magasabb (alacsonyabb) részéből. Fontos észrevenni, hogy az átláthatóság kedv  ert i index egyszerre fut végig a spektrum diszkrét és folytonos részén. Ahogy a 2.1.1. alfejezetben láttuk, k  t feles spinű részecske esetében a Bethe–Salpeter egyenlet nyújtja a kiindulási alapot [13, 14, 15, 17]. Az egyenlet no-pair equal-time közelítésben egy saját  rt  kprobl  m  v   alak  th  t  , a k  vetke  z Hamilton operátorral:

$$H^{[16]} = L_{++}^{[16]} \left(h_1^{[4]} \boxtimes I^{[4]} + I^{[4]} \boxtimes h_2^{[4]} + V I^{[16]} + b J^{[4]} \otimes B^{[4]} \right) L_{++}^{[16]} , \quad (2.61)$$

ahol a $\otimes$ a megszokott direkt szorzatot jelöli, $\boxtimes$ pedig egy olyan direkt szorzatot, amely megtartja az operátor struktúrájának bizonyos egyrészecske tulajdonságait [47, 48] az (2.57). egyenletek esetében. A no-pair egyenletben megjelenik a $L_{++}^{[16]} = L_{1+}^{[4]} \boxtimes L_{2+}^{[4]}$ projektor, amely mind a két

részecske (nem kölcsönható) pozitív energiás megoldásainak alterére vet t. A $H^{[16]}$ Hamilton operátor diagonális elemei tartalmazzák továbbá a V elektron-elektron Coulomb kölcsönhatást, ami az alábbi módon függ az $r_{12} = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$ részecskék távolságától,

$$V = \frac{1}{r_{12}} \quad (2.62)$$

m g a Breit kölcsönhatás [25, 26] az antidiagon lis elemekben jelenik meg a

$$J^{[4]} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad B^{[4]} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left[\frac{\delta_{ij}}{r_{12}} + \frac{1}{2} \{ \nabla_{1i} \nabla_{2j} r_{12} \} \right] \sigma_{1i}^{[4]} \sigma_{2j}^{[4]} \quad (2.63)$$

alapján, ahol $\sigma_1^{[4]} = \sigma^{[2]} \boxtimes I^{[2]}$  s $\sigma_2^{[4]} = I^{[2]} \boxtimes \sigma^{[2]}$. A (2.61). egyenletben bevezett k b -t, hogy a Dirac–Coulomb (DC) ($b = 0$)  s a Dirac–Coulomb–Breit (DCB) ($b = 1$) Hamilton operátort  ltal nosan t rgyalhassuk. A m trixalakban ki rt $H^{[16]}$ a k vetkez  form t  lti

$$H^{[16]} = L_{++}^{[16]} \begin{pmatrix} (V+U) I^{[4]} & c\sigma_2^{[4]} \mathbf{p}_2 & c\sigma_1^{[4]} \mathbf{p}_1 & bB^{[4]} \\ c\sigma_2^{[4]} \mathbf{p}_2 & (V+U-2m_2c^2) I^{[4]} & bB^{[4]} & c\sigma_1^{[4]} \mathbf{p}_1 \\ c\sigma_1^{[4]} \mathbf{p}_1 & bB^{[4]} & (V+U-2m_1c^2) I^{[4]} & c\sigma_2^{[4]} \mathbf{p}_2 \\ bB^{[4]} & c\sigma_1^{[4]} \mathbf{p}_1 & c\sigma_2^{[4]} \mathbf{p}_2 & (V+U-2m_{12}c^2) I^{[4]} \end{pmatrix} L_{++}^{[16]}, \quad (2.64)$$

ahol $m_{12} = m_1 + m_2$, $U = U_1 + U_2$. Megjegyezzük, hogy a Dirac egyenlethez hasonlóan itt is bevezettünk egy energiat l st a nem-relativisztikus energiával történő összehasonlítás kedv ert (1.  bra). A no-pair energiát, E ($E = E_{\text{np}}$, nem azonos a 2.1.2. fejezetben definiált E -vel), és a hull mnf ggv nyt, $\Psi^{(16)}$, a következő sajátérték egyenlet határozza meg:

$$H^{[16]} \left| \Psi_i^{(16)} \right\rangle = E_i \left| \Psi_i^{(16)} \right\rangle. \quad (2.65)$$

A sajátértékegyenlet numerikus megoldása érdekében a hull mnf ggv nyt egy tizenhat dimenziós spinor bázison fejt k ki [23, 24, 25, 26, 27],

$$\left| \Psi_i^{(16)} \right\rangle = \sum_{n=1}^{N_b} \sum_{q=1}^{16} c_{nq,i} P_G^{\zeta[16]} \mathcal{A}^{[16]} X^{[16]} |\Phi_{nq}^{(16)}\rangle, \quad (2.66)$$

ahol $c_{nq,i}$ a kifejt s lineáris egy t that ja, $\mathcal{A}^{[16]}$ a k t elektron antiszimmetriz tor [24],  s $P_G^{\zeta[16]}$ a G pontcsoport ζ irreducibilis  br zol shoz tartoz  projektor [27, 49]. Tov bb  $H^{[16]}$ repre-

zent  l  s  hoz a bázison a $X^{[16]}$ kinetic balance m  trixot haszn  ljuk [24, 25, 26, 50, 51],

$$X^{[16]} = \begin{pmatrix} 1^{[4]} & 0^{[4]} & 0^{[4]} & 0^{[4]} \\ 0^{[4]} & \frac{\sigma_2^{[4]} \mathbf{p}_2}{2m_2 c} & 0^{[4]} & 0^{[4]} \\ 0^{[4]} & 0^{[4]} & \frac{\sigma_1^{[4]} \mathbf{p}_1}{2m_1 c} & 0^{[4]} \\ 0^{[4]} & 0^{[4]} & 0^{[4]} & \frac{(\sigma_1^{[4]} \mathbf{p}_1)(\sigma_2^{[4]} \mathbf{p}_2)}{4m_1 m_2 c^2} \end{pmatrix}. \quad (2.67)$$

$X^{[16]}$ automatikusan biztosítja a hullámfüggvény térbeli szimmetriáját. Az   talunk használt expliciten korrelált keretrendszerben a számításokban $X^{[16]}$ egy a Hamilton operátorra ható transzformációként jelenik meg, $X^{\dagger[16]} H^{[16]} X^{[16]}$ [24, 25], az identitás pedig $X^{\dagger[16]} X^{[16]}$ lesz. A $|\Phi_{nq}^{(16)}\rangle$ tizenhat komponens   b  zisz  ggv  ny a k  vetke  z   módon definiálható

$$|\Phi_{nq}^{(16)}\rangle = I_q^{(16)} |\Theta_n\rangle \quad (2.68)$$

ahol $(I_q^{(16)})_p = \delta_{pq}$ (az elemi spinor reprezentációban). Továbbá $\Theta_n(\mathbf{r})$ egy expliciten korrelált   sz   Gauss függvény (fECG) [29, 31, 52, 53],

$$\Theta_n(\mathbf{r}) = \exp \left[-(\mathbf{x} - \mathbf{s}_n)^T \underline{\mathbf{A}}_n (\mathbf{x} - \mathbf{s}_n) \right], \quad (2.69)$$

ahol $\underline{\mathbf{A}}_n = \mathbf{A}_n \otimes I^{[3]}$ egy pozitív definit mátrix. A $\mathbf{A}_n \in \mathbb{R}^{2 \times 2}$ mátrix és $\mathbf{s}_n \in \mathbb{R}^{3 \times 2}$ ’eltolás’ vektor nem-relativisztikus számolás során vari  ci  osan lettek optimalizálva. A jelen munkában közölt numerikus eredmények elsődlegesen a szinglet szektorra korlátozódnak, amely dominálja a no-pair energiát alacsony m  gt  lt  s esetén. A triplet hullámfüggvények hatása figyelembe vehető [27] alapján, és a vezető rendű j  r  l  ka pontos egyezést mutat a megfelelő rendű nem-relativisztikus QED korrekci  kb  l származó eredményekkel.

3. Pozitív-energia Projektorok

Ahhoz, hogy fel  p  ts  k a $H^{[16]}$ mátrix reprezentációját (2.61. egyenlet), tudnunk kell az $L_{++}^{[16]}$ operátort kezelni. A projekciós operátor formális definíciója k  t elektronra a k  vetke  z   alakban írható:

$$L_{++}^{[16]} = L_{1+}^{[4]} \boxtimes L_{2+}^{[4]}. \quad (3.1)$$

P  lya alapú számítások esetében az egyrészecske projektor megszerkesztése magától értetődő [49, 54, 55]. Első hallásra jó ötletnek tűnhet, hogy pusztán a pozitív energia projektorokat szerkessz  k meg pálya alapon, a számítás további lépéseit egy expliciten korrelált bázison v  gezz  k el [24, 56, 57]. Ebben az esetben az expliciten korrelált és pálya alapú (determináns) bázis átfedés mátrixának kiértékelése a leginkább sz  m  t  s  g  nyes feladat. Sajnálatos módon,

a probléma részletesebb vizsgálata és a k  zben gyűjtött numerikus tapasztalatok az mutatják, hogy a számítások pontossága nagy mértékben függ a pálya alapú bázis méretétől ezáltal az expliciten korrelált bázis nyújtotta pontosságot is elveszítjük. Alapvetően szükség van egy megbízható projektor (mátrix)   br  zol  sra az általunk használt expliciten korrelált bázist alkalmazva. Nem elég a projektort a pálya alapú egyrészecske bázison felépíteni, hanem egy eredendően kétrészecske bázison kell dolgoznunk. Különböző numerikus eljárások léteznek a pozitív energiás projektor megszerkesztésére egy expliciten korrelált bázison, azonban egyik sem problémamentes. A következőkben röviden ismertetjük az egyes projekciós technikákat, bemutatjuk előnyeit és hátrányaikat.

3.1. Energialista vágásán alapuló projektor

Az energialista vágásán alapuló projektor (energy-cutting technique) felépítése a nem kölcsönható kétrészecske, projektálatlan Hamilton operátor sajátértékproblémájának megoldásával kezdődik (expliciten korrelált bázison dolgozva),

$$H_0^{[16]} = h_1^{[4]} \boxtimes I^{[4]} + I^{[4]} \boxtimes h_2^{[4]}. \quad (3.2)$$

Ezt követően a nem-kölcsönható megoldásokat növekvő sorrendbe rendezz  k, s pusztán azokat tartjuk meg a további számításokhoz, amelyeknek az értéke nagyobb bizonyos küszöb energiánál (E_{th}). Ez a k  sz  bb energia egy alsó korlátot ad a nem-kölcsönható alap  llapot  i energiának. Ez a számítási módszer egy gyors, kezdetleges technikaként született [23, 24, 25], mielőtt a komplex koordináta forgatáson (CCR) alapuló projektor [18] implementálva lett volna. Az   gy felépített no-pair Hamilton operátor (mátrix) hermitikus, azonban a vágásán alapuló projektor eredendően tartalmaz olyan szennyező BR (+− és −+)   llapotokat, melyeknek nagyobb az energiája, mint az általunk megadott E_{th} energi  k  sz  b, s pont ezért ez a módszer nem tekinthető matematikailag precíz projekt  l  si technikának. A számolási tapasztalat azt mutatja, hogy kompakt, variációsan optimalizált ECG bázist alkalmazva [13, 23, 24, 25, 28, 58] ez a naív projekciós technika meglepően jól működik. Az általunk vizsgált kis Z magt  lt  s   rendszerekre a vágásán alapuló számítások kiválóan egyeznek a precízebb CCR számítások során kapottakkal, továbbá a no-pair energia α finomszerkezeti állandó függése pontos összhangban van atom fizikai számítások standardjának számító nem-relativisztikus QED számításokból kapott eredményekkel.

M  g ennél is meglepőbb, hogy az egyszerű vágásán alapuló technika jobb eredményeket szolgáltatott a precízebb CCR projektorn  l a közepes magtöltések esetében. Mindezek mellett fontos   szben tartani, hogy a vágásán alapuló projektor alapvető elvi hibáktól szenved, melyek nagy magtöltések esetében és végtelen bázis limitben elkerülhetetlenül megjelennek.

3.2. Komplex koordináta forgatás és energia kiütéses projekciós technikák

A komplex koordináta forgatáson (CCR) nyugvó technika az egyelektron Hamilton operátor pozitív és negatív energiás állapotainak $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}e^{i\vartheta}$ komplex skálázás során tanúsított eltérő viselkedésén alapszik. Komplex skálázás során a részecskék koordinátáját egy komplex fázis faktossal szorozzuk, amely mind atomok [18, 24], mind molekulák esetében alkalmazható [24] az energia spektrum szeparálására.

$$\mathbf{x}_a \rightarrow \mathbf{x}_a e^{i\vartheta} : \quad h_a^{[4]} \rightarrow \bar{h}_a^{[4]}(\vartheta) = c(\boldsymbol{\alpha}^{[4]} \cdot \mathbf{p}_a)e^{-i\vartheta} + (\beta^{[4]} - I^{[4]})m_a c^2 + \bar{U}_a(\vartheta)I^{[4]}, \quad (3.3)$$

$$\bar{U}_a(\vartheta) = - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{x}_a e^{i\vartheta} - \mathbf{R}_A|}. \quad (3.4)$$

A nagy impulzus     llapotok (a k  ls   potenci  l j  r  l  ka elhanyagolhat  ) saját  rt  ke k  zel  t  leg a $h \approx c(\boldsymbol{\alpha}^{[4]} \cdot \mathbf{p})e^{-i\vartheta} + (\beta^{[4]} - I^{[4]})mc^2$ értékkel egyenlőek.

$$\lim_{|e| \rightarrow \infty} \bar{e}(e, \vartheta) = \begin{cases} +\sqrt{e^{-2i\vartheta}e^2 + m^2c^4} - mc^2 \approx +e^{-i\vartheta}e - \frac{1}{2}m^2c^4 & \text{for } e \gg 0, \\ -\sqrt{e^{-2i\vartheta}e^2 + m^2c^4} - mc^2 \approx -e^{-i\vartheta}e - \frac{3}{2}m^2c^4 & \text{for } e \ll 0, \end{cases} \quad (3.5)$$

amely alapján jól látszik, hogy ϑ -t változtatva a pozitív, illetve negatív energiás állapotok kvalitatíve máshogy viselkednek (3.   bra eltérő centrumai) a komplex síkon. A komplex skálázott megoldások ezen viselkedését Bylicki, Pestka,   s Karwowski [18] használta fel elsőként a pozitív energiás (L_{++}) sajátállapotok meghatározására a nem-kölcsönható kétrészecske Hamilton operátor esetében,

$$H_0^{[16]}(\vartheta) = h_1^{[4]}(\vartheta) \boxtimes I^{[4]} + I^{[4]} \boxtimes h_2^{[4]}(\vartheta), \quad (3.6)$$

egy expliciten korrelált bázison kifejtve. A + és - sajátállapotok viselkedésének kvalitatív k  l  nb  s  g  re alapozva az 3.5. egyenlet alapján, eltérő ϑ értékek mellett, szeparálni lehet a tisztán pozitív (++) , a Brown–Ravenhall (BR: +-, -+)   s tisztán negatív (--) energiás állapotok alterét m  g egy expliciten korrelált bázison dolgozva is.

Elméletben a ++ állapotok tetszőlegesen kicsiny ϑ forgatási szög mellett meghatározhatók, ahol már látszik a különböző alterek eltérő viselkedése. Ezt követően a meghatározott ϑ sz  g  l a no-pair (CCR) Hamilton operátor felépíthető és meghatározhatjuk a sajátértékeit. A kötött állapotok sajátértékei valósak (a bázis konvergenciahib  j  n belül), de az eltranszform  lt no-pair-CCR-Hamilton operátor nem hermitikus, ennek következtében elvesztett  k a variációs procedúra során szükséges alsó korl  tolt  s  got, továbbá bal illetve jobb oldali saját  llapotokkal kell számolnunk, amely megnehezíti többek között a QED korrekciók későbbi perturbatív számolását.

Egy energia kiütésen nyugvó projektor? Elméletben, meg lehetne szabadulni a no-pair (CCR) Hamilton operátor nem hermitikusságától, a $++$ (BR és $--$) állapotok követésével a $\vartheta \rightarrow 0$ limitben. Fontos ismét megjegyezni, tekintve hogy az operátor kötött állapotaira vagyunk kíváncsiak, tetszőlegesen kicsiny ϑ szöget választhatunk, amelynél az eltérő állapotok megkülönböztethetők. Az állapotok valós tengelybe történő visszaforgatása megengedi, hogy meghatározzuk a szennyező BR állapotokat (melyek magasabban fekszenek mint az általunk megadott E_{th} energiaküszöb), s ezek után építjük fel a vágáson alapuló projektort. Az így felépített projektort ‘punching’ projektornak nevezzük [24], utalva arra, hogy lényegében kiütjük a szennyező állapotokat a pozitív energiás megoldások közül. Az így kapott projekciós technika ötvözi a CCR projektor matematikai precizitását és a energia lista vágásán alapuló projektor hermiticitását.

Sajnálatos módon, közepes és nagy Z magtöltés esetében a CCR projektor eltérő régiói egyre inkább egybe mosódnak, ezzel meggátolva a különböző állapotok egyértelmű besorolását adott alterekbe. A 3. ábrán ($Z = 18$ alábra) a $H_0^{[16]}(\vartheta)$ megoldásai közül több a két régió közti szürke tartományba esik, ahol nem dönthető el egyértelműen, hogy melyik alterbe is tartozik az adott energiájú állapot.

Ezeket az önkényes döntéseket a jelen munkában javasolt $h_1 h_2$ eljárással eredendően ki tudjuk küszöbölni.

4. Egymást követő vetítés az egyrészecske alterekre

Az előző fejezetekben a átvettük az elmélet keretrendszerét és az eddig alkalmazott projekciós technikákat. A következőkben az új eredményeket és alkalmazásait fogom tárgyalni.

A pozitív energiás állapotokat szennyező BR állapotok precíz szűrésére egy két lépésből álló projekciós eljárással álltunk elő, amely alkalmazható az általunk használt expliciten korrelált bázisfüggvények kifeszítette Hilbert téren. Első lépésként meghatározzuk az első részecske h_1 Hamilton operátorának ($1+$) a pozitív energiás alterét a bázisfüggvények által kifeszített Hilbert téren. Ezt követően meghatározzuk a h_2 operátor pozitív energiás alterét a korábban meghatározott $1+$ alterén belül, ezzel definiálva a $1+2+=++$ alteret. A számítást alternatív módon h_2 -vel is kezdhethetnénk, majd ennek a pozitív energiás alterében határoznánk meg a h_1 pozitív energiás megoldásait, mindez természetesen ugyan arra a $++$ alterhez vezet.

Felmerül a kérdés, hogy hogyan építjük fel a h_1 mátrixábrázolását egy nem szeparálható kétrészecske bázison? Nem lesz-e a két mátrix ugyan az, egyszerűen a nem kölcsönható kétrészecske Hamilton operátornak a fele $(h_1 + h_2)/2$? Ahhoz, hogy egy matematikailag pontos ábrázolásunk legyen az *egyrészecske operátorokról a kétrészecske bázison*, ki kell lépni a kétrészecske problémában alkalmazott (fizikailag releváns) antiszimmetrikus altérrel a teljes Hilbert térre. A $\mathbf{h}_1$ és $\mathbf{h}_2$ mátrixok ábrázolásához mind az anti-szimmetrizált mind a szimmetrizált kétrészecske

bázisfüggvényeket alkalmaznunk kell (természetesen az is egy járható út, ha nem szimmetrizált függvényekkel dolgozunk).

Definiáljuk az anti-szimmetrizáló illetve szimmetrizáló operátorokat a következő módon

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2}(1 - P_{12}) \quad \text{és} \quad \mathcal{S} = \frac{1}{2}(1 + P_{12}) , \quad (4.1)$$

melyek idempotensek, $\mathcal{A}\mathcal{A} = \mathcal{A}$ és $\mathcal{S}\mathcal{S} = \mathcal{S}$, ekkor

$$\left[\frac{\mathcal{A}h_1^{[16]} \mathcal{A}}{\mathcal{S}h_1^{[16]} \mathcal{A}} \middle| \frac{\mathcal{A}h_1^{[16]} \mathcal{S}}{\mathcal{S}h_1^{[16]} \mathcal{S}} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{\mathcal{A}(h_1^{[16]} + h_2^{[16]}) \mathcal{A}}{\mathcal{S}(h_1^{[16]} - h_2^{[16]}) \mathcal{A}} \middle| \frac{\mathcal{A}(h_1^{[16]} - h_2^{[16]}) \mathcal{S}}{\mathcal{S}(h_1^{[16]} + h_2^{[16]}) \mathcal{S}} \right] , \quad (4.2)$$

$$\left[\frac{\mathcal{A}h_2^{[16]} \mathcal{A}}{\mathcal{S}h_2^{[16]} \mathcal{A}} \middle| \frac{\mathcal{A}h_2^{[16]} \mathcal{S}}{\mathcal{S}h_2^{[16]} \mathcal{S}} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{\mathcal{A}(h_1^{[16]} + h_2^{[16]}) \mathcal{A}}{\mathcal{S}(h_2^{[16]} - h_1^{[16]}) \mathcal{A}} \middle| \frac{\mathcal{A}(h_2^{[16]} - h_1^{[16]}) \mathcal{S}}{\mathcal{S}(h_1^{[16]} + h_2^{[16]}) \mathcal{S}} \right] , \quad (4.3)$$

és

$$\left[\frac{\mathcal{A}(h_1^{[16]} + h_2^{[16]}) \mathcal{A}}{\mathcal{S}(h_1^{[16]} + h_2^{[16]}) \mathcal{A}} \middle| \frac{\mathcal{A}(h_1^{[16]} + h_2^{[16]}) \mathcal{S}}{\mathcal{S}(h_1^{[16]} + h_2^{[16]}) \mathcal{S}} \right] = \left[\frac{\mathcal{A}(h_1^{[16]} + h_2^{[16]}) \mathcal{A}}{0^{[16]}} \middle| \frac{0^{[16]}}{\mathcal{S}(h_1^{[16]} + h_2^{[16]}) \mathcal{S}} \right] . \quad (4.4)$$

Ezen egyszerű számolások eredménye természetesen jól ismert, tankönyvi anyag, pl.: [59, 60].

Vezessük be a a_k és s_j rövidítést a permutációsan anti-szimmetrikus, illetve szimmetrikus spinor bázisfüggvényekre ($k = 1, \dots, N_A$ és $j = 1, \dots, N_S$), melyekkel aztán felépítjük a $\mathbf{h}_1$ és $\mathbf{h}_2$ Hamilton operátorokat.

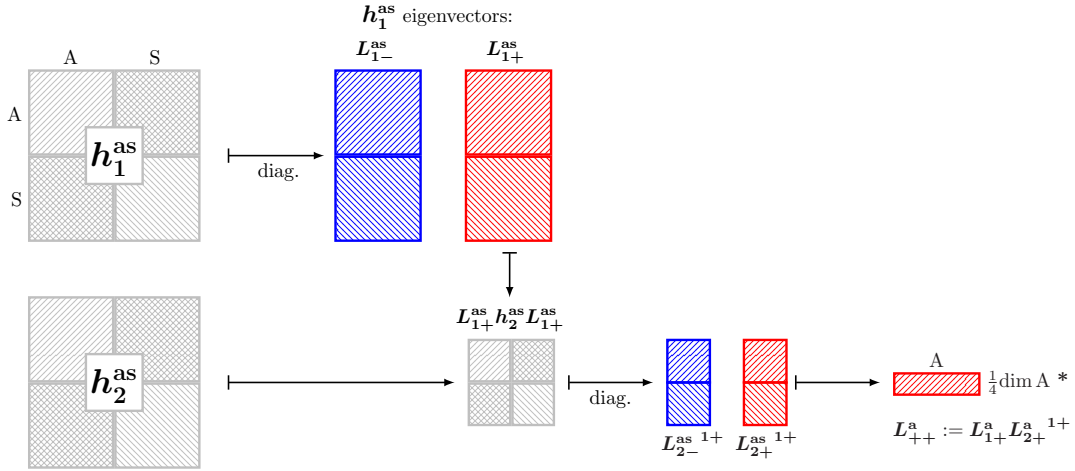
$$\mathbf{h}_1 = \left(\frac{\langle a_k | h_1^{[16]} | a_i \rangle}{\langle s_l | h_1^{[16]} | a_i \rangle} \middle| \frac{\langle a_k | h_1^{[16]} | s_j \rangle}{\langle s_l | h_1^{[16]} | s_j \rangle} \right) = \sum_{n=1}^{N_A+N_S} \lambda_n^{(1)} |\chi_n^{(1)}\rangle \langle \chi_n^{(1)}| , \quad (4.5)$$

és

$$\mathbf{h}_2 = \left(\frac{\langle a_k | h_2^{[16]} | a_i \rangle}{\langle s_l | h_2^{[16]} | a_i \rangle} \middle| \frac{\langle a_k | h_2^{[16]} | s_j \rangle}{\langle s_l | h_2^{[16]} | s_j \rangle} \right) = \sum_{n=1}^{N_A+N_S} \lambda_n^{(2)} |\chi_n^{(2)}\rangle \langle \chi_n^{(2)}| . \quad (4.6)$$

$\lambda_n^{(1)}, \chi_n^{(1)}$ és $\lambda_n^{(2)}, \chi_n^{(2)}$ ($n = 1, \dots, N_A + N_S$) a megoldások elkülönült halmazát alkotják. Abban az esetben, mikor az ECG bázisunkat speciálisan a $\mathbf{s} = 0$ (2.69. egyenlet) módon paraméterezzük, akkor $\lambda_n^{(1)} = \lambda_n^{(2)}$ lesz, a hozzátartozó $\chi_n^{(1)}$ és $\chi_n^{(2)}$ sajátállapotok pedig nem lesznek függetlenek, pusztán egy relatív fázisfaktorban különböznek az anti-szimmetrikus és szimmetrikus altéren.

Hogy felépítsük h_1 (h_2) operátor mátrixábrázolását az expliciten korrelált bázison, $h_1^{[16]}$ (és $h_2^{[16]}$) operátort vesszük alapul, amely tartalmazza a spinortéren értelmezett második részecskére ható



2.   bra. A L_{++} pozitív energia projektor felépítésének főbb lépései, az egyrészecske Hamilton operátorok expliciten korrelált bázison történő, egymást követő diagonalizációjával. Az utolsó, *-gal jelölt lépésben kifejezz  k a megtartott állapotokat az elemi anti-szimmetrizált spinor ECG bázison (2.66. egyenlet).

identitás operátort is:

$$h_1^{[16]} = h_1^{[4]} \boxtimes I^{[4]} = \begin{pmatrix} U_1 1^{[4]} & 0^{[4]} & c\sigma_1^{[4]} \mathbf{p}_1 & 0^{[4]} \\ 0^{[4]} & U_1 1^{[4]} & 0^{[4]} & c\sigma_1^{[4]} \mathbf{p}_1 \\ c\sigma_1^{[4]} \mathbf{p}_1 & 0^{[4]} & (U_1 - 2m_1 c^2) 1^{[4]} & 0^{[4]} \\ 0^{[4]} & c\sigma_1^{[4]} \mathbf{p}_1 & 0^{[4]} & (U_1 - 2m_1 c^2) 1^{[4]} \end{pmatrix}, \quad (4.7)$$

  s hasonlóan

$$h_2^{[16]} = I^{[4]} \boxtimes h_2^{[4]} = \begin{pmatrix} U_2 1^{[4]} & c\sigma_2^{[4]} \mathbf{p}_2 & 0^{[4]} & 0^{[4]} \\ c\sigma_2^{[4]} \mathbf{p}_2 & (U_2 - 2m_2 c^2) 1^{[4]} & 0^{[4]} & 0^{[4]} \\ 0^{[4]} & 0^{[4]} & U_2 1^{[4]} & c\sigma_2^{[4]} \mathbf{p}_2 \\ 0^{[4]} & 0^{[4]} & c\sigma_2^{[4]} \mathbf{p}_2 & (U_2 - 2m_2 c^2) 1^{[4]} \end{pmatrix}. \quad (4.8)$$

Az egyrészecske operátorok mátrix ábrázolása hasonlóan történik, a kétrészecske operátorához, a szimmetriát biztosító kinetikus balansz (2.67. egyenlet) a metrika transzformációjaként van implementálva. Ekkor az X -szel eltranszform  lt egyrészecske Hamilton operátorok

$$X^\dagger h_1^{[16]} X = \begin{pmatrix} U_1 1^{[4]} & 0^{[4]} & \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} 1^{[4]} & 0^{[4]} \\ 0^{[4]} & \frac{U_1 \mathbf{p}_2^2}{4m_2^2 c^2} 1^{[4]} & 0^{[4]} & \frac{\mathbf{p}_1^2 \mathbf{p}_2^2}{8m_1 m_2^2 c^2} 1^{[4]} \\ \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} 1^{[4]} & 0^{[4]} & \frac{(\sigma_1^{[4]} \mathbf{p}_1) U_1 1^{[4]} (\sigma_1^{[4]} \mathbf{p}_1)}{4m_1^2 c^2} - \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} 1^{[4]} & 0^{[4]} \\ 0^{[4]} & \frac{\mathbf{p}_1^2 \mathbf{p}_2^2}{8m_1 m_2^2 c^2} 1^{[4]} & 0^{[4]} & \frac{(\sigma_1^{[4]} \mathbf{p}_1) U_1 1^{[4]} (\sigma_1^{[4]} \mathbf{p}_1) \mathbf{p}_2^2}{16m_1^2 m_2^2 c^4} - \frac{m_1 \mathbf{p}_1^2 \mathbf{p}_2^2}{8m_1^2 m_2^2 c^2} 1^{[4]} \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

 s

$$\begin{aligned}
& X^\dagger h_2^{[16]} X \\
&= \begin{pmatrix} U_2 1^{[4]} & \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} 1^{[4]} & 0^{[4]} & 0^{[4]} \\ \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} 1^{[4]} & \frac{(\boldsymbol{\sigma}_2^{[4]} \mathbf{p}_2) U_2 1^{[4]} (\boldsymbol{\sigma}_2^{[4]} \mathbf{p}_2)}{4m_2^2 c^2} - \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} & 0^{[4]} & 0^{[4]} \\ 0^{[4]} & 0^{[4]} & \frac{\mathbf{p}_1^2 U_2 1^{[4]}}{4m_1^2 c^2} & \frac{\mathbf{p}_1^2 \mathbf{p}_2^2}{8m_1^2 m_2 c^2} 1^{[4]} \\ 0^{[4]} & 0^{[4]} & \frac{\mathbf{p}_1^2 \mathbf{p}_2^2}{8m_1^2 m_2 c^2} 1^{[4]} & \frac{\mathbf{p}_1^2 (\boldsymbol{\sigma}_2^{[4]} \mathbf{p}_2) U_2 1^{[4]} (\boldsymbol{\sigma}_2^{[4]} \mathbf{p}_2)}{16m_1^2 m_2^2 c^4} - \frac{m_2 \mathbf{p}_1^2 \mathbf{p}_2^2}{8m_1^2 m_2^2 c^2} 1^{[4]} \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{4.10}$$

alakot öltik.

Végezetül, le tudjuk ellenőrizni, hogy a két egyrészecske Hamilton operátor összege $h_1^{[16]} + h_2^{[16]}$ ténylegesen az eltranszform lt kétrészecske nem kölcsönható Hamilton $H_{12}^{[16]}$ ($H^{[16]}$ ahol $V = 0$  s $B^{[4]} = 0$) operátort adja.

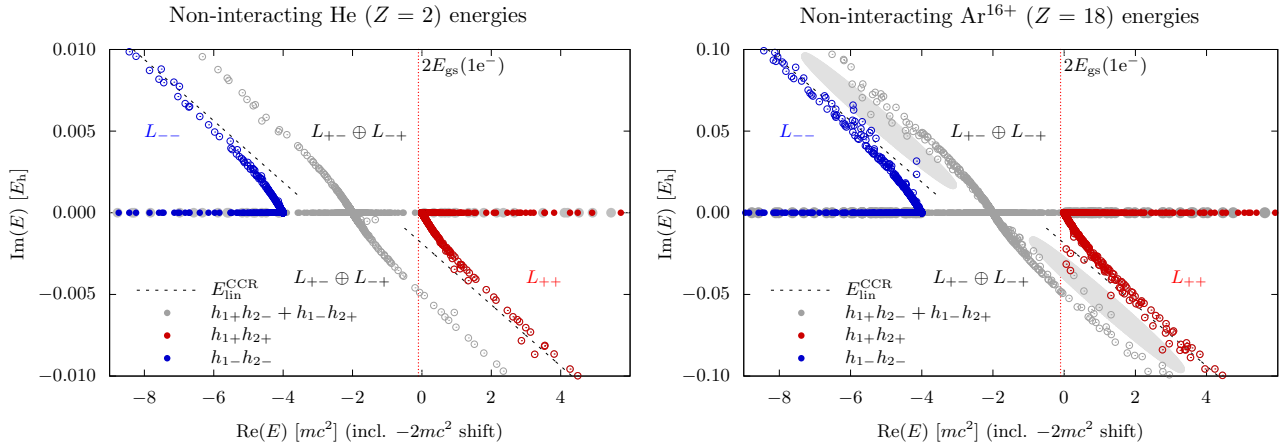
$$X^\dagger h_1^{[16]} X + X^\dagger h_2^{[16]} X = X^\dagger H_0^{[16]} X. \tag{4.11}$$

Amely tulajdonságairól részletesen a [24]-ben olvashatjuk.

Az egymás után alkalmazott projekciós technika, amelyre a ‘ $h_1 h_2$ ’ projekció kifejezést vezet t k be, implementálva lett a csoporton belül fejlesztett QUANTEN programcsomagon belül. Az algoritmus főbb lépései a 2.  br n láthatók. Az eljárás mind formálisan mind numerikusan érzéketlen a h_1 és h_2 sorrendjének a felcserélésére. Gyakorlatban ugyan azokat a no-pair energiákat kapjuk, amennyiben először a $\mathbf{h}_1$ diagonalizáljuk, majd a $\mathbf{h}_2$ -t, mint mikor fordítva járunk el. Fontos megjegyezni, hogy hasonló módon a $--$ altér felépítése is független a h_1 és h_2 sorrendjének megválasztásától az algoritmusban. Érdekes módon ez már nem lesz igaz a $+-$ (a $-+$ esetében hasonlóan) altér felépítésénél, itt a végső eredmény függeni fog a h_1 és h_2 sorrendjétől. Abban az esetben, mikor nem pusztán a $+-$ alteret  p t juk fel, hanem a teljes BR alteret ($+-$ és $-+$), az  gy létrejövő altér már invariáns lesz a h_1 és h_2 diagonaliz ci j nak sorrendjére. A jövőben az algoritmus tovább fejlesztését tervezz k, amely már nem fog függeni az egyrészecske operátorok sorrendjétől.

Abban az esetben, ha az eljárást több elektronra szeretnék kiterjeszteni, egy nagyobb permutációs csoport alapján kell az egyrészecske mátrixokat felépíteni, a csoport minden egyes irreducibilis ábrázolását figyelembe kell venni, vagy egyszerűen egy nem szimmetrizált n részecske bázison kell dolgozni, majd végső lépésként a fizikailag releváns anti-szimmetrikus altérre kell vet ten nk a releváns állapotokat.

Továbbá a bemutatott algoritmus (2.  bra) különösebb nehézség nélkül alkalmazható k t f les spinű részecske pre-Born–Oppenheimer, no-pair Dirac–Coulomb(–Breit) számításaihoz [28], mint a korábban bemutatott projektorok matematikailag precíz alternatívája.



3. ábra. Nem kölcsönható energiák a CCR ($\circ$, $\circ$, $\circ$) és a h_1h_2 ($\bullet$, $\bullet$, $\bullet$) projektort alkalmazva. A CCR energiákat a $\vartheta = 10^{-7}$ szöggel forgattuk ki a komplex síkra. Az egyelektron Dirac egyenlet $2E_{\text{gs}}(1e^-)$ alapállapotú energiájának a kétszerese is fel van tüntetve, amely a energia lista vágásánál szolgált küszöbértékül.

Zárásként érdemes megemlíteni, hogy a QUANTEN egy nagy programcsomag, amely rengeteg rutint tartalmaz, így az implementáció során nem volt elég pusztán a projektorokat felépíteni, hanem mindezt olyan módon kellett tenni, hogy az összhangban legyen a már korábban megalkotott rutinokkal, így lehetőség van arra, hogy a csoporton belül más projektek alkalmazni tudják az általam írt algoritmust (lásd: 7. fejezet).

5. Numerikus eredmények

5.1. A projekciós technikák gyakorlati tulajdonságai

A 3. ábra kiemeli a CCR, a vágáson alapuló és a h_1h_2 projekciós technikák fő tulajdonságait a He ($Z = 2$) és Ar^{16+} ($Z = 18$) esetében.

A CCR projektor a különböző alterek eltérő viselkedését használja ki a Hamilton operátor komplex skálázását követően. A ϑ CCR szögnél az (3.3)–(3.5) egyenletek alapján a nem kötött energiák 'kiforognak' a komplex síkra. Ábrázoltuk az energiák komplex energiától történő lineáris függését (3.5. egyenlet) a nagy momentum határesetben is a $++$ és $--$ alterek esetében. A program automatikusan meghatározza, hogy egy adott energia melyik alterhez tartozik, a lineáris egyenlettől vett távolsága alapján. Az ábrán megfigyelhető, hogy a $Z = 2$ esetben az állapotok minden különösebb nehézség nélkül besorolhatók egy adott alterhez. Mindez már nem mondható el a $Z = 18$ esetében, ahol bizonyos fokú önkényesség lép fel egyes állapotok besorolásánál. Kísérletezve a szürke régióban található állapotok egyik vagy másik alterhez történő besorolásával, azt tapasztaltuk, hogy a végső no-pair energiában lényeges eltérések mutatkoznak (melyek a Z növelésével egyre jelentősebbek lesznek). Ugyanakkor érdemes megjegyezni,

hogy ez a fajta önkényesség a végtelen bázis limit esetén nem lép fel, továbbá, hogy Bylicki, Pestka, és Karwowski jobban szeparált régiókat kapott a Hyleraas CI-t alkalmazó eljárásukban [18]. Mikor mindenféle önkényességtől mentesen fel tudjuk építeni a pozitív energia projektort, az általunk használt kompakt ECG bázist alkalmazva a no-pair DC(B) energiák egy jól meghatározott értékhez konvergálnak, az α finomszerkezeti állandó függésük nagy pontossággal megegyezik az nrQED-ből számolt értékkel.

A CCR projektor esetében tapasztalt önkényes választás (ECG-k esetében, 3. ábra) teljes egészében hiányzik az újonnan bemutatott $h_1 h_2$ projektor esetében. A $h_1 h_2$ vel számolt nem kölcsönható kétrészecske energiák a 3. ábra x tengelyén helyezkednek el. A nem kölcsönható állapotok automatikusan kerülnek $++$, BR $(+-, -+)$ vagy $--$ alterekbe független számolásból, magának a projektornak a felépítése során (2. ábra, színesen jelölt részei).

Az x tengelyen elhelyezkedő valós energiák színekódolása (a $h_1 h_2$ számolásból) rögtön megmutatja, hogy mi is a probléma az energialista vágásán nyugvó projektor definícióval. A vágáson nyugvó projektor tartalmazza az összes nem kölcsönható állapotot, amely nagyobb, mint az általunk megadott E_{th} küszöbenergia. Az ábrán megfigyelhetjük, hogy a piros pontok között szürke pontok is találhatók, amelyek pozitív energiás BR állapotokhoz tartoznak. A vágáson nyugvó projektor tartalmazza ezeket a szennyező, nem fizikai állapotokat is.

Érdekes megjegyezni, hogy a visszaforgatott ($\vartheta \rightarrow 0$) CCR projektorral (amelyre az energia kiütésen nyugvó projektorként hívatkoztunk) számolt nem kölcsönható energiák, amennyiben a projektort lehet matematikailag precízen definiálni, nem egyeznek meg a $h_1 h_2$ projektorral kapott energiákkal, ugyanakkor 5-6 tizedesjegyig azonosak. Az eltéréseket a korrelált bázis eltérő kezelése miatt megjelenő numerikus pontatlanságnak feltételezzük, amely a végtelen bázis limitben megszűnik.

5.2. A $h_1 h_2$ projektor numerikus alkalmazásai: a no-pair energia meghatározása

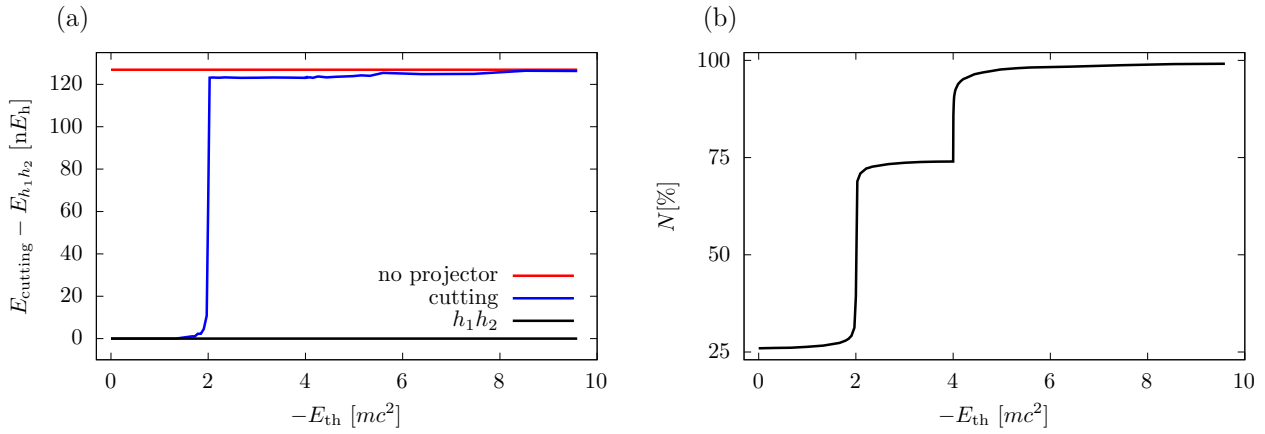
A $h_1 h_2$ projektor első alkalmazásaként meghatároztuk számos atomi és molekuláris rendszer no-pair Dirac–Coulomb energiáját. A 1. táblázatban a $h_1 h_2$ no-pair DC energiákat hasonlítjuk össze a korábban alkalmazott vágáson alapuló projekciós technikával számolt energiákkal [24, 26]. Az eltérés az alapvetően helyes $h_1 h_2$ és a naiv, de praktikus, vágáson alapuló számolások között nagyon kicsi, kisebb, mint az energia véges bázisméretből származó hibája.

Megjegyezzük továbbá, hogy magasabb (tehát variációs értelemben: rosszabb) energiákat kapunk, ha az energialistából történő kiütésen nyugvó (CCR) projektort alkalmazunk, amit a CCR számolás $\vartheta \rightarrow 0$ határeseteként határoztunk meg. Alternatív módon megszerkeszthetjük a kiütésen nyugvó projektort a $h_1 h_2$ segítségével. Elvégezzünk egy nem-kölcsönható számolást a $h_1 h_2$ alkalmazva, majd összehasonlítva az így kapott pozitív energiás megoldásokat a projekció

1. táblázat. Az újonnan fejlesztett h_1h_2 projektorral számolt No-pair Dirac–Coulomb energiák, E_h mértékegységben, atomi és molekuláris rendszerek alapállapotú energiájának (rögzített mag esetén) példáján. A konvergencia jegyekén kívül további 1-2 tizedesjegyet mutatunk. A vágáson alapuló projektorral számoltaktól való eltérést a $\delta E = E_{\text{cutting}} - E_{h_1h_2}$ mutatja (E_h -ban). Minden eltérés kisebb a véges bázis ábrázolásból eredő becsült konvergencia hibánál.

	$E_{h_1h_2}$	δE
He	−2.903 856 631 6	$5 \cdot 10^{-12}$
Li ⁺	−7.280 698 894 5	$9 \cdot 10^{-12}$
Be ²⁺	−13.658 257 602 3	$−6 \cdot 10^{-11}$
Ar ¹⁶⁺	−314.246 104 2	$−3 \cdot 10^{-8}$
H ₂	−1.174 489 753 7	$−6 \cdot 10^{-12}$
H ₃ ⁺	−1.343 850 526 1	$2 \cdot 10^{-12}$
HeH ⁺	−2.978 834 635 4	$3 \cdot 10^{-14}$

*: Az ECG báziskészleteket a [24, 26]-ből vettük, melyek 700 (He), 400 (Li⁺), 300 (Be²⁺), 800 (Ar¹⁶⁺), 800 (H₂), 400 (H₃⁺), 1200 (HeH⁺) függvényt tartalmaznak. A vágás során alkalmazott E_{th} küszöbenergia atomok esetében a nem-kölcsönható rendszer analitikusan ismert alapállapotú energiája volt. Molekuláris rendszerek esetében (nincs analitikus kifejezés) a küszöb energiát a numerikusan meghatározott nem-kölcsönható energia alapján adtuk meg. A küszöbenergia kis variációja nincs hatással a táblázatban mutatott no-pair energiákra (4. ábra).



4. ábra. A hélium atom projektált Dirac–Coulomb energiái a vágáson nyugvó projektorral számolva, a projektort definiáló E_{th} küszöbenergia függvényében (a). A projektor építése során megtartott állapotok hányada a teljes $(++, +-, -+, --)$ spinortérhez viszonyítva a küszöbenergia függvényében (b). A számítást $N = 700$ ECG függvénnyel végeztük (1. táblázat) és $E_{h_1 h_2} = -2.903\,856\,632\,E_h$.

nélküli megoldásokkal, meg tudjuk határozni a pozitív energiás BR állapotokat, s ki tudjuk ütni őket az energialistából. A numerikus tapasztalat azt mutatja, hogy akár a CCR-ből akár a $h_1 h_2$ -ből kiindulva üjtük ki a szennyező energiákat, az így felépített projektorral számolt no-pair energiák 2-3 nagyságrenddel kevésbé pontosak, mint a tisztán $h_1 h_2$ energiák (ami pedig pontos egyezést mutat a vágáson alapuló számolásokkal, 1. táblázat). A kiütésen nyugvó projektor említett különbségeit a véges bázison történő lassabb konvergenciának tulajdonítjuk.

5.3. Miért működik a vágáson nyugvó projektor és mikor romlik el?

Kis és közepes Z magtöltések esetén az egyszerű, energialista vágáson alapuló projektor tökéletesen jól működött a gyakorlati számítások során, annak ellenére, hogy a projektor pozitív energiás BR állapotoktól szennyezett, amely nyilvánvaló problémákat okozna a végtelen bázis limitben.

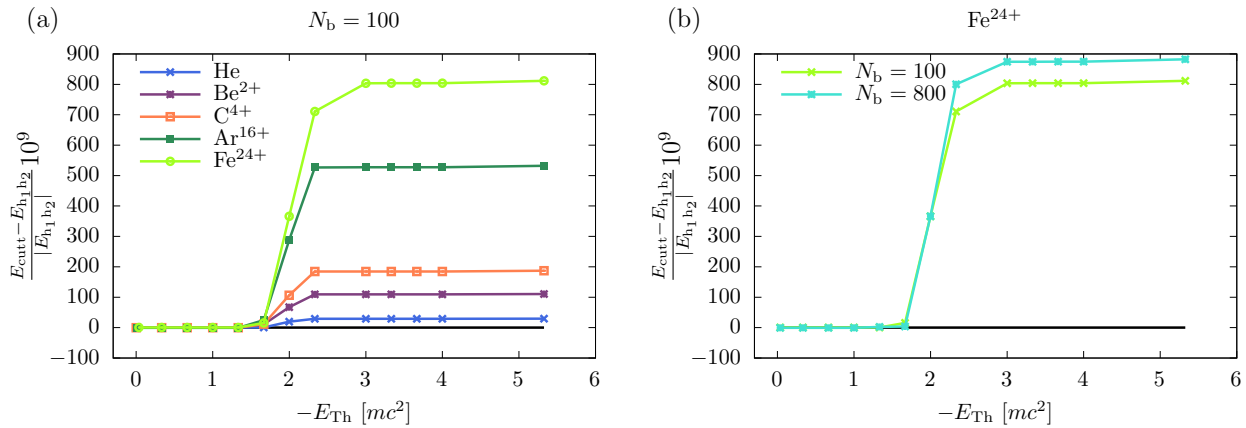
Hogy jobban megértsük a projektor numerikus viselkedését, számolásokat végeztünk a hélium atom esetében, miközben a E_{th} küszöbenergiát változtattuk. A 4. ábrán no-pair Dirac–Coulomb energiától való eltérés látható a E_{th} küszöbenergia függvényében, amely a vágáson nyugvó projektort definiálja. Egy meglepően hosszú platót látunk a 4.a ábra elején, ahol a $h_1 h_2$ -vel számolt energiától való eltérés elhanyagolható. A 4.b ábrát megfigyelve kiderül, hogy a plató mentén pusztán kis mennyiségben vannak jelen szennyező BR állapotok.

Majd $-2mc^2$ környékén (körülbelül a BR energia tartomány 'közepén', beleértve a $-mc^2$ tolást 2.64.egyenletben mind a két részecske esetében) egy hirtelen ugrást figyelhetünk meg, majdnem az összes (kb. 75 % a 4.b ábbrán) BR állapot bekerül a projektorba és az energia nagyon közel lesz a csupasz (projektálatlan) Hamilton operátor energiájához. Tovább csökkentve az E_{th}

értékét az összes állapot bekerül a projektorba, azaz végső soron nem történik projekció, az energia meg fog egyezni a projektálatlan, kölcsönható Hamilton operátor energiájával. Itt meg kell jegyeznünk, hogy a projektálatlan Hamilton operátor nem mentes az elvi problémáktól [19, 20, 21], egyedül a pozitív energiás állapotokra projektált (no-pair) DC(B) Hamilton operátor vezethető le a relativisztikus QED-ből [13, 14, 17, 61, 62, 63].

Összegezve, a 4. ábra kiemeli a vágáson alapuló projekciós technikának a küszöbenergia (kis) variációjával szemben tanúsított érzéketlenségét a fizikailag motivált érték közelében, legalábbis a hélium atom esetében optimalizált ECG bázis használata mellett.

Azt is érdekes megfigyelni a 4. ábrán, hogy a projektált energia *növekszik* a szükségesnél több állapot beválogatásának hatására. Felmerül a kérdés, hogy vajon csak a hélium esetében



5. ábra. A He , Be^{2+} , C^{4+} , Ar^{16+} és Fe^{24+} projektált Dirac-Coulomb energiái a vágáson nyugvó projektorral számolva, a projektort definiáló E_{th} küszöbenergia függvényében, az összehasonlítás megkönnyítése érdekében az energiákat normáltuk a no-pair energia abszolútértékével (a). A Fe^{24+} projektált Dirac-Coulomb energiái a vágáson nyugvó projektorral számolva, a projektort definiáló E_{th} küszöbenergia függvényében, $N_B = 100$ és $N_B = 800$ bázisfüggvényt alkalmazva (a).

működik-e ilyen jól az energialista vágása? A magtöltést növelve a pozitív és negatív energiás állapotokat szeparáló rés folyamatosan szűkül. Mindebből következik, hogy a fokozatosan több szennyező BR állapot lesz az alapállapot felett. Meglátszik-e ez a számolt no-pair energiában? A kérdés eldöntése érdekében elvégeztük a küszöbenergiainak a változtatását a Be^{2+} , C^{4+} , Ar^{16+} és Fe^{24+} esetében, a számítások a 5.a ábrán láthatóak. Meglepő módon azt kaptuk, hogy a kis-közepes magtöltések skáláján a vágáson alapuló projekciós technika minden esetben $-2mc^2$ környékén romlik el. Miután átléptük a $-2mc^2$ küszöbértéket a relatív hiba nő a magtöltéssel, azonban előtte továbbra is pontos értékeket kapunk.

Az energialista vágáson nyugvó projektor látszólag stabil eredményeket szolgáltat, amennyiben a küszöbenergiát egy fizikailag motivált érték alapján választjuk (pl.: az egyrészecske energia kétszerese). Mi a helyzet, amikor a bázis méretét növeljük? A Fe^{24+} esetében leteszteltük az energialista vágásán alapuló projektor teljesítőképességét $N_B = 100$ és $N_B = 800$ bázisfüggvényt

alkalmazva. Tudjuk, hogy a Brown–Ravenhall állapotok kontinuumot alkotnak így a bázist növelve fokozatosan beszennyezik a projektort. A 5.b ábrán a különböző méretű bázissal történt számítások láthatóak. Ismét az derül ki, hogy amíg nem lépjük át a $-2mc^2$ küszöbenergiát, addig minden rendben van. Amint átlépjük a $-2mc^2$ értéket, a vágáson nyugvó projektor elromlik. Nagyobb bázist alkalmazva rosszabb lesz az energia relatív hibája.

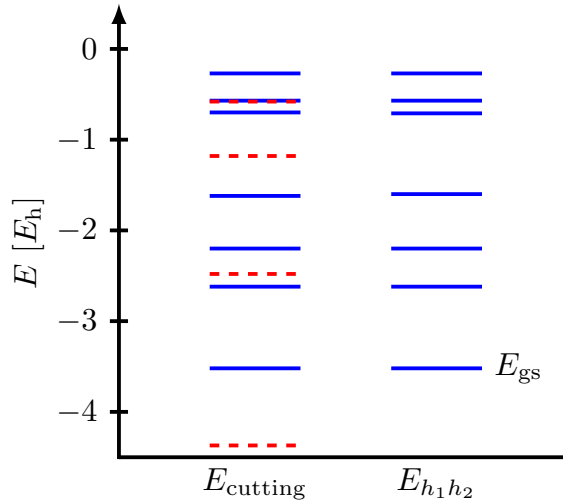
Milyen tanulságot tudunk leszűrni mindezekből? A vágáson nyugvó projektor megbízható eredményeket ad a kis és közepes magtöltések esetében. A projektor akkor romlik el, mikor megközelítjük a $-2mc^2$ küszöbenergiát. A projektor valószínűleg egész addig jól fog működni, míg a magtöltést addig nem növeljük, hogy az alapállapot energiája a $-2mc^2$ közelébe nem esik². A bázist növelve tudjuk, hogy el kell romlania a projektornak, mégis racionális E_{th} küszöbenergiát választva helyes értékeket kapunk. A magyarázat talán mégsem annyira meglepő. A bázist növelve több lesz a BR állapot, azonban nem csak a BR alkot kontinuumot, hanem a pozitív energiás megoldások (a nem kötött állapotok) és a negatív energiás megoldások is. A számolásaink során azt tapasztaljuk, hogy véges bázist alkalmazva az állapotok aránya nem változik. A megoldások negyede a $++$ altérbe tartozik, másik negyede a $--$ altérbe és a fele a $+-$ $-+$ altérhez. Mindez természetesen nem is meglepő, tekintve, hogy az egyrészecske állapotok fele pozitív energiás, fele negatív energiás, így a kétrészecske állapotok kikeverésénél maguktól adódnak az előbb említett arányok. Ami érdekes, hogy a szennyező BR állapotok nem rontják el az energiát amíg nem vesszük bele a projektorba a $-2mc^2$ -nél kisebb energiájú állapotokat.

Azonban fontos észben tartani, hogy a vágáson alapuló projektor alapjaiban véve hibás. A bázis méretét növelve a Brown–Ravenhall kontinuum állapotai teljesen beszennyezik a projektort, az alapállapot energiája egy magasan gerjesztett állapotként jelenne meg a számítások során (a küszöbenergia és az alapállapot energiája között megjelenő BR állapotok hatására). Ahogy láttuk, az energia értéke pontosan adódna a számítás során, azonban az elsődleges probléma a fizikai energiák kiválasztása lenne a szennyező nem-fizikai energiák közül.

Eddigi számításaink során nem tapasztaltunk ilyen esetet az intenzíven vizsgált alacson Z magtöltés tartományában kompakt ECG-eket és a CODATA18 $\alpha_0 = 1/137.035999084$ finomszerkezeti állandót alkalmazva. Hogy jobban megértsük, mikor romlik el a vágáson nyugvó projektor, egy mesterséges stressz tesztet hoztunk létre.

A 6. ábra egy a hélium atomra történt példaszámolást mutat ($N = 100$ ECG függvényt használva), ahol a finomszerkezeti állandót $\alpha = 1/2.5$ -nak vettük, ezzel egy ultra-relativisztikus szituációt kreálva. Jól látszik, hogy egy nem megfelelő állapotot (a BR kontinuum diszkrét ábrázolásából) kaptunk a no-pair Dirac–Coulomb legalacsonyabb energiájának. A 6. ábrán megfigyelhető, hogy a fizikai alapállapot megjelenik az energialistában, azonban mint első gerjesztett energia. A gerjesztett állapotok tekintetében többé-kevésbé jó egyezést kaptunk a vágáson nyugvó és a h_1h_2 számolás között, azonban itt is megfigyelhető néhány szennyező BR

²Mindez 137 körüli magtöltés esetében lehet. Ugyanakkor ilyenkor már maga a Dirac-egyenlet sem ad megfelelő leírást, figyelembe kell venni a mag-elektron kölcsönhatás QED korrekcióit is



6.   bra. A vágáson alapuló projektor limit  ci  j  nak és a $h_1 h_2$ projektor er  ss  g  nek szeml  lt  t  s  re egy ultra-relativisztikus számolást végeztünk, ahol a finomszerkezeti állandót az $\alpha = 1/2.5$ értékre cser  lt  k (a valós CODATA18 $\alpha_0 = 1/137.035999084$ érték helyett). Az energia szinteket a hélium atom Dirac–Coulomb Hamilton operátorának megoldásaiként kaptuk, a fizikai alapállapotot E_{gs} -sel jel  lt  k. A küszöbenergia a Dirac energia kétszerese volt (az ultra-relativisztikus esetben), $E_{\text{th}} = -5.1$.

  llapot.

Végezetül egy technikai megjegyzés, a jelenleg használatban lévő $h_1 h_2$ implementáció érzékenyebb numerikusan, mint a vágáson nyugvó technika. Minden 1. táblázatban szereplő eredményt quadruple számábrázolással sz  molt  nk, m  g a vágáson alapuló számolások esetében elegendő volt double számábrázolást alkalmazni.

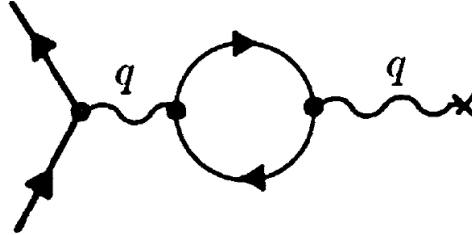
6. Kitekintés

Az egymást követő egyrészecske projekciók bevezetését két fontos kérdéskör motiválta. Az első, hogy felépítsünk egy matematikailag precízen definiált pozitív energia projektort a ’relativisztikus nulladrend’ kiszámításához, a második, hogy a nulladrendhez hozzá tudjuk venni a kvantum elektrodinamikai korrekciókat is. A csoportban már alkalmazzák az általam implementált rutinokat az egyes alterek felépítéséhez. Jelenleg folyamatban van a transzverz foton, a $C \times C$ (keresztezett Coulomb)   s a saját energia kiszámítása is.

6.1. Vákuumpolarizáció

Az első fejezetben csak az elektron–elektron kölcsönhatás QED korrekci  ir  l esett szó. Ezeken kívül van két további kölcsönhatás, amit figyelembe kell venn  nk a kísérletek megmagy  raz  -

s  n  l. Az egyik az elektron saját-energiája (self-energy), a másik pedig a v  kuumpolariz  ci   (esetenként foton saját-energiának is nevezik). A v  kuumpolariz  ci   az A_μ effektív teret fogja módosítani melyet az elektron érzékel. A v  kuumpolariz  ci   vezető rendjének diagramját a 7.   bra mutatja.



7.   bra. Vákuumpolarizáció vezető rendjének Feynman diagramja [64]

6.1.1. Vákuumpolarizáció és a Bethe–Salpeter egyenlet

A legnagyobb v  kuumpolariz  ci  s j  r  l  kot az elektron-mag kölcsönhatás adja. Mindez azt jelenti, hogy módosítanunk kell a 2.19. egyenletben az egyrészecske propagátort. Az   j Bethe–Salpeter egyenlet, amely figyelembe veszi az elektron-mag kölcsönhatás korrekcióját a

$$\Psi_T = -i\tilde{G}_1\tilde{G}_2K\Psi_T \quad (6.1)$$

alakban írható, ahol $\tilde{G}_a = (G_a^{-1} - \Pi_a)^{-1}$ az úgynevezett ’öltöztetett’ fermion propagátor [65, 66], Π_a az irreducibilis v  kuumpolariz  ci   kernel. Terveink szerint első közelítésben a v  kuumpolariz  ci   hatását az Uehling potenciál segítségével vesszük figyelembe[67]. Az Uehling potenciál a v  kuumpolariz  ci   (Z magt  lt  sben) vezető rendű j  r  l  k  t adja.

7.   sszefoglal  s

Munkánk során egy összetett egyrészecske projekciós eljárást ismertettünk expliciten korrelált relativisztikus számításokhoz. Minden számítást korrelált kétrészecske bázison végeztünk, amelyek során a projektorok mátrix ábrázolást egyrészecske opr  torok segítségével valósítottuk meg. Az egyrészecske operátorok felépítéséhez (pl.: h_1) nem volt elegendő a kétrészecske sz  m  l  sokban alkalmazott antiszimmetrikus fele a Hilbert t  rnek, hanem ki kellett lépni a teljes (szimmetrikus és antiszimmetrikus) Hilbert térre. Az egyrészecske projektoron alapuló számítások el  s   alkalmaz  saik  nt kételektronos relativisztikus no-pair sz  m  l  sokat végeztünk atomi és molekuláris (Born–Oppenheimer közelítésben) rendszerekre. Az eredm  ny  ink pontosan megegyeznek a korábbi egyszerű energia lista vágásán alapuló számításainkkal a bázis konvergencia hibahatárán belül. Mint ahogy korábban demonstráltuk [24, 26, 27, 28], számításaink α finomszekezeti állandó függése teljes összhangban van a jelenleg standardnak számító, nem-relativisztikus QED eredm  ny  ivel.

Az egyrészecske operátorokon alapuló projekciós eljárás megbízható eredményekkel szolgál mind a közepes, mind a nagy magtöltések esetében, épp   gy a végtelen bázis limit esetén is, mely esetekben a korábbi energia lista vágásán és CCR-en nyugvó technikák nem bizonyultak megfelelőnek.

Az egyrészecske operátorokon nyugvó projekció lehetővé teszi továbbá nem pusztán a pozitív energiás ($++$), hanem a negatív energiás ($--$), a $+-$ és $-+$ alterek szeparálását is, melyek elengedhetetlen kellékek a korrelált no-pair energia relativisztikus kvantum-elektrodinamikai korrekcióinak meghatározásához [13, 14, 15], mint például a v  kuumpolariz  ci  .

Köszönetnyilvánítás

A munka során nyújtott seg  ts  g  rt köszönettel tartozom témavezetőimnek; Dr. Jeszenszki Péternek   s Dr. Mátyus Editnek.

A dolgozat a Kulturális   s Innovációs Minisztérium EK  P-24 kódszámú Egyetemi Kiválósági   szt  nd  j Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési   s Innovációs alapról finanszírozott szakmai támogatásával készült.

8. Szerőzi hozzájárulás

- A kutatás során az én feladatom az egyrészecske operátorokon nyugvó algoritmus részleteinek kidolgozása, az algoritmus implementálása volt.
- A kódot a QUANTEN programcsomag keretein belül írtam, ezáltal lehetősége van a csoport többi tagjának az alkalmazásra.
- A kódot általánosítottam, melynek segítségével az legenerálhatjuk az általunk kívánt kétrészecske altereket a számoláshoz illeszkedő bázison.
- Számolásokat végeztem az általam írt és a kutató csoport által korábban írt kódokkal.
- Megvizsgáltam az egyes projekciós technikák tulajdonságait és teszteltem az alkalmazhatóságuk határait.

Hivatkozások

- [1] S. Alighanbari, G. S. Giri, F. L. Constantin, V. I. Korobov, and S. Schiller. Precise test of quantum electrodynamics and determination of fundamental constants with HD^+ ions. *Nature*, 581:152, 2020.
- [2] M. Beyer, N. H  lsch, J. Hussels, C.-F. Cheng, E. J. Salumbides, K. S. E. Eikema, W. Ubachs, Ch. Jungen, and F. Merkt. Determination of the interval between the ground states of Para- and Ortho- H_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 123:163002, Oct 2019.
- [3] G. Clausen, P. Jansen, S. Scheidegger, J. A. Agner, H. Schmutz, and F. Merkt. Ionization energy of the metastable $2\ ^1\text{s}_0$ state of ^4He from Rydberg-series extrapolation. *Phys. Rev. Lett.*, 127:093001, Aug 2021.
- [4] G. Clausen, S. Scheidegger, J. A. Agner, H. Schmutz, and F. Merkt. Imaging-assisted single-photon doppler-free laser spectroscopy and the ionization energy of metastable triplet helium. *Phys. Rev. Lett.*, 131:103001, Sep 2023.
- [5] M. Germann, S. Patra, J.-Ph. Karr, L. Hilico, V. I. Korobov, E. J. Salumbides, K. S. E. Eikema, W. Ubachs, and J. C. J. Koelemeij. Three-body QED test and fifth-force constraint from vibrations and rotations of HD^+ . *Phys. Rev. Res.*, 3:L022028, 2021.
- [6] L. Gurung, T. J. Babij, J. Pérez-R  os, S. D. Hogan, and D. B. Cassidy. Observation of asymmetric line shapes in precision microwave spectroscopy of the positronium $2^3\text{s}_1 \rightarrow 2^3\text{p}_J$ ($j = 1, 2$) fine-structure intervals. *Phys. Rev. A*, 103:042805, Apr 2021.
- [7] S. Patra, M. Germann, J.-Ph. Karr, M. Haidar, L. Hilico, V. I. Korobov, F. M. J. Cozijn, K. S. E. Eikema, W. Ubachs, and J. C. J. Koelemeij. Proton-electron mass ratio from laser spectroscopy of HD^+ at the part-per-trillion level. *Science*, 369(6508):1238–1241, 2020.
- [8] L. Semeria, P. Jansen, G.-M. Camenisch, F. Mellini, H. Schmutz, and F. Merkt. Precision measurements in few-electron molecules: The ionization energy of metastable $^4\text{He}_2$ and the first rotational interval of $^4\text{He}_2^+$. *Phys. Rev. Lett.*, 124:213001, May 2020.
- [9] R. E. Sheldon, T. J. Babij, S. H. Reeder, S. D. Hogan, and D. B. Cassidy. Precision microwave spectroscopy of the positronium $2\ ^3\text{S}_1 \rightarrow 2\ ^3\text{P}_2$ interval. *Phys. Rev. Lett.*, 131:043001, Jul 2023.
- [10] H. D. Nogueira and J.-Ph. Karr. High-precision solution of the Dirac equation for the hydrogen molecular ion using a basis-set expansion. *Phys. Rev. A*, 107:042817, 2023.
- [11] O. Kullie and S. Schiller. Solution of the two-center Dirac equation with 20-digit precision using the finite-element technique. *Phys. Rev. A*, 105:052801, 2022.

- [12] V. Patkóš, Vladimir A. Yerokhin, and Krzysztof Pachucki. Complete $\alpha^7 m$ Lamb shift of helium triplet states. *Phys. Rev. A*, 103:042809, Apr 2021.
- [13] E. Mátyus, D. Ferenc, P. Jeszenszki, and Á. Margócsy. The Bethe–Salpeter QED Wave Equation for Bound-State Computations of Atoms and Molecules. *ACS Phys. Chem Au*, 3(3):222, 2023.
- [14] A. Margócsy and E. Mátyus. QED corrections to the correlated relativistic energy: one-photon processes. *J. Chem. Phys.*, 2024.
- [15] Á. Nonn, Á. Margócsy, and E. Mátyus. Bound-state relativistic quantum electrodynamics: a perspective for precision physics with atoms and molecules. *J. Chem. Theory Comput.*, 2024.
- [16] E. E. Salpeter. Mass corrections to the fine structure of hydrogen-like atoms. *Phys. Rev.*, 87:328–343, Jul 1952.
- [17] J. Sucher. Energy levels of the two-electron atom, to order α^3 Rydberg (Columbia University). Ph.D. Thesis, 1958.
- [18] M. Bylicki, G. Pestka, and J. Karwowski. Relativistic Hylleraas configuration-interaction method projected into positive-energy space. *Phys. Rev. A*, 77(4):044501, 2008.
- [19] G. Pestka, M. Bylicki, and J. Karwowski. Application of the complex-coordinate rotation to the relativistic Hylleraas-CI method: a case study. *J. Phys. B*, 39(14):2979–2987, 2006.
- [20] G. Pestka, M. Bylicki, and J. Karwowski. Complex coordinate rotation and relativistic Hylleraas-CI: helium isoelectronic series. *J. Phys. B*, 40:2249, 2007.
- [21] G. Pestka, M. Bylicki, and J. Karwowski. Geminals in Dirac–Coulomb Hamiltonian eigenvalue problem. *J. Math. Chem.*, 50(3):510–533, 2012.
- [22] J. Karwowski. *Dirac Operator and Its Properties*, pages 3–49. Handbook of Relativistic Quantum Chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [23] P. Jeszenszki, D. Ferenc, and E. Mátyus. All-order explicitly correlated relativistic computations for atoms and molecules. *J. Chem. Phys.*, 154:224110, 2021.
- [24] P. Jeszenszki, D. Ferenc, and E. Mátyus. Variational Dirac–Coulomb explicitly correlated computations for molecules. *J. Chem. Phys.*, 156:084111, 2022.
- [25] D. Ferenc, P. Jeszenszki, and E. Mátyus. On the Breit interaction in an explicitly correlated variational dirac–coulomb framework. *J. Chem. Phys.*, 156:084110, 2022.
- [26] D. Ferenc, P. Jeszenszki, and E. Matyus. Variational versus perturbative relativistic energies for small and light atomic and molecular systems. *J. Chem. Phys.*, 157:094113, 2022.

- [27] P. Jeszenszki and E. Mátyus. Relativistic two-electron atomic and molecular energies using LS coupling and double groups: role of the triplet contributions to singlet states. *J. Chem. Phys.*, 158:054104, 2023.
- [28] D. Ferenc and E. Mátyus. Pre–Born–Oppenheimer Dirac–Coulomb–Breit computations for two-body systems. *Phys. Rev. A*, 107:052803, May 2023.
- [29] Y. Suzuki and K. Varga. *Stochastic Variational Approach to Quantum-Mechanical Few-Body Problems*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998.
- [30] J. Mitroy, S. Bubin, W. Horiuchi, Y. Suzuki, L. Adamowicz, W. Cencek, K. Szalewicz, J. Komasa, D. Blume, and K. Varga. Theory and application of explicitly correlated gaussians. *Rev. Mod. Phys.*, 85:693, 2013.
- [31] E. Mátyus and M. Reiher. Molecular structure calculations: A unified quantum mechanical description of electrons and nuclei using explicitly correlated Gaussian functions and the global vector representation. *J. Chem. Phys.*, 137:024104, 2012.
- [32] P. Jeszenszki, R. T. Ireland, D. Ferenc, and E. Mátyus. On the inclusion of cusp effects in expectation values with explicitly correlated Gaussians. *Int. J. Quant. Chem.*, 122(8):e26819, 2022.
- [33] M. Ronto, P. Jeszenszki, E. Mátyus, and E. Pollak. Lower bounds on par with upper bounds for few-electron atomic energies. *Phys. Rev. A*, 107:012204, 2023.
- [34] D. Ferenc and E. Mátyus. Benchmark potential energy curve for collinear H_3 . *Chem. Phys. Lett.*, 801:139734, 2022.
- [35] Zh. Li, S. Shao, and W. Liu. Relativistic explicit correlation: Coalescence conditions and practical suggestions. *J. Chem. Phys.*, 136(14):144117, 2012.
- [36] A. Almoukhalalati, S. Knecht, H. J. A. Jensen, K. G Dyall, and T. Saue. Electron correlation within the relativistic no-pair approximation. *J. Chem. Phys.*, 145(7):074104, 2016.
- [37] P. A. M. Dirac. The quantum theory of the electron. *Proc. Roy. Soc. Lon. A*, 117(778):610–624, 1928.
- [38] P. A. M. Dirac. The quantum theory of the electron. Part II. *Proc. Roy. Soc. Lon. A*, 118(779):351–361, 1928.
- [39] R. P. Feynman. The theory of positrons. *Phys. Rev.*, 76:749–759, Sep 1949.
- [40] R. P. Feynman. Space-time approach to quantum electrodynamics. *Phys. Rev.*, 76:769–789, Sep 1949.

- [41] G. Breit. An interpretation of Dirac’s theory of the electron. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 14:553–559, 1928.
- [42] G. Breit. The effect of retardation on the interaction of two electrons. *Phys. Rev.*, 34:553–573, Aug 1929.
- [43] G. Breit. The Fine Structure of He as a Test of the Spin Interactions of Two Electrons. *Phys. Rev.*, 36:383–397, Aug 1930.
- [44] G. Breit. On the interpretation of Dirac’s α -matrices. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 17(1):70–73, 1931.
- [45] G. E. Brown and D. G. Ravenhall. On the interaction of two electrons. *Proc. Roy. Soc. Lon. A*, 208:552, 1951.
- [46] E. E. Salpeter and H. A. Bethe. A relativistic equation for bound-state problems. *Phys. Rev.*, 84:1232, 1951.
- [47] S. Shao, Zh. Li, and W. Liu. Basic Structures of Relativistic Wave Functions. In Wenjian Liu, editor, *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry*, pages 481–496. Springer, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [48] S. Tracy and P. Singh. A new matrix product and its applications in matrix differentiation. *Stat. Neerl.*, 26:143, 1972.
- [49] K. G. Dyall and K. Faegri, Jr. *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*. Oxford University Press, New York, 2007.
- [50] W. Kutzelnigg. Basis set expansion of the Dirac operator without variational collapse. *Int. J. Quant. Chem.*, 25:107, 1984.
- [51] Q. Sun, W. Liu, and W. Kutzelnigg. Ideas of relativistic quantum chemistry. *Theor. Chim. Acta*, 129:423, 2011.
- [52] K. Szalewicz and B. Jeziorski. Explicitly-correlated Gaussian geminals in electronic structure calculations. *Mol. Phys.*, 108(21-23):3091–3103, 2010.
- [53] E. Mátyus. Pre-Born–Oppenheimer molecular structure theory. *Mol. Phys.*, 117(5):590–609, 2019.
- [54] M. Reiher and A. Wolf. *Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science, 2nd edition*. Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- [55] W. Kutzelnigg. Solved and unsolved problems in relativistic quantum chemistry. *Chem. Phys.*, 395:16, 2012.

- [56] W. Liu. Perspectives of relativistic quantum chemistry: The negative energy cat smiles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:35–48, 2012.
- [57] W. Liu, S. Shao, and Zh. Li. Basic Structures of Relativistic Wave Functions. In Wenjian Liu, editor, *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry*, pages 531–545. Springer, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [58] P. Jeszenszki and E. Mátyus. With-pair wave equation for the instantaneous coulomb–breit interaction: properties and application. in preparation, 2024.
- [59] H. Eyring, J. Walter, and G. Kimball. *Quantum Chemistry, 1st ed.* John Wiley & Sons, Canada, 1944.
- [60] P.-O. L  wdin. Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction. *Phys. Rev.*, 97:1474–1489, Mar 1955.
- [61] J. Sucher. Foundations of the relativistic theory of many-electron atoms. *Phys. Rev. A*, 22:348, 1980.
- [62] J. Sucher. *Foundations of the Relativistic Theory of Many-Electron systems*, pages 1–53. Springer US, Boston, MA, 1983.
- [63] J. Sucher. Foundations of the relativistic theory of many-electron bound states. *Int. J. Quant. Chem.*, 25:3, 1984.
- [64] W. Greiner and J. Reinhardt. *Quantum Electrodynamics*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009.
- [65] F. J. Dyson. The Radiation Theories of Tomonaga, Schwinger, and Feynman. *Phys. Rev.*, 75(3):486–502, February 1949.
- [66] M. E. Peskin and D. V. Schroeder. *An Introduction To Quantum Field Theory*. CRC Press, May 2018.
- [67] E. A. Uehling. Polarization effects in the positron theory. *Physical Review*, 48(1):55–63, July 1935.