

Hollósy Péter

(fizika szak, BSc 3. év)

PERTURBATÍV ÉS VARIÁCIÓS
RELATIVISZTIKUS MÓDSZEREK ÖSSZEHASONLÍTÁSA
HÉLIUMSZERŰ IONOK
FINOMSZERKEZETI FELHASADÁSÁNAK PÉLDÁJÁN

2023. január 11.



ELTE
EÖTVÖS LORÁND
TUDOMÁNYEGYETEM

Témavezetők: Dr. Jeszenszki Péter és Dr. Mátyus Edit

MQD – Molekuláris Kvantumdinamika Kutatócsoport

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Elméleti háttér	5
2.1. Egy-részecske Dirac-egyenlet	5
2.2. Sok-részecske rendszerek	6
2.2.1. Nem-relativisztikus eset	6
2.2.2. Relativisztikus eset	7
2.3. Variációs alapelvek	9
2.4. Expliciten korrelált Gauss-függvények	10
2.5. Perturbációs módszer	11
2.5.1. Pauli-egyenlet	11
2.5.2. A Breit–Pauli-operátor	14
3. A Breit–Pauli Hamilton-operátor spinfüggő tagjainak implementációja	15
3.1. Az operátor spinfüggő tagjai	15
3.1.1. Implementáció	16
3.1.2. Spin-Own-Orbit és a Spin-Other-Orbit operátor	17
3.1.3. Spin-spin operátor	17
4. Numerikus eredmények	18
4.1. Megmaradó mennyiségek a relativisztikus elméletben	18
4.2. Centroid energia és finomszerkezeti-felhasadás	19
4.3. Konvergencia	20
5. Összefoglalás és kitekintés	23
6. Függelék	24
6.1. Jelölések	24
6.2. 2.5.1. fejezet azonosságainak levezetése	24
6.3. Spin-Other-Orbit operátor 'rövidebb' alakjának levezetése	25
6.4. Spin-Spin operátor 'rövidebb' formája	26

Absztrakt

Az anyagok atomi, esetenként molekuláris tartományú vizsgálatánál egy régóta ismert és érdekes jelenség a finomszerkezeti (vagy a molekuláris kémiában ún. spin-pálya) felhasadás. A jelenség magyarázata a relativisztikus kvantummechanikában rejlik. Ezen leírásmódot vizsgáltam numerikusan, mind perturbatív, mind variációs módszerekkel. A dolgozat írása alatt részt vettem az ismert vezető rendű ($m\alpha^4$, általánosan alkalmazható n -elektronos) perturbatív kifejezések programozásában. A numerikus számítás expliciten korrelált Gauss-függvények (explicitly correlated Gaussian, ECG) nyújtotta bázisban történik. A megírt programmal számításokat végeztem kételektronos (héliumszerű, $Z = 2, \dots, 18$ rendszámú) atomokra egyrészt az általam programozott perturbatív eljárással, másrészt a kutatócsoportban kifejlesztett kételektronos variációs módszer segítségével. A variációs módszer a Bethe–Salpeter egyenletből levezethető equal-time egyenlet közelítő megoldását, a relativisztikus kvantumkémiaiában használatos no-pair Dirac–Coulomb–Breit [DC(B)] egyenlet megoldását biztosítja. A számított eredmények alapján, megfigyeltem, hogy míg az $m\alpha^4$ -rendig helyes perturbatív energia és a variációsan számolt no-pair DC(B) energia hamar jelentős eltérést mutat a Z rendszám növelésével, addig a finomszerkezeti felhasadás meglepően jól egyezik. Ez arra a következtetésre vezet, hogy a finomszerkezeti felhasadás esetén a perturbációs számítás magasabb rendű tagjai (részlegesen) kiejtik egymást, amelynek jobb megértése további formális megfontolásokat igényel. A megfigyelés a kémiában átmeneti fémek esetén is gyakran, empirikusan használt spin-pálya felhasadás modell fizikai hátterére világít rá. Bár az adott rendű perturbatív energia messze a kémiai folyamatok jellemző energiaváltozásainál (~ 0.03 eV) nagyobb hibával terhelt, a felhasadás hibája mégis ezen energiaérték alatt marad, és ezért használható jól a szokásos, egyszerű modell.

1. Bevezetés

Atomok és molekulák tulajdonságainak nagy része a nem-relativisztikus kvantumelmélet alapján is értelmezhető, épp ezért a fizikusok sokáig gondolták, hogy a relativitáselméletből származó tulajdonságok közel teljes mértékben elhanyagolhatóak. Ma már számos olyan modern atomi-molekuláris kísérlet elvégezhető, amelynek értelmezéséhez szükséges a relativisztikus kvantummechanikai leírás. Kis atomi-molekuláris rendszerekre elvégezhető precíziós spektroszkópiai mérések [1] pontosságának fejlődésével (>9 értékes jegy) rendelkezésre áll olyan mennyiségű és pontosságú adat, amellyel próbára tehetik a relativisztikus soktestrendszerek kvantumelméletét. Minthogy ezen problémák nem kezelhetők analitikusan, továbbá a relativisztikus hatásokkal jelentősen nő a komplexitás is, ami a számítási igényüket is megnöveli, ezért igencsak fontos kérdés, hogy a jelenleg ismert numerikus módszerek közül melyik milyen pontosságú, mekkora számítási kapacitást igényel.

A relativisztikus kvantumelektrodinamika (QED) szokásos alkalmazása kis (megtöltéssel rendelkező) atomi-molekuláris rendszerekre a rendszer nem-relativisztikus állapotainak perturbatív korrekciója révén történik. A kísérletekben egyre nagyobb energiafelbontás szükségessé teszi a mind magasabb és magasabb α (finomszerkezeti állandó) rendű korrekciók figyelembevételét. Relativisztikus kvantumkémiai alkalmazások arra utalnak, hogy hasznos lehet egy relativisztikus nulladrend alkalmazása. Egy ilyen (kvázi-)‘relativisztikus’ nulladrendet biztosító hullámegyenlet precíz, a relativisztikus QED-vel összhangban levő és ahhoz képest szisztematikusan javítható, megfogalmazása még nem pontosan tisztázott sokrészecske rendszerekre. Ám, két részecskére sok év munkája nyomán ígéretes formális eredmények és numerikus implementáció ‘kezd formálódni’. A további fejlesztések elősegítéséhez, valamint a kísérleti eredmények pillanatnyilag elérhető lehető legalkalmasabb numerikus módszerekkel történő támogatásához részt vettem a (nem-relativisztikus referenciához tartozó) vezető rendű korrekciók (spinfüggő részének) implementációjában és tesztelésében. Ezen korrekciók általános, n -részecske rendszerekre ismert alakúak, és ennek köszönhetően "azonnal" használhatóak precíziós kísérleti csoportokkal való "párbeszédhez". A relativisztikus perturbatív korrekciók fontos szerepet játszanak a variációs relativisztikus eredmények tesztelésében továbbá az alapvető megértésükben. Munkám során relativisztikus számításokat végeztem az implementált perturbatív és variációs eljárásokkal a hélium atom és héliumszerű ionok finomszerkezeti felhasadásának esetén.

2. Elméleti háttér

Atomokról és molekulákról olyan kvantummechanikai n -részecskerendszerekként gondolkozhatunk, amelyben az elektromágneses kölcsönhatás a domináns. Az atommagokat pontszerű, belső szerkezet nélküli valamilyen össztömeggel és $+Ze$ magtöltéssel írjuk le (Z a töltésszám, e az elemi töltés), és gyakran (ebben a dolgozatban is) rögzített, külső ponttöltésként vesszük figyelembe az elektronfelhő számára. Kis Z magtöltésű rendszerekre a nem-relativisztikus Schrödinger-egyenlet jó kiindulópontot szolgáltat, amely könnyen megfogalmazható tetzőleges számú n darab Coulomb-kölcsönhatásokkal kölcsönható részecskére. A relativisztikus korrekciókhoz és nulladrendhez a Dirac-egyenlet jelentheti az egyik kiindulópontot. Habár ez egy egyrészecske-egyenlet, ezért a sokrészecskés általánosításhoz további megfontolásokra van szükség. Ezen jól ismert leírásokkal kezdem az elméleti bevezetést, majd folytatom a kétrészecske-rendszerek esetén pillanatszerű (elektromos és mágneses) kölcsönhatásokkal felírható hullámeqyenlettel, amely variációs relativisztikus számításokhoz fogja a nulladrendű leírást biztosítani és kapcsolatban áll a perturbatív számításokkal is.

2.1. Egy-részecske Dirac-egyenlet

Egy 1/2-es spinű (pl. elektron) és m tömegű szabad részecske Hamilton-operátorának sajátérték-egyenlete:

$$H_D^{[4]} \Psi_n = \left[c \boldsymbol{\alpha}^{[4]} \mathbf{p} + mc^2 \beta^{[4]} \right] \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (2.1)$$

ahol a $\mathbf{p}$ a jól ismert impulzus operátor, c a fénysebesség, az $\boldsymbol{\alpha}$ és β a *Dirac* mátrixok

$$\alpha_\mu^{[4]} = \begin{bmatrix} 0^{[2]} & \sigma_\mu^{[2]} \\ \sigma_\mu^{[2]} & 0^{[2]} \end{bmatrix} \quad (\mu = 1, 2, 3), \quad \beta^{[4]} = \begin{bmatrix} I^{[2]} & 0^{[2]} \\ 0^{[2]} & -I^{[2]} \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

és az α_μ ($\mu = 1, 2, 3$) komponensei a jól ismert Pauli-mátrixok,

$$\sigma_1^{[2]} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_2^{[2]} = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_3^{[2]} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (2.3)$$

A mátrix-struktúrából adódóan a hullámfüggvény egy vektor (spinor), amelynek szokás a komponenseit a Pauli-spinmátrixoknak megfelelő ‘felső’ és ‘alsó’ blokkokat megtartva rendre (két-két dimenziós) nagy (L) és kis (S) komponenseknek nevezni:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Amennyiben a $-e$ elektromos töltésű Dirac-részecskére külső φ és $\mathbf{A}$ skalár- és vektorpotenciállal hat kölcsön, a rendszer Hamilton-operátora a következő formát ölti:

$$H_D^{[4]} \Psi_n = \left[\boldsymbol{\alpha}^{[4]} (\mathbf{p} + e\mathbf{A}) + mc^2 \beta^{[4]} + V \mathbf{I}^{[4]} \right] \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (2.5)$$

ahol mi a továbbiakban a külső, origóban rögzített atommag Coulomb terével való kölcsönhatást fogjuk figye-

lembe venni (Coulomb-mértékben, $\mathbf{A} = 0$), $V = -e\varphi = -\frac{Ze^2}{r}$. A dolgozat hátralevő részében az elemi töltés értéke: $e = 1$.

2.2. Sok-részecske rendszerek

2.2.1. Nem-relativisztikus eset

Nem-relativisztikus kvantummechanikai rendszerek esetében az alábbi módon szerkesztjük meg egy n -részecske rendszer Hamilton-operátorát:

$$H(1, 2, \dots, n) = \sum_{i=1}^n (I(1) \otimes \dots \otimes h(i) \otimes \dots \otimes I(n) + U_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n V_{ij}, \quad (2.6)$$

ahol a $h(i)$ az i -edik szabadr  szecske Hamilton-operátora, az U_i az i -edik elektron és a mag közötti Coulomb kölcsönhatás, a V_{ij} pedig az i -edik j -edik elektron között ható potenciális energia. A nemrelativisztikus kvantummechanikát a kezdetekben a spin bevezetése nélkül konstruálták meg. 1967-ben Lévy-Leblond megmutatta [2], hogy amennyiben a téridő szimmetriáját a Galilei-csoport írja le, a nem-relativisztikus (Galilei-relativisztikus) kvantummechanikában is megjelenik a spin (mint a térbeli forgatások ábrázolásának infinitezimális generátora). Pusztán a történelmi tárgyalásmód mentén haladva azonban, a Hilbert-tér "mesterséges" módon ellátható egy spinorstrukt  r  val. Ez egy általános n -részecske rendszert tekintve a következő formában áll elő:

$$\mathcal{H} = \mathbb{C}^{2^n} \otimes \mathcal{L}^2, \quad (2.7)$$

ahol $\mathbb{C}^{2^n}$ egy 2^n dimenziós komplex vektortér, $\mathcal{L}^2$ pedig a négyzetesen integrálható függvények tere. Legyenek $v_p \in \mathbb{C}^{2^n}$ és $f_q \in \mathcal{L}^2$ ortonormált bázisok, ebben az esetben $\mathcal{H}$ egy tetszőleges eleme felírható mint,

$$\Psi = \sum_{p=1}^{2^n} \sum_{q=1}^{\infty} M_{pq} (v_p \otimes f_q). \quad (2.8)$$

Mivel migk  vetelj  k, hogy a hullámfüggvény normája 1 legyen, teljesül a következő egyenlet:

$$\sum_{p=1}^{2^n} \sum_{q=1}^{\infty} |M_{pq}|^2 = 1. \quad (2.9)$$

A Hilbert-téren hat   operátorok az alábbi módon értendők. Legyen $\mathcal{A}$ egy a $\mathbb{C}^{2^n}$ téren, m  g $\mathcal{B}$ egy a $\mathcal{L}^2$ téren hat   operátor, $\mathcal{A}$ és $\mathcal{B}$ hatása a Hilbert-téren:

$$A = \mathcal{A} \otimes I \quad B = I^{2^n} \otimes \mathcal{B}. \quad (2.10)$$

Definiálható k  t operátor szorzata is:

$$AB = \mathcal{A} \otimes \mathcal{B}, \quad (2.11)$$

az AB hatása pedig a tér egy tetszőleges elemén:

$$(AB)\Psi = \sum_{p=1}^{2^n} \sum_{q=1}^{\infty} M_{pq}((\mathcal{A}v_p) \otimes (\mathcal{B}f_q)) . \quad (2.12)$$

Alkalmazva a fentebbi egyenleteket, a többrészeske Hamilton-operátor a következő alakot ölti, amennyiben figyelembe vesszük az elektronok és a mag közötti vonzó, illetve az elektronok egymás közti taszító kölcsönhatását:

$$H^{[2^n]}(1, 2, \dots, n) = \sum_{i=1}^n I^{[2]}(1) \otimes \dots \otimes h^{[2]}(i) \otimes \dots \otimes I^{[2]}(2) + \sum_{i=1}^n U_i I^{[2^n]} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n V_{ij} I^{[2^n]} \quad (2.13)$$

ahol a $h^{[2]}(i) = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{\sigma}^{[2]}\mathbf{p}_i)^2 = \frac{1}{2m}\mathbf{p}_i^2$ az i -edik elektron kinetikus energia operátora, ellátva a spinorstruktúrával. Ezt az operátort írjuk vissza az időfüggetlen Schrödinger egyenletbe és keressük a sajátállapotait.

$$H^{[2^n]}\Psi = E\Psi \quad (2.14)$$

Megjegyzendő, hogy a kvantumkémiaiában leggyakrabban nem szokás külön jelölni a spinorstruktúrát, de mivel én a dolgozatban a nem-relativisztikus energia finomszerkezeti felhasadást adó vezető rendű relativisztikus korrekcióival foglalkozom, ezért célszerűnek találtam már itt explicitté tenni a spinor-struktúra jelölését, melynek gyakorlati jelentősége az implementáció tárgyalásánál fog szembetűnni.

2.2.2. Relativisztikus eset

Miután Dirac 1928-ban felírta a feles spinű részecske relativisztikus hullámeqyenletét [3] továbbra is kérdés maradt, hogyan általánosítható az egyenlet sok-részecske rendszerekre. A problémával többek között Breit foglalkozott. Breit eredetileg a klasszikus elektrodinamikában ismeretes Darwin-féle kölcsönhatást módosította úgy, hogy a sebességet a c kifejezéssel helyettesítette. A Breit által felírt egyenlet azonban nem kovariáns, másrészt, hogy a kísérletekkel egyező eredményekre jusson a nem-relativisztikus energiához számolt perturbatív (spin-spin) korrekciókban ki kellett hagynia egy tagot [4, 5, 6, 7, 8]. Magyarázattal a jelenségre Brown és Ravenhall szolgált, miszerint a Dirac-egyenlet negatív energiás állapotainak hibás hatása okozza a problémát[9]. Korrekt leírást a relativisztikus kvantumelektrodinamikából kaphatunk. Ezen leírás azonban a nem-relativisztikus energiához tartozó α finomszerkezeti állandó egyre magasabb fokszámú perturbatív korrekcióiként kapható [10].

Mostanáig sokkal kevésbé volt használatos, de kötött rendszerek (atomok és molekulák) esetében is létezik zárt relativisztikus QED egyenlet (nemcsak a kölcsönhatás adott rendű korrekciója), amelyet először Salpeter és Bethe fogalmazott meg és diszkutált két $1/2$ -spinű részecskére [11], ez a Bethe–Salpeter-egyenlet, és csak az ún. irreducibilis kölcsönhatásokat kell ‘kézzel’ beletenni az egyenletbe.

Atomi és molekuláris rendszerek esetében két fontos tényezőt kell figyelembe venni. Egyrészt, a kölcsönhatásokat az (egyidőben) egy-foton kicserélődés dominálja, de mivel ezek kötött rendszerek végtelen sokszor (egymás után) történik ilyen foton-csere. A kölcsönhatási energia Feynman-mértékben:

$$V^F(\omega, r_{ij}) = \frac{1 - \boldsymbol{\alpha}_i \boldsymbol{\alpha}_j}{r_{ij}} e^{i\frac{|\omega| r_{ij}}{c}} , \quad (2.15)$$

ahol ω a kicserélődött foton frekvenciája. A számítások során általában a Coulomb mértéket preferáljuk, így az

áttanszformált kölcsönhatás a következő:

$$V^C(\omega, r_{ij}) = V^F(\omega, r_{ij}) + \alpha_i \left[\nabla_i \alpha_j \left(\nabla_j \frac{1 + i \frac{|\omega| r_{ij}}{c} + e^{i \frac{|\omega| r_{ij}}{c}}}{\frac{\omega^2}{c^2} r_{ij}} \right) \right]. \quad (2.16)$$

Az ilyen egy-foton kicserélődés domináns része pillanatszerű, ezért a teljes fotonkicserélődési kölcsönhatást érdemes úgy szeparálni mint a pillanatszerű kölcsönhatás plusz egy korrekció, amely az elektromágneses sugárzás véges terjedési sebességét hordozza. Ennek a tulajdonságnak a kiaknázására fontos, hogy Coulomb-mértékben dolgozzunk, ekkor könnyen azonosítható a (pillanatszerű) Coulomb-kölcsönhatás és ezt még kiegészíthetjük a transzverz rész pillanatszerű járulékával, ezt szokás Breit-kölcsönhatásnak nevezni (és különben éppen ez az, amit Breit a klasszikus Darwin-kölcsönhatás ‘megkvantálásával’ kapott [5, 7]). A pillanatszerű kölcsönhatási energia végső soron a következő alakot fogja öltetni:

$$V^C(0, r_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_i \alpha_j}{r_{ij}} + \frac{(\alpha_i r_{ij})(\alpha_j r_{ij})}{r_{ij}^3} \right). \quad (2.17)$$

Az itt leírt tulajdonságokat először Salpeter [12], majd Sucher [13] aknázta ki és jutott el a Bethe-Salpeter (BS) egyenlet átalakításával egy relativisztikus hullámegyenletre (jó áttekintés található a [14] cikk elején vagy egy frissebb munkában [15]). A teljes egyenlet egy nem-lineáris sajátérték-egyenlet az energiára, de a nemlinearitást okozó tag hatása kicsi, és a domináns rész az ún. pár-nélküli Dirac-Coulomb-Breit Hamilton-operátor. Érdekes, hogy a különbség látszólag "csekély" Breit naivan szerkesztett több-részecske Dirac-operátorához képest, mégis lényeges, hogy megjelennek a pozitív-energia projektorok, amelyek a párnélküli operátort definiálják. A BS-egyenletből kiinduló levezetés egyértelműen definiálja a projektort (és ez eltér a relativisztikus kvantumkémiában használatos projektortól).

Bár az eredeti Bethe-Salpeter-egyenlet és a Salpeter-Sucher átalakítás két részecskére van kidolgozva, az n -részecskés általánosítás hasonló gondolatmenet szerint lehetséges (bár ennek pontos részletei és a korrekciók meghatározása ma még kutatás tárgya), n -részecskére írjuk fel a párnélküli egyenletet. A numerikus részben két részecskére történik majd a variációs vs. perturbatív módszerek tesztelése, de a perturbatív formalizmust n -részecskére tervezem beprogramozni és ez majd lehetőséget fog biztosítani egy több (n) részecskés relativisztikus hullámegyenlet és a variációs számítás tesztelésére.

A pár-nélküli (no-pair) Hamilton-operátor a következő alakban írható:

$$H = \sum_{i=1}^n \Lambda_+ (h_D(i) + U(i)) \Lambda_+ + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \Lambda_+ V_{ij} \Lambda_+, \quad (2.18)$$

ahol a $h_D(i) = I^{[4]}(1) \otimes \dots \otimes h^{[4]}(i) \otimes \dots \otimes I^{[4]}(n)$ módon értendő, a h -t pedig a (2.1) egyenlet definiálja, a Λ_+ a nem kölcsönható $H_0 = \sum_{i=1}^n (h_i + U_i)$ operátor pozitív energiaállapotaira (E_+) vetítő projektor, amely a következő módon épül fel:

$$\Lambda_+ = \sum_{n=1} |\phi_{0,n}^+\rangle \langle \phi_{0,n}^+|, \quad (2.19)$$

ahol $\phi_{0,n}^+$ az n . (pozitív-energiás) sajátállapota a H_0 elektron-elektron kölcsönhatás nélküli Hamilton oprátornak.

A fent definált H operátort az irodalom *pár-nélküli Dirac-Coulomb*-operátornak nevezi. A továbbiakban

alkalmazva az operátorra a $H_{\text{DC}}^{[4^n]}$ jelölést, mivel a fentebbi operátor egy 4^n -en komponens   spinoron hat. Az általunk vizsgált 2-elektronos esetben ez egy 16-dimenziós spinorteret jelent, ami mátrix formában kiírva a következő alakot ölti:

$$H_{\text{DC}}^{[16]} = \Lambda_+ \begin{bmatrix} (V+U)I^{[4]} & c\sigma_2^{[4]}\mathbf{p}_2 & c\sigma_1^{[4]}\mathbf{p}_1 & 0 \\ c\sigma_2^{[4]}\mathbf{p}_2 & (V+U-2m_2c^2)I^{[4]} & 0 & c\sigma_1^{[4]}\mathbf{p}_1 \\ c\sigma_1^{[4]}\mathbf{p}_1 & 0 & (V+U-2m_1c^2)I^{[4]} & c\sigma_2^{[4]}\mathbf{p}_2 \\ 0 & c\sigma_1^{[4]}\mathbf{p}_1 & c\sigma_2^{[4]}\mathbf{p}_2 & (V+U-2m_{12}c^2)I^{[4]} \end{bmatrix} \Lambda_+ . \quad (2.20)$$

ahol $\sigma_1^{[4]} = I^{[2]} \otimes \sigma^{[2]}$ és $\sigma_2^{[4]} = \sigma^{[2]} \otimes I^{[2]}$, a σ pedig a Pauli mátrixokból képzett vektor, továbbá $m_{12} = m_1 + m_2$. A H_{DC} operátor egy 16 komponens   vektorra hat, mely ismerve az egyrészecske megoldásokat az   l  bbi alakban áll elő:

$$|\Psi(\mathbf{r}_1)\rangle^{(4)} \otimes |\Psi(\mathbf{r}_2)\rangle^{(4)} = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle^{(16)} = \begin{pmatrix} \Psi^{LL} \\ \Psi^{LS} \\ \Psi^{SL} \\ \Psi^{SS} \end{pmatrix} . \quad (2.21)$$

Figyelembe véve a Breit-kölcsönhatást is definiáljuk a *p  r-nélküli Dirac-Coulomb-Breit*-operátort, mely két-elektronos rendszer esetében a következő formában írható:

$$H_{\text{DCB}}^{[16]} = \Lambda_+ \begin{bmatrix} (V+U)I^{[4]} & c\sigma_2^{[4]}\mathbf{p}_2 & c\sigma_1^{[4]}\mathbf{p}_1 & X^{[4]} \\ c\sigma_2^{[4]}\mathbf{p}_2 & (V+U-2m_2c^2)I^{[4]} & X^{[4]} & c\sigma_1^{[4]}\mathbf{p}_1 \\ c\sigma_1^{[4]}\mathbf{p}_1 & X^{[4]} & (V+U-2m_1c^2)I^{[4]} & c\sigma_2^{[4]}\mathbf{p}_2 \\ X^{[4]} & c\sigma_1^{[4]}\mathbf{p}_1 & c\sigma_2^{[4]}\mathbf{p}_2 & (V+U-2m_{12}c^2)I^{[4]} \end{bmatrix} \Lambda_+ \quad (2.22)$$

ahol $X^{[4]}$ az   l  bbi alakban áll elő:

$$X^{[4]} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_1^{[4]}\sigma_2^{[4]}}{r_{12}} + \frac{(\sigma_1^{[4]}r_{12})(\sigma_2^{[4]}r_{12})}{r_{12}^3} \right) \quad (2.23)$$

2.3. Variációs alapelvek

Legyen H egy fizikai rendszer önadjungált operátora, mely alulról korlátos és időfüggetlen,

$$H\Phi_n = E_n\Phi_n \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.24)$$

ahol az E_n energiák valósak és a következők szerint vannak sorbarendevezve $E_1 \leq E_2 \leq \dots$, továbbá a Φ_n az adott sajátértékhez tartozó (normált) sajátállapot. Attól még, hogy H ismert, nem következik, hogy E_n és Φ_n analitikusan megadhatók. Ebben az esetben a variációs módszer hatékony eljárást biztosít számos rendszer Hamilton-operátorának kezelésére.

Legyen Ψ az állapottér egy tetszőleges függvénye, amivel kiszámítjuk H várható értékét,

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = E \langle \Psi | \Psi \rangle . \quad (2.25)$$

A fenti egyenletben megengedt  k, hogy Ψ -nek nem kell normálnak lennie. Mivel az energiaspektrum alulról korlátos, ezért belátható, hogy

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_1 , \quad (2.26)$$

amit *Ritz-tételnek* is hívunk. Az egyenlőség abban az esetben áll fenn, ha Ψ H E_1 -es sajátértékhez tartozó saj  t  g  g  nye.

A Ritz-tétel alapján H E_1 -es sajátértéke numerikus számítással "tetszőlegesen" megközelíthető. Legyen $\Psi(\alpha)$ egy családjá a f  gg  v  nyeknek, mely véges számú paraméterrel (α) vannak jellemezve. Kiszámítjuk E -t mint a pr  baf  gg  v  ny  nk Hamilton-oper  toron felvett v  rhat  rt  k  t a paraméterek f  gg  v  ny  ben, majd keressük E minimumát. A minimumérték a rendszer alapállapotának közelítő energiáját adja meg. A közelítés pontossága teljes mértékben a pr  baf  gg  v  ny teljesítőképességén múlik. A Ritz-tétel kiterjeszthető gerjesztett állapotok vizsg  lt  ra is. Az   ltal  nos  tott Ritz-tétel értelmében amennyiben $E(\alpha)$ -nak több extrémuma is létezik, akkor azok valamely E_n közelítő értékét adják.

Gyakorlati számítások esetén a pr  baf  gg  v  ny véges számú, független $\Psi(\alpha)$ f  gg  v  nyek lineárkombinációjaként áll elő,

$$\Psi = \sum_{q=1}^N c_q \Psi(\alpha_q) , \quad (2.27)$$

ahol nem k  vetel  j  k meg a $\Psi(\alpha_1), \dots, \Psi(\alpha_N)$ f  gg  v  nyek ortogonalitását. A Hamilton-operátor saj  t  rt  kprobl  m  j  t lereduk  ltuk egy ν_N állapottérre, amely a $\Psi(\alpha_1), \dots, \Psi(\alpha_N)$ b  zisf  gg  v  nyek által kifeszített vektortér. Behelyettesítve (2.27) egyenletet a (2.26) egyenletbe a következő praktikus kifejezést kapjuk,

$$E = \frac{c^\dagger \mathbf{H} c}{c^\dagger \mathbf{B} c} \quad (2.28)$$

ahol c egy N dimenziós oszlopvektor, $c^\dagger$ pedig c adjungáltja. $\mathbf{H}$ és $\mathbf{B}$ $N \times N$ dimenziós mátrixok, melyek elemei az   l  bbi módon vannak definiálva:

$$H_{pq} = \langle \Psi(\alpha_p) | H | \Psi(\alpha_q) \rangle \quad B_{pq} = \langle \Psi(\alpha_p) | \Psi(\alpha_q) \rangle \quad (2.29)$$

A sajátértékprobléma a következő általános alakot fogja felvenni:

$$\sum_{q=1}^N (H_{pq} - E B_{pq}) c_q = 0 \quad \forall p \quad (2.30)$$

2.4. Expliciten korrelált Gauss-f  gg  v  nyek

Az előző alfejezetekben vázolt variációs módszerhez választani kell b  zisf  gg  v  nyeket, amelyeken kifejthető a pr  baf  gg  v  ny. Kvantummechanikai soktestrendszerek esetében gyakran használt f  gg  v  nyoszt  ly az expliciten korrelált Gauss-f  gg  v  nyek (ECG) [16], melyek a következő alakban írhatók:

$$\theta_q = e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{s}_q)^T (\mathbf{A}_q \otimes I^{[3]}) (\mathbf{r}-\mathbf{s}_q)} . \quad (2.31)$$

Ezen függvényekből egy $P^{(L,M_L,p)}$ projektor állítja elő a szükséges (L, M_L, p) (pályaimpulzusmomentum és paritás) sajátállapotok szerinti szimmetriaadaptált verzióját:

$$\Theta_q^{[L,M_L,p]} = P^{(L,M_L,p)} \theta_q^{[L,M_L,p]} . \quad (2.32)$$

Az $\mathbf{A}_q$ egy $n \times n$ dimenziós szimmetrikus pozitív definit mátrix, ahol n a rendszer részecskéinek száma, $\mathbf{r}$ a részecskék koordinátáiból felépített vektor, míg $\mathbf{s}_q$ pedig egy paramétervektor, melyet szokás eltolásvektornak is nevezni. Az $\mathbf{r}$ és $\mathbf{s}_q$ következő alakot öltik:

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \\ y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \\ z_1 \\ z_2 \\ \vdots \\ z_n \end{pmatrix} \quad \mathbf{s}_q = \begin{pmatrix} (s_q)_{x_1} \\ (s_q)_{x_2} \\ \vdots \\ (s_q)_{x_n} \\ (s_q)_{y_1} \\ (s_q)_{y_2} \\ \vdots \\ (s_q)_{y_n} \\ (s_q)_{z_1} \\ (s_q)_{z_2} \\ \vdots \\ (s_q)_{z_n} \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Megjegyzendő, hogy a c_q lineáris együtthatókat a mátrix-sajátérték-egyenlet megoldásával kapjuk, de a bázisfüggvényeket is ‘finomhangoljuk’ a nemlineáris $(\mathbf{A}_q)$ paraméterek optimalizálásával az energia minimalizálásának kritériumával.

A (2.31) egyenletben definiált ECG-ket használva lehet felírni a (2.27)-ben megadott próbafüggvényt mint térbeli és S, M_S spinkvantumszámokhoz tartozó több részecske spin-függvények anti-szimmetrizált $(\mathcal{A})$ szorzata

$$\psi_q^{[LM_L p, SM_S]} = \mathcal{A}\{\Theta_q^{[LM_L p]} \chi_q^{[SM_S]}\} . \quad (2.34)$$

A továbbiakban a rövidség kedvéért nem írom ki az L, M_L, p, S, M_S kvantumszámokat. A variációs eljárást alkalmas próbafüggvény-készlettel lehetséges mind a nem-relativisztikus, mind a párnélküli relativisztikus hullámegyenlet [17, 18, 19, 20] megoldására alkalmazni. A no-pair Dirac–Coulomb(–Breit) egyenlet alulról korlátos, és a legalsó energiaszintje az atom (molekula) alapállapota, ezért ennek az állapotnak a minél pontosabb numerikus leírására használhatjuk a variációs módszert.

2.5. Perturbációs módszer

2.5.1. Pauli-egyenlet

A Pauli egyenlet az egy-részecskés Dirac-egyenlet (2.1) perturbációs közelítése. A módszer általánosítható sok-részecske rendszerekre, ahol a Breit-kölcsönhatás is figyelembe vehető [21]. Először vizsgáljuk meg az egy-

részecske esetet!

Induljunk ki a Dirac-egyenlet sajátértékproblámájából (az eredeti operátort eltolva $-mc^2 I$ -tel).

$$(V - E)\Psi^L + c(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})\Psi^S = 0 \quad (2.35)$$

$$c(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})\Psi^L + (V - E - 2mc^2)\Psi^S = 0 \quad (2.36)$$

kifejezve a kiskomponenst (Ψ^S) a második egyenletből:

$$\Psi^S = (2mc^2 + E - V)^{-1}c(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})\Psi^L \quad (2.37)$$

kiemelve $\frac{1}{2mc^2}$ -tel és visszahelyettesítve az első egyenletbe:

$$(V - E)\Psi^L + \frac{1}{2m}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})(1 - \frac{V - E}{2mc^2})^{-1}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})\Psi^L = 0 \quad (2.38)$$

Megjelenik egy, a potenciális energiát a nevezőben tartalmazó tag, melyet Taylor-sorba fejtvé $((1 + \epsilon a)^n \approx 1 + n\epsilon a$, ahol ϵa közel 0, jelen esetben $\epsilon = \frac{1}{2mc^2}$):

$$\left[1 - \frac{V - E}{2mc^2}\right]^{-1} = 1 + \frac{V - E}{2mc^2} + \frac{(V - E)^2}{4m^2c^4} + \dots \quad (2.39)$$

Visszaírva a (2.39)-es egyenletet a (2.38)-os egyenletbe, majd az így kapott operátorra bevezetve a H^{ESC} jelölést,

$$[H^{\text{ESC}} - E]\Psi^L = [V - E + \frac{1}{2m}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) + \frac{1}{4m^2c^2}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})(V - E)(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) + \dots]\Psi^L = 0. \quad (2.40)$$

A $(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2$ azonosságot kihasználva a (2.40)-es egyenletben lévő kifejezések expliciten megadhatók,

$$\frac{1}{2m}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = T, \quad (2.41)$$

$$(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})(V - E)(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) = (V - E)\mathbf{p}^2 + \hbar[\boldsymbol{\sigma}\nabla V \times \mathbf{p} - i(\nabla V)\mathbf{p}], \quad (2.42)$$

ahol a T a nem-relativisztikus kinetikus energia operátorát jelöli. Mivel az eredeti Ψ 4-komponensű állapotvektor helyett az operátor egy 2-komponensű vektoron hat, be kell vezetni egy transzformációs operátort, amellyel Ψ^L -ra hatva az normáltá válik.

$$\Psi^N = O\Psi^L \quad (2.43)$$

ahol a Ψ^N már egy normált állapotvektor. Kihhasználva, hogy az eredeti 4-komponensű hullámfüggvény normája 1, O -ra igaz a következő egyenlet:

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \langle\Psi^L|\Psi^L\rangle + \langle\Psi^S|\Psi^S\rangle = \langle\Psi^L|\Psi^L\rangle + \langle\Psi^L|\frac{1}{4m^2c^2}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})\left[1 - \frac{V - E}{2mc^2}\right]^{-2}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})|\Psi^L\rangle = 1 \quad (2.44)$$

azaz O -ra igaz a következő egyenlet:

$$O^\dagger O = 1 + \frac{1}{4m^2c^2}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})\left[1 - \frac{V - E}{2mc^2}\right]^{-2}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) \quad (2.45)$$

a legegyszerűbb megoldás O -t hermitikusnak választva

$$O = \left[1 + \frac{1}{4m^2c^2}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) \left[1 - \frac{V-E}{2mc^2} \right]^{-2} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.46)$$

c szerint Taylor-sorba fejtv   a gy  k  s kifejez  st:

$$O = 1 + \frac{1}{8m^2c^4}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) \left[1 + \frac{2(V-E)}{2mc^2} + \dots \right] (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) + \dots = 1 + \frac{1}{8m^2c^2}\mathbf{p}^2 + \mathcal{O}(c^{-4}) \quad (2.47)$$

O inverze a k  vetkez   alakban   rhat  :

$$O^{-1} = 1 - \frac{1}{8m^2c^2}\mathbf{p}^2 + \mathcal{O}(c^{-4}) \quad (2.48)$$

A (2.40) egyenletet balról beszorozva O -val az alábbi kifejezést kapjuk:

$$OH^{\text{ESC}}O^{-1} \underbrace{O\Psi^{\text{L}}}_{\Psi^{\text{N}}} = E \underbrace{O\Psi^{\text{L}}}_{\Psi^{\text{N}}} \quad (2.49)$$

A (2.40) egyenletből behelyettesítve a $H^{\text{ESC-t}}$,

$$O[V + \frac{1}{2m}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) + \frac{1}{4m^2c^2}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})(V-E)(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) + \dots]O^{-1}\Psi^{\text{N}} = E\Psi^{\text{N}}. \quad (2.50)$$

Mivel azonban a H^{ESC} m  g mindig tartalmazza az energiát(E), beszorozva balr  l O^{-2} -nal,

$$O^{-1}H^{\text{ESC}}O^{-1}\Psi^{\text{N}} = EO^{-2}\Psi^{\text{N}}. \quad (2.51)$$

Elv  gezve a transzform  ci  t O^{-1} -val, a k  vetkez   kifejez  st kapjuk:

$$\left[T + V + \frac{1}{4m^2c^2} \left((\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) - E\mathbf{p}^2 - T\mathbf{p}^2 - \frac{1}{2}(\mathbf{p}^2V + V\mathbf{p}^2) \right) \right] \Psi^{\text{N}} = \left(E - \frac{1}{4m^2c^2}E\mathbf{p}^2 \right) \Psi^{\text{N}} \quad (2.52)$$

A $\frac{1}{2}(\mathbf{p}^2V + V\mathbf{p}^2)$ kifejez  st a k  vetkez   alakra hozva:

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{2}(\nabla^2V) + (\nabla V)\nabla + (V\nabla^2) \right) \quad (2.53)$$

Haszn  lva a k  vetkez   azonoss  gokat a (2.52) egyenletb  l kiesik az energia, s   gy a v  gs   soron kapott operátor maga a Pauli-operátor:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(\mathbf{p}^2V + V\mathbf{p}^2) &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{2}(\nabla^2V) + (\nabla V)\nabla + (V\nabla^2) \right) \\ (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}) &= -\hbar^2((\nabla V)\nabla + V\nabla^2) + \hbar\boldsymbol{\sigma}(\nabla V) \times \mathbf{p} \end{aligned} \quad (2.54)$$

A 2.52 egyenlet az al  bbi alakra hozhat  

$$H^{\text{Pauli}} = T + V - \frac{1}{8m^3c^2}\mathbf{p}^4 + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}(\nabla^2V) + \frac{\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}(\nabla V) \times \mathbf{p} \quad (2.55)$$

ahol:

$$V = -\frac{Z}{r} \quad \nabla V = \frac{Z}{r^3}\mathbf{r} \quad \nabla^2V = 4\pi Z\delta(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

tudv  n, hogy: $\hbar\boldsymbol{\sigma} = 2\mathbf{s}$   s $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$

$$H^{\text{Pauli}} = T + V - \frac{1}{8m^3c^2}\mathbf{p}^4 + \frac{\pi\hbar^2Z}{2m^2c^2}\delta(\mathbf{r}) + \frac{Z}{2m^2c^2r^3}\mathbf{s} \cdot \mathbf{l} \quad (2.57)$$

A Pauli-oper  torban a nem-relativisztikus egyenlethez megjelenő további tagokat (sorrendben) a *tömeg-sebesség*, *Darwin*, *spin-pálya* operátoroknak szokás nevezni.

2.5.2. A Breit–Pauli-operátor

Sok-részecskerendszer esetén a teljes vezető rendű relativisztikus korrekciók a nem-relativisztikus energiához a következő,   n. Breit–Pauli (BP), operátor várható értékeként (perturbat  van) számolhatóak. Perturbatív korrekciók levezethetőek a kölcsönható több-elektron (több-részecske) rendszerekre is [22, 10, 23, 21] A különálló tagok levezetése megtalálható az irodalomban, jelen fejezetben csak az egyes operátorok végső formáját mutatom be.

A *Coulomb-kölcsönhatásból* származó tag a következő formában írható:

$$g^{\text{C}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ V_{ij} - \frac{1}{8m^2c^2} \left[(p_i^2 V_{ij} + V_{ij} p_i^2) + (p_j^2 V_{ij} + V_{ij} p_j^2) \right] + \frac{1}{4m^2c^2} \left[(\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_i) V_{ij} (\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_i) + (\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_j) V_{ij} (\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_j) \right] \right\} \quad (2.58)$$

mely alkalmazva (2.53), (2.54)   s (2.56) azonoss  gokat a k  vetkez   alakra hozhat  :

$$\hat{g}^{\text{C}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ V_{ij} - \frac{\pi\hbar^2}{m^2c^2} \delta(r_{ij}) + \frac{i\hbar^2}{2m^2c^2} \left[\boldsymbol{\sigma}_i (\mathbf{p}_i V_{ij}) \times \mathbf{p}_i \right] \right\} \quad (2.59)$$

A k  vetkez   tagra az irodalomban a *spin f  ggetlen* tagk  nt szoktak hivatkozni:

$$g^{\text{G,sf}} = -\frac{1}{2} \frac{1}{4m^2c^2} \sum_{i \neq j} \left[V_{ij} \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j + \mathbf{p}_i V_{ij} \mathbf{p}_j + \mathbf{p}_j V_{ij} \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j V_{ij} \right] \quad (2.60)$$

A *Spin-Other-Orbit* az al  bbi form  t   lti:

$$g^{\text{G,so}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{-i}{4m^2c^2} \left[(\boldsymbol{\sigma}_i - \boldsymbol{\sigma}_j) (\mathbf{p}_i \times \mathbf{p}_j) V_{ij} + (\boldsymbol{\sigma}_i + \boldsymbol{\sigma}_j) (\mathbf{p}_i V_{ij} \times \mathbf{p}_j) + (\boldsymbol{\sigma}_i + \boldsymbol{\sigma}_j) (\mathbf{p}_j V_{ij} \times \mathbf{p}_i) - V_{ij} (\boldsymbol{\sigma}_i - \boldsymbol{\sigma}_j) (\mathbf{p}_i \times \mathbf{p}_j) \right] \quad (2.61)$$

rövidebb alakra hozva:

$$g^{\text{G,so}} = \sum_{i \neq j} \frac{i\hbar}{2m^2c^2} \left[\boldsymbol{\sigma}_j ((\mathbf{p}_j V_{ij}) \times \mathbf{p}_i) \right] \quad (2.62)$$

a Breit–Pauli-operátor utols   tagja a *Spin-Spin*-operátor:

$$g^{\text{G,ss}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4m^2c^2} \left[-(\boldsymbol{\sigma}_i \times \mathbf{p}_i) (\boldsymbol{\sigma}_j \times \mathbf{p}_j) V_{ij} + (\boldsymbol{\sigma}_i \times \mathbf{p}_i V_{ij}) (\boldsymbol{\sigma}_j \times \mathbf{p}_j) + (\boldsymbol{\sigma}_j \times \mathbf{p}_j V_{ij}) (\boldsymbol{\sigma}_i \times \mathbf{p}_i) - V_{ij} (\boldsymbol{\sigma}_i \times \mathbf{p}_i) (\boldsymbol{\sigma}_j \times \mathbf{p}_j) \right] \quad (2.63)$$

amelynek a végső formája a következő módon írható:

$$g^{\text{G,ss}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4m^2 c^2} \left[(\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j) (\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j V_{ij}) - (\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j) (\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i V_{ij}) \right] \quad (2.64)$$

3. A Breit–Pauli Hamilton-operátor spinfüggő tagjainak implementációja

Az előző fejezetben bemutatott tagokat összeadva kapjuk az n -részecske rendszer H_{BP} operátorát:

$$\begin{aligned} H_{\text{BP}} = & \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_i - \frac{\mathbf{p}_i^4}{m^3 c^2} + \frac{\pi \hbar^2 Z}{2m^2 c^2} \delta(\mathbf{r}_i) + \frac{i \boldsymbol{\sigma}_i}{4m^2 c^2} ((\mathbf{p}_i V_i) \times \mathbf{p}_i) \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \left[V_{ij} - \frac{1}{2m^2 c^2} \left(V_{ij} \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j + \frac{1}{r_{ij}^3} (\mathbf{r}_{ij} (\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_j) \mathbf{p}_i) - \frac{\pi \hbar^2}{m^2 c^2} \delta(\mathbf{r}_{ij}) \right) \right. \\ & \left. + \frac{i(\boldsymbol{\sigma}_i + 2\boldsymbol{\sigma}_j)}{2m^2 c^2} (\mathbf{p}_j V_{ij}) \times \mathbf{p}_i + \frac{1}{4m^2 c^2} (\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j) (\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j V_{ij}) + \frac{1}{4m^2 c^2} (\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j) (\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i V_{ij}) \right] \end{aligned} \quad (3.1)$$

ahol $V_i = -\frac{Z}{r_i}$, továbbá a $(\mathbf{p}_i V_i)$ kifejezésben a $\mathbf{p}_i$ csupán a V_i -re hat, és a $\mathbf{p}_i^4 = \hbar^4 (\Delta)^2$ módon értendő.

A munkám fő célja a Breit–Pauli operátor spinfüggő tagjainak implementálása degenerált perturbációszámítással Fortran nyelven. Ehhez kihasználtam, hogy a kutatócsoport által fejlesztett QUANTEN (QUANTum mechanical treatment of Electrons and atomic Nuclei) programban már rendelkezésre álltak a térbeli integrálok [24, 25, 26], valamint spinfüggetlen rész várható értékének implementációja.

3.1. Az operátor spinfüggő tagjai

A megnevezés az operátor következő komponenseit foglalja magában:

A *Spin-Own-Orbit* és *Spin-Other-Orbit* tagot:

$$H_{\text{SOO}} = \frac{i}{4m^2 c^2} \sum_{i \neq j}^n (\boldsymbol{\sigma}_i + 2\boldsymbol{\sigma}_j) (\mathbf{p}_j V_{ij}) \times \mathbf{p}_i \quad (3.2)$$

Továbbá a *Spin-Spin* operátort:

$$H_{\text{SS}} = \frac{1}{8m^2 c^2} \sum_{i \neq j}^n \left[(\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j) (\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j V_{ij}) + (\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j) (\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i V_{ij}) \right] \quad (3.3)$$

Vizsgáljuk meg alaposabban, hogy mit takarnak az operátorok. A H_{SO} esetében a kifejezés a következő módon értendő:

$$H_{\text{SOO}} = \frac{i}{4m^2 c^2} \sum_{i \neq j}^n \sum_{\alpha=1}^3 (\sigma_i^\alpha + 2\sigma_j^\alpha) \left[\sum_{\beta, \gamma=1}^3 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (p_j^\beta \frac{1}{r_{ij}}) p_i^\gamma \right] \quad (3.4)$$

Míg a H_{SS} :

$$H_{\text{SS}} = \frac{1}{8m^2 c^2} \sum_{i \neq j}^n \left[\sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\gamma=1}^3 (\sigma_i^\alpha \cdot \sigma_j^\gamma) (p_i^\gamma \frac{1}{r_{ij}}) p_j^\alpha + \sigma_i^\alpha \cdot \sigma_j^\gamma (p_i^\gamma \frac{1}{r_{ij}}) p_j^\alpha \right] \quad (3.5)$$

ahol az α, β, γ Descartes-koordinátákat jelöli , a $\sigma_i^\alpha = I^{[2]}(1) \otimes \cdots \otimes \sigma_\alpha^{[2]}(j) \otimes \cdots \otimes I^{[2]}(n)$ módon értendő.

Esetünkben a (2.27) alapján a hull mf ggv ny nk k . komponense a következő alakot ölti:

$$\psi_k = \sum_{q=1}^N c_{qk} \Theta_q , \quad (3.6)$$

ahol a (2.34)-ben jelölt antiszimetriz l st nem írom ki a rövidség kedv  rt.

A hullámfüggvény véges bázison történő kifejtése miatt a fentebbi operátorokat az alábbi receptet alkalmazva kezelj k. A 2.2.1 fejezet alapján A legyen egy a komplex vektort eren, B pedig egy a f ggv nyt eren hat  operátor. Ez esetben a (2.12) egyenlet alapján a Ψ állapot várható értéke az AB oper toron:

$$\left\langle \sum_{p=1}^N c_{pl}^* \Theta_p | A_{lk} B | \sum_{q=1}^N c_{qk} \Theta_q \right\rangle = \sum_k \sum_l \sum_p \sum_q c_{pl}^* c_{qk} A_{lk} \langle \Theta_p | B | \Theta_q \rangle = \sum_k \sum_l \sum_p \sum_q c_{pl}^* c_{qk} A_{lk} B_{pq} \quad (3.7)$$

Ahol, B egy $N \times N$ dimenziós mátrix, melynek az pq komponense $B_{pq} = \langle \Theta_p | \hat{B} | \Theta_q \rangle$. Amennyiben a c_{qk} -t megfelelően indexeljük,  gy az AB -t el  ll thatjuk az A_{lk} és B_{pq} mátrixok *Kronecker*-szorzataként,

$$\mathbf{A} \otimes \mathbf{B} \Rightarrow \begin{bmatrix} B_{11}\mathbf{A} & \cdots & B_{1N}\mathbf{A} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ B_{N1}\mathbf{A} & \cdots & B_{NN}\mathbf{A} \end{bmatrix} = \mathbf{M} . \quad (3.8)$$

 gy AB maga is m trixalakot  lt, amely a hatását egy $N \cdot 2^n = D$ komplex vektort eren(ν_D) fejt  ki.

A Hamilton-operátor saját rt ekprobl m ja a ν_D t erre van lereduk lva, ahol fel r hat , M alakú mátrixok összegeként. A Hamilton-operátor így kapott reprezentációjára alkalmazzuk (2.30) egyenlet alapján az általánosított saját rt ekprobl m t.

3.1.1. Implementáció

A (3.7) egyenletből láthatjuk, hogy elegendő felépíteni külön-külön az operátor spinorokon hat  részét és a f ggv nyt eren hat  operátor N -dimenzióra leredukált ábrázolását, majd a kettőből fel lehet építeni magát a Hamilton operátor.

A programozás legelső lépéseként meg kellett írnom azt a szubrutint, mely tetszőleges dimenziójú m troxok esetén képes megadni a két inputm trix Kronecker-szorzatát. A szubrutinnal leg r that  a σ_i^α mátrix, ahol a korábbiakkal összhangban i a részecske index, α pedig a Descartes-koordináta,

$$\sigma_i^\alpha = I^{[2]}(1) \otimes \cdots \otimes \sigma_\alpha^{[2]}(i) \otimes \cdots \otimes I^{[2]}(n) , \quad (3.9)$$

Ahol $\otimes$ a Kronecker-szorzatot jelképezi.

3.1.2. Spin-Own-Orbit és a Spin-Other-Orbit operátor

A *Spin-Own-Orbit*   s a *Spin-Other-Orbit* operátorokat a (3.4) egyenlet foglalja magában. Az operátor bázis-függvényeken történő kiértékelése a következő formában zajlik:

$$\langle \Theta_p | \sum_{\beta, \gamma=1}^3 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (p_j^\beta \frac{1}{r_{ij}}) p_i^\gamma | \Theta_q \rangle = \sum_{\beta, \gamma=1}^3 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle p_j^\beta \Theta_p | \frac{1}{r_{ij}} | p_i^\gamma \Theta_q \rangle = [G_{ij}^\alpha]_{pq} \quad (3.10)$$

ahol $[G_{ij}^\alpha]_{pq}$ egy három indexes mennyiség, melynek minden komponense analitikusan kiszámítható.

Az operátor spinor téren hat   része a fentebb említett szubrutin segítségével k  nyved  n legyártható, pusztán a megfelelő részecskék adott koordinátához tartozó σ mátrixát kell hozzáadni. Végső lépésként elvégzem a megfelelő komponensek   sszeszorzas  t.

$$H_{\text{SOO}} = \frac{i}{4m^2c^2} \sum_{i \neq j}^n \sum_{\alpha}^3 (\sigma_i^\alpha + 2\sigma_j^\alpha) [G_{ij}^\alpha]_{pq} \quad (3.11)$$

3.1.3. Spin-spin operátor

A spin-spin operátort eredeti formájában a (3.5) egyenlet tartalmazza. Az operátor kiértékelése esetében hasonlóan jártam el, mint a H_{SO} esetében. Itt is külön lett kezelve a spinorstrukt  r  n és a függvénytéren operáló rész.

Pusztán a függvénytéren hat   részét az operátornak a következő formába lehet hozni:

$$(\mathbf{p}_i \circ \mathbf{p}_j \frac{1}{r_{ij}})_{\alpha\gamma} = p_i^\alpha p_j^\gamma \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.12)$$

A fenti operátor egy 4 indexes tenzor, mely az $i = j$ elemek esetén 0. A b  zisf  ggv  nyeken való kiértékelése a következő módon történik:

$$\langle \Theta_p | p_i^\alpha p_j^\gamma \frac{1}{r_{ij}} | \Theta_q \rangle = \langle p_i^\alpha p_j^\gamma \Theta_p | \frac{1}{r_{ij}} | \Theta_q \rangle - \langle p_i^\alpha \Theta_p | \frac{1}{r_{ij}} | p_j^\gamma \Theta_q \rangle - \langle p_j^\gamma \Theta_p | \frac{1}{r_{ij}} | p_i^\alpha \Theta_q \rangle + \langle \Theta_p | \frac{1}{r_{ij}} | p_i^\alpha p_j^\gamma \Theta_q \rangle = [Q_{ij}^{\alpha\gamma}]_{pq} \quad (3.13)$$

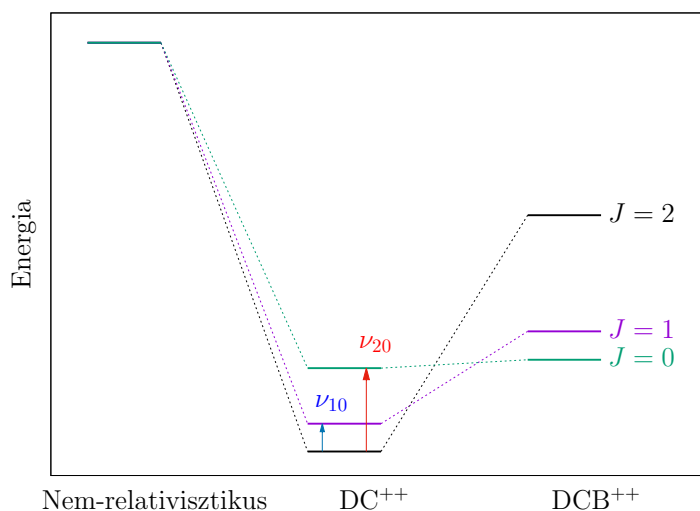
Az operátor spinort  ren hat   r  sze a k  vetkez   m  don lett implement  lva,   gyancsak a korábban említett Kronecker-szorzó szubrutin segítségével.

$$(\sigma_i \circ \sigma_j)_{\alpha\gamma} = \sigma_i^\alpha \sigma_j^\gamma \quad (3.14)$$

A fenti operátor úgyancsak egy 4 indexes tenzor, melynek minden komponense 2×2 mátrix szorzatát tartalmazza.

A H_{SS} végső formája az alábbi módon   rthat  :

$$H_{\text{SS}} = \frac{1}{8m^2c^2} \sum_{i \neq j}^n \sum_{\alpha, \gamma=1}^3 \left[(\sigma_i^\alpha \sigma_j^\alpha) [Q_{ij}^{\gamma\gamma}]_{pq} + (\sigma_i^\alpha \sigma_j^\gamma) [Q_{ij}^{\alpha\gamma}]_{pq} \right] \quad (3.15)$$



1. ábra. Az energiaszintek változása a nem-relativisztikus és relativisztikus esetekben. ($Z = 2$, az ábra pusztán szematikus)

4. Numerikus eredmények

A program implementációját követően egy konkrét rendszer vizsgálatába kezdtem. Választásom a hélium atomhoz hasonlatos elektronstruktúrával rendelkező atomokra esett, $Z = 2$ -től egészen $Z = 18$ -ig. A hélium izoelektronos struktúrával rendelkező atomok kifejezetten praktikus választás a megírt kód vizsgálatára, mert részben az irodalomban fellelhetők a rendszerre számolt eredmények, másrészt a kutatócsoport által implementált variációs módszer [17, 18, 19, 20] is alkalmazható a rendszerre, így jó lehetőséget biztosít a két módszer teljesítőképességének összehasonlítására.

A kutatócsoportban már vizsgálták a hélium-szerű rendszerek esetén az alapállapot energiáját, de engem a 3P állapot finomszerkezeti felhasadása érdekelt (1. ábra), mert ennek vezetőrendű leírásához fontos a teljes Breit–Pauli–Hamilton-operátor implementációja. Mint az előző fejezet végén említettem a Breit–Pauli operátorban megtalálható *spin-spin* kölcsönhatás implementálása (hibakeresés) még folyamatban van, a perturbatív eredményeket a pár-nélküli Dirac–Coulomb hullámegyenlet variációs megoldásával tudtam összehasonlítani.

4.1. Megmaradó mennyiségek a relativisztikus elméletben

A kvantummechanikai rendszerek esetében könnyen belátható, hogy egy fizikai mennyiség abban az esetben marad meg, ha operátora kommutál a rendszer Hamilton-operátorával. Megmutatható, hogy J^2 , J_z , p (paritás) kommutál a DC(B) Hamilton-operátorral, ahol a teljes impulzusmomentum a pálya- és a spinimpulzusmomentumok összege, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. A kutatás alatt számításokat a 3P állapotokra végeztem. A $^{2S+1}L_J$ jelölésnek megfelelő 3P_0 , 3P_1 , és 3P_2 nem relativisztikus állapotok a relativisztikus elméletben csatlódnak, ami az energiaszintek felhasadásához vezet.

A teljes relativisztikus báziskészlet jól definiált a munka szempontjából érdekes 3P_0 , 3P_1 , és 3P_2 állapotokra, azonban érdemes itt megjegyezni, hogy a 3P_0 és 3P_2 állapotokra közel teljes a bázis, a 3P_1 állapot esetén (az egyszerűség kedvéért) a 1P_1 -t ki van hagyva a variációszámításból, mert ez az állapot az általam vizsgált, vezető

rendű ($m\alpha^4$) perturbatív korrekciókban nem, csak magasabb α rendben ($m\alpha^6$) ad járulékot. Az irodalomban fellelhető, más módszerrel, más projektorral (és kevésbé konvergens) variációs számítástól eltérés figyelhető meg a 3P_1 állapot miatt (4. táblázat). Az eltérés a Z növelésével nő, amely jelzi az állapot fontosságát a variációs számításban (további számításokkal mi is figyelembe tudjuk venni), és a magasabb rendű (egyre komplikáltabb) perturbatív korrekciók szükségességét.

4.2. Centroid energia és finomszerkezeti-felhasadás

Ennek a "sokaságnak" a jellemzésére szokás definiálni a centroid energiát (mivel a felhasadás kicsi célszerű az állapotokat egy ilyen 'közös' energiával jellemezni) és a finomszerkezeti felhasadást (ld. 1. ábra).

A centroid energia a következők szerint van definiálva:

$$E_c = \frac{E_0 + 3E_1 + 5E_2}{9}, \quad (4.1)$$

ahol az E_J a $J = 0, 1, 2$ teljes impulzusmomentum kvantumszámhoz tartozó energia. A centroid energia az egyes impulzusmomentumokhoz tartozó energiák degeneráltságának fokával súlyozott átlaga.

Pusztán a Coulomb-kölcsönhatást figyelembe véve a centroid energia a perturbációs és variációs módon számolt értékei a magtöltés növelésével egyre nagyobb mértékben térnek el egymástól. A jelenség azzal magyarázható, hogy míg a perturbációs módszer a $m\alpha^4$ rendig helyes tagokat tartalmazza, addig a variációs módszer ezzel szemben $m\alpha$ összes rendjét magában foglalja, így nem meglepő módon pontosabb eredményeket szolgáltat mint a PT. A centroid energiában atomszám növelésével fellépő eltérés jól látszik mind a 1. és 3. konvergencia táblázatokban, mind a 3. ábrán.

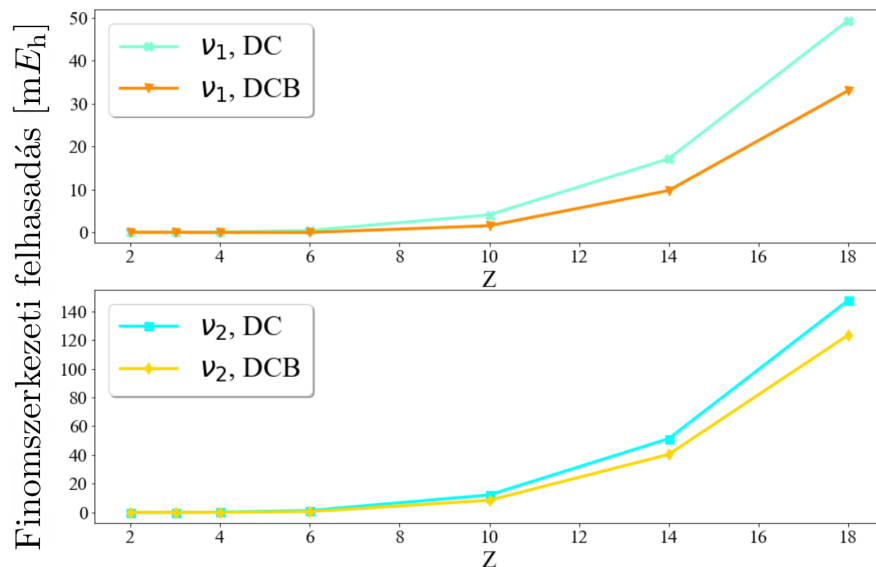
A finomszerkezeti-felhasadást az alábbi módon definiáljuk:

$$\nu_J = E_J - E_0 \quad J = 1, 2. \quad (4.2)$$

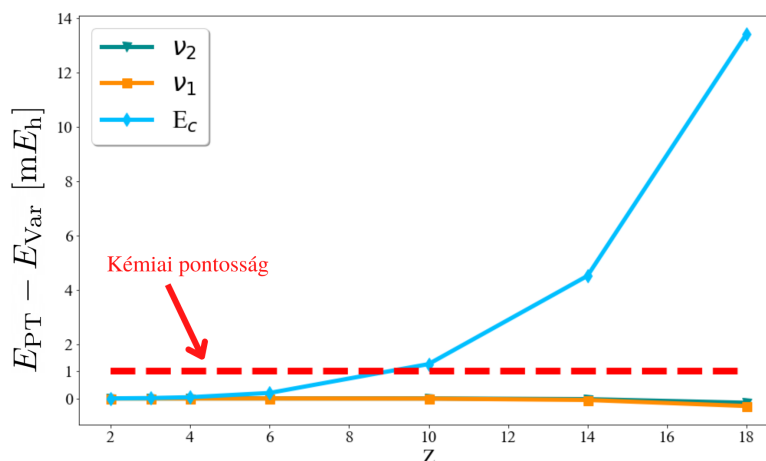
A finomszerkezeti-felhasadás a $J = 0$ és a $J = 1, 2$ teljes impulzusmomentumhoz tartozó állapotok közti átmenet energiája. A nemrelativisztikus kvantummechanika nem ad magyarázatot a finomszerkezeti-felhasadásra, a pályákhoz tartozó energiák degeneráltak J és M kvantumszámokban. Figyelembe véve azonban a relativisztikus "effektusokat", a degenerálás megszűnik és az adott n főkvantumszámhoz tartozó energiák felhasadnak.

A numerikus értékeket vizsgálva jól látható (3. ábra), hogy a PT-vel számolt finomszerkezeti-felhasadás nem tér el jelentősen a variációs számolt energiától nagy magtöltés esetében sem. Az ábrán fel van tüntetve az $1 \text{ m}E_h = 10^{-3} E_h$, melyet a kémiai pontosság nagyságrendjének szoktak tekinteni. Míg a centroid energia már $Z = 10$ esetén átlépi a hibahatárt, addig a finomszerkezeti-felhasadás stabilan alatta marad.

Érdekes jelenség figyelhető meg a Breit operátorral számított (DCB_{Var}) finomszerkezeti-felhasadások esetében. Megfigyelve a 2. és 4. táblázatokat, szembeötlő, hogy a Breit operátorral számított finomszerkezeti-felhasadás egy ponton túl előjelet vált, amely azt jelenti, hogy kis Z esetében $E_{1,2} < E_0$. A 2. ábrán a variációs módszerrel számított DC és DCB ν_1 és ν_2 értékek láthatóak. Jól kivehető, hogy a DCB finomszerkezeti-felhasadás nagy Z esetén is alul marad DC esetében számoltnak.



2. ábra. Finomszerkezeti-felhasadás az atommag Z töltésszáma függvényében hélium-szerű ionokra [variációs számításból]



3. ábra. A perturbációs és variációs számolt energiák különbsége a magtöltés függvényében

4.3. Konvergencia

Megfigyelhető, hogy a perturbatív módon számolt centroid energia a Z növelésével nemcsak, hogy nem monoton a konvergencia, hanem a variációs és perturbatív eredmények különbsége is egyre nagyobbá válik.

A várakozásnak megfelelően azt tapasztaljuk, hogy amennyiben növeljük a bázisfüggvények számát, úgy az energia is egyre pontosabb értéket vesz fel. Az eltérő módszerekkel számolt értékek azonban nem azonos módon és gyorsasággal konvergálnak. Jól látható a 1. táblázatban, hogy míg a variációs számolt energia (mind a DC_{Var} , mind a DCB_{Var} esetben) monoton konvergál, addig a perturbatív számolt energia esetén ez már nem igaz és konvergenciája lassabb is. Ez a variációs módszer robusztusságának köszönhető, ami a lineáris paramétereket úgy hangolja, hogy a legalacsonyabb energiát kapjuk. A Z növelésével azt tapasztaljuk, hogy már a variációs módon számolt energia konvergenciája sem olyan egyenletes, azonban a perturbációs módszer esetében ez az egyenetlenség nagyobb mértéket ölt (4. táblázat).

1. táblázat. Centroid eneregia konvergenciája, E_h egységekben, $Z = 2$ esetén

N	E_{nonrel}	DC_{PT}	DC_{Var}	DCB_{Var}
60	-2.131 280 914 6	-2.131 383 731 5	-2.131 385 511 6	-2.131 383 742 5
120	-2.132 999 706 8	-2.133 104 111 7	-2.133 106 028 4	-2.133 104 166 2
300	-2.133 155 219 7	-2.133 259 493 2	-2.133 261 776 2	-2.133 259 908 4
600	-2.133 163 659 9	-2.133 268 405 7	-2.133 270 295 0	-2.133 268 427 1
1200	-2.133 164 143 6	-2.133 268 911 8	-2.133 270 786 6	-2.133 268 918 7
1800	-2.133 164 168 2	-2.133 268 926 1	-2.133 270 811 2	-2.133 268 943 4
2400	-2.133 164 183 2	-2.133 268 933 9	-2.133 270 826 5	-2.133 268 958 7
3000	-2.133 164 188 6	-2.133 268 933 4	-2.133 270 832 5	-2.133 268 964 7
3600	-2.133 164 189 3	-2.133 268 929 6	-2.133 270 833 0	-2.133 268 965 2
4200	-2.133 164 189 4	-2.133 268 928 7	-2.133 270 833 1	-2.133 268 965 3
<i>Ref.</i> [27]		-2.133 270 823 4		

2. táblázat. A finomszerkezeti felhasadás, nE_h egységekben, $Z = 2$ esetén

N	ν_1			ν_2		
	DC_{PT}	DC_{Var}	DCB_{Var}	DC_{PT}	DC_{Var}	DCB_{Var}
60	835.03	834.9	-4426.5	2504.6	2504.6	-4884.5
120	919.1	919.07	-4520.3	2757.01	2757.01	-4905.9
300	929.6	929.5	-4503.7	2788.5	2788.5	-4865.5
600	931.7	931.5	-4492.6	2794.8	0	-4845.5
1200	931.8	931.5	-4492.2	2795.1	2795.2	-4844.8
1800	931.87	932.1	-4492.04	2795.5	2795.1	-4844.5
2400	931.88	931.8	-4492.005	2795.2	2795.21	-4844.42
3000	931.88	931.8	-4491.98	2795.2	2795.21	-4844.45
3600	931.88	931.8	-4491.98	2795.2	2795.21	-4844.37
4200	931.88	931.8	-4491.98	2795.2	2795.21	-4844.37
<i>Ref</i> [28]	931.9244		-4493.3155	2795.773		-4848.0421

3. táblázat. Centroid eneregia konvergenciája, E_h egységekben, $Z = 18$ esetén

N	E_{nonrel}	DC_{PT}	DC_{Var}	DCB_{Var}
60	-198.385 213 122 4	-199.144 616 475 1	-199.158 621 001 8	-199.151 936 463 9
120	-198.492 354 240 4	-199.255 884 512 3	-199.273 719 449 6	-199.266 961 079 7
300	-198.509 951 775 6	-199.281 085 374 5	-199.296 821 886 1	-199.290 060 404 1
600	-198.510 797 840 3	-199.284 051 196 6	-199.298 485 474 3	-199.291 724 406 6
1200	-198.510 832 541 3	-199.284 150 181 3	-199.298 523 044 7	-199.291 762 062 2
1800	-198.510 841 289 5	-199.285 078 686 3	-199.298 576 606 8	-199.291 815 677 4
2400	-198.510 847 161 7	-199.285 191 924 0	-199.298 598 125 0	-199.291 837 412 3
3000	-198.510 847 365 3	-199.285 248 591 7	-199.298 599 940 6	-199.291 839 154 1
3600	-198.510 847 740 7	-199.285 250 114 4	-199.298 601 080 9	-199.291 840 311 9
4200	-198.510 848 042 0	-199.285 221 495 8	-199.298 599 924 6	-199.291 839 069 1
<i>Ref</i> [29]	-198.510 853 100 0			

4. táblázat. A finomszerkezeti-felhasadás konvergenciája, nE_h egységekben, $Z = 18$ esetén

N	ν_1			ν_2		
	DC _{PT}	DC _{Var}	DCB _{Var}	DC _{PT}	DC _{Var}	DCB _{Var}
60	48249257.24	48443540.06	32290791.55	144747771.8	144757816.4	120919134.2
120	49021855.12	49350285.89	32965388.82	147065565.4	147368582.0	123176554.6
300	49113029.16	49402799.12	33015214.35	147339087.5	147531355.6	123329102.9
600	49130401.27	49411267.34	33035099.34	147391203.8	147554948.3	123366788.5
1200	49131440.37	49413572.34	33042524.35	147394321.1	147556459.5	123374042
1800	49129908.28	49411216.30	33040721.63	147389724.8	147550179.6	123368440.2
2400	49130760.85	49409840.16	33040100.79	147392282.6	147550475.6	123369464.5
3000	49131870.26	49412325.08	33042514.98	147395610.8	147555051.1	123374034.4
3600	49131801.11	49412810.15	33043168.99	147395403.3	147555916.0	123375037.9
4200	49131809.84	49402337.94	33033242.47	147395429.5	147544752.3	123364902
Ref [30]	41660000		-23857000	148880000		-124602000

5. Összefoglalás és kitekintés

Munkám során implementáltam a Breit–Pauli-operátor spinfüggő tagjait az ELTE Molekuláris Kvantumdinamika Kutatócsoport által házilag fejlesztett QUATEN (QUANTum mechanical description of the Electrons and atomic Nuclei) számítógépes programba. Az implementált tagokkal, továbbá a kutatócsoport által korábban kidolgozott variációs módszerrel hélium és hélium-szerű ionok esetében végeztem numerikus számításokat a (legalacsonyabb energiájú) 3P állapotokra. Pusztán a Coulomb kölcsönhatást figyelembe véve összehasonlítottam a variációs és perturbatív módszerek numerikus eredményeit. A várakozásnak megfelelően a centroid energia esetén a variációs és perturbatív energia eltérése jelentősen megnő a magtöltés növelésével (azzal összefüggésben, hogy az α -ban magasabb rendű perturbatív korrekciók nem elhanyagolhatóak). Ugyanakkor meglepő hibakompensációknak köszönhetően a finomszerkezeti felhasadás hibája (másodrendű perturbatív eredmény a variációshoz képest) alig változik a magtöltéssel.

A perturbációs módszer hibája a finomszerkezeti-felhasadás számításánál nem haladja meg az $1 \text{ m}E_h$ -t és bőven a kémiai pontosság határán belül marad még a közepes $Z = 18$ esetében is. A Breit kölcsönhatást figyelembe véve, a variációs módszerrel számolt eredmények esetében az látható, hogy a finomszerkezeti felhasadás $Z = 3$ és $Z = 6$ között előjelet vált, és a felhasadás mértéke kisebb mint a DC operátorral számolt esetben.

Jelenleg folyamatban van a (perturbatív) Breit–Pauli operátor *Spin-Spin* komponensének implementációja és tesztelése, továbbá a kód általánosítása tetszőleges részecskeszámmra.

Az általánosított kód utat nyitna a több (3-4) elektronos atomok és molekulák elméleti vizsgálatához (a relativisztikus hullámegyenlet implementációjához és teszteléséhez), valamint (radiatív és nem-adiabatikus korrekciók figyelembevételével) kísérleti eredményekkel való összehasonlításához.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretnék köszönetet mondani a kutatás során nyújtott sok segítségért a Molekuláris Kvantumdinamika kutatócsoport tagjainak, mindenek előtt témavezetőimnek Dr. Jeszenszki Péternek és Dr. Mátyus Editnek, akiktől az elmúlt 1 esztendőben rengeteget tanulhattam. Továbbá hálás vagyok szüleimnek, hogy támogatták tanulmányaimat, barátaimnak a támaszáért.

6. Függelék

6.1. Jelölések

- p, q - b zisz ggv nyek indexek
- i, j - részecske indexek
- k, l - $\mathbb{C}^{2^n}$ vekort r elemeinek indexei
- $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ - $\mathbb{R}^3$ vekort r elemeinek indexei
- $\otimes$ - Kronecker-szorzat
- $\otimes$ - tenzor-szorzat

6.2. 2.5.1. fejezet azonoss gainak levezetése

A $\frac{1}{2}(\mathbf{p}^2 V + V \mathbf{p}^2)$ kifejez s  talak t sa (haszn lva az Einstein-f le  sszegz si konvenci t):

$$\frac{1}{2}(\mathbf{p}^2 V + V \mathbf{p}^2)\psi = -\frac{\hbar^2}{2} \left[\partial_\alpha \partial_\alpha (V\psi) + V (\partial_\beta \partial_\beta \psi) \right] \quad (6.1)$$

A $\partial_\alpha \partial_\alpha (V\psi)$ kifejez s hatása a ψ  ggv nyen a k vetkezo :

$$\partial_\alpha \partial_\alpha (V\psi) = \partial_\alpha ((\partial_\alpha V)\psi + V(\partial_\alpha \psi)) = (\partial_\alpha \partial_\alpha V)\psi + 2((\partial_\alpha V)(\partial_\alpha \psi)) + V(\partial_\alpha \partial_\alpha \psi) \quad (6.2)$$

Visszahelyettes tve a (6.1) egyenlet jobb oldalba megkapjuk az azonoss g v gs  alakj t:

$$\frac{1}{2}(\mathbf{p}^2 V + V \mathbf{p}^2)\psi = -\hbar^2 \left(\frac{1}{2}(\nabla^2 V) + (\nabla V) \nabla + (V \nabla^2) \right) \psi \quad (6.3)$$

A $(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})$ kifejez s  talak t sa:

$$(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})\psi = (\sigma_\alpha p_\alpha V \sigma_\beta p_\beta)\psi = \sigma_\alpha \sigma_\beta (p_\alpha V p_\beta \psi) \quad (6.4)$$

K t Pauli-mátrix szorzata a k vetkezo  alakban írható:

$$\sigma_\alpha \sigma_\beta = \delta_{\alpha\beta} \cdot I + i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_\gamma \quad (6.5)$$

Visszahelyettes tve a (6.4) egyenletbe:

$$(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})\psi = -\hbar^2 (\partial_\beta (V \partial_\beta \psi)) - \sigma_\gamma i \hbar^2 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \partial_\alpha (V \partial_\beta \psi) \quad (6.6)$$

Az egyenlet v gs  alakj ra hozva:

$$(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})\psi = \left[-\hbar^2 ((\nabla V) \nabla + V \nabla^2) + \hbar ((\nabla V) \times \mathbf{p}) \boldsymbol{\sigma} \right] \psi$$

6.3. Spin-Other-Orbit operátor ’rövidebb’ alakj  nak levezetése

A *Spin-Other-Orbit* operátor a (2.61) egyenlet alapján:

$$g^{\text{G,so}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{-i}{4m^2 c^2} \left[(\boldsymbol{\sigma}_i - \boldsymbol{\sigma}_j)(\mathbf{p}_i \times \mathbf{p}_j) V_{ij} + (\boldsymbol{\sigma}_i + \boldsymbol{\sigma}_j)(\mathbf{p}_i V_{ij} \times \mathbf{p}_j) \right. \\ \left. + (\boldsymbol{\sigma}_i + \boldsymbol{\sigma}_j)(\mathbf{p}_j V_{ij} \times \mathbf{p}_i) - V_{ij}(\boldsymbol{\sigma}_i - \boldsymbol{\sigma}_j)(\mathbf{p}_i \times \mathbf{p}_j) \right] \quad (6.7)$$

Az els   kifejez  s f  ggv  nyt  ren vett hat  s  t megvizsg  lva egy ψ f  ggv  nyen:

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} p_i^\beta p_j^\gamma V_{ij} \psi = -\hbar^2 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \left((\partial_i^\beta \partial_j^\gamma V_{ij}) \psi + (\partial_i^\alpha V_{ij}) (\partial_j^\gamma \psi) + (\partial_j^\gamma V_{ij}) (\partial_i^\beta \psi) + V_{ij} (\partial_i^\beta \partial_j^\gamma \psi) \right) \quad (6.8)$$

A kifejez  s els     s az utols   tagja 0, m  g a marad  k a k  vetkezo   form  ba írható:

$$(\mathbf{p}_i V_{ij}) \times \mathbf{p}_j - (\mathbf{p}_j V_{ij}) \times \mathbf{p}_i \quad (6.9)$$

a második kifejezés hatása a függvénytéren:

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} p_i^\beta V_{ij} p_j^\gamma \psi = -\hbar^2 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \left((\partial_i^\beta V_{ij}) (\partial_j^\gamma \psi) + V_{ij} (\partial_i^\beta \partial_j^\gamma \psi) \right) \quad (6.10)$$

A kifejezés utol   tagja ismét 0, az első tag a k  vetkezo   alakban írható:

$$(\mathbf{p}_i V_{ij}) \times \mathbf{p}_j \quad (6.11)$$

ugyan ezen a gondolatmenet alapján a harmadik kifejezés:

$$(\mathbf{p}_j V_{ij}) \times \mathbf{p}_i \quad (6.12)$$

Az utolsó kifejezés ugyan csak 0. Az egyes tagokat visszaírva a (6.7) egyenletbe kapjuk:

$$g^{\text{G,so}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{i}{4m^2 c^2} \left[((\boldsymbol{\sigma}_i - \boldsymbol{\sigma}_j) + (\boldsymbol{\sigma}_i + \boldsymbol{\sigma}_j)) (\mathbf{p}_i V_{ij}) \times \mathbf{p}_j + ((\boldsymbol{\sigma}_i + \boldsymbol{\sigma}_j) - (\boldsymbol{\sigma}_i - \boldsymbol{\sigma}_j)) (\mathbf{p}_j V_{ij}) \times \mathbf{p}_i \right] \quad (6.13)$$

A kifejez  s v  gs   formája:

$$g^{\text{G,so}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{-i}{4m^2 c^2} \left[2\boldsymbol{\sigma}_i ((\mathbf{p}_i V_{ij}) \times \mathbf{p}_j) + 2\boldsymbol{\sigma}_j ((\mathbf{p}_j V_{ij}) \times \mathbf{p}_i) \right] \quad (6.14)$$

Kihaszn  lva, hogy az operátor az i, j indexek felcser  l  se szimmetrikus, a k  vetkezo   alakra hozhat  

$$g^{\text{G,so}} = \sum_{i \neq j} \frac{-i}{2m^2 c^2} \left[\boldsymbol{\sigma}_j ((\mathbf{p}_j V_{ij}) \times \mathbf{p}_i) \right] \quad (6.15)$$

6.4. Spin-Spin operátor ’rövidebb’ formája

A *Spin-Spin*-operátor a (2.61) egyenlet alapján:

$$g^{G,ss} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4m^2 c^2} \left[- \underbrace{(\boldsymbol{\sigma}_i \times \mathbf{p}_i)(\boldsymbol{\sigma}_j \times \mathbf{p}_j)}_{1.} V_{ij} + \underbrace{(\boldsymbol{\sigma}_i \times \mathbf{p}_i V_{ij})(\boldsymbol{\sigma}_j \times \mathbf{p}_j)}_{2.} \right. \\ \left. + \underbrace{(\boldsymbol{\sigma}_j \times \mathbf{p}_j V_{ij})(\boldsymbol{\sigma}_i \times \mathbf{p}_i)}_{3.} - \underbrace{V_{ij}(\boldsymbol{\sigma}_i \times \mathbf{p}_i)(\boldsymbol{\sigma}_j \times \mathbf{p}_j)}_{4.} \right] \quad (6.16)$$

Az oper  torban megjelennek $(\mathbf{a} \times \mathbf{b})(\mathbf{c} \times \mathbf{d})$ alak   tagok, melyeket az al  bbi m  don lehet rövidebb form  ra hozni:

$$(\mathbf{a} \times \mathbf{b})(\mathbf{c} \times \mathbf{d}) = (\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} a_\beta b_\gamma)(\varepsilon_{\alpha\mu\nu} c_\mu d_\nu) = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\mu\nu} a_\beta b_\gamma c_\mu d_\nu \quad (6.17)$$

Kihasználva az ismert azonosságot, hogy:

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\mu\nu} = \delta_{\beta\mu} \delta_{\gamma\nu} - \delta_{\beta\nu} \delta_{\gamma\mu} \quad (6.18)$$

az egyenlet az alábbi alakban írható:

$$(\delta_{\beta\mu} \delta_{\gamma\nu} - \delta_{\beta\nu} \delta_{\gamma\mu}) a_\beta b_\gamma c_\mu d_\nu = a_\mu b_\nu c_\mu d_\nu - a_\nu b_\mu c_\mu d_\nu = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{d})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}) \quad (6.19)$$

A v  gs   formája az azonoss  gnak:

$$(\mathbf{a} \times \mathbf{b})(\mathbf{c} \times \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{d})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}) \quad (6.20)$$

A fent levezetett azonosságot alkalmazva az operátor 1. tagj  ra:

$$(\boldsymbol{\sigma}_i \times \mathbf{p}_i)(\boldsymbol{\sigma}_j \times \mathbf{p}_j) V_{ij} = (\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j)(\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j) V_{ij} - (\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j)(\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i) V_{ij} \quad (6.21)$$

az 1. tag el  s   fele a k  vetkez   alakban írható:

$$(\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j)(\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j) V_{ij} = (\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j) [(\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j V_{ij}) + (\mathbf{p}_i V_{ij}) \mathbf{p}_j + (\mathbf{p}_j V_{ij}) \mathbf{p}_i + V_{ij}(\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j)] \quad (6.22)$$

az 1. tag második fele a k  vetkez   alakot   lti:

$$(\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j)(\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i) V_{ij} = (\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j)(\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i V_{ij}) + (\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j V_{ij}) \boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i + (\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i V_{ij}) \boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j + V_{ij}(\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j) \boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i \quad (6.23)$$

Az operátor 2.tagj  ra alkalmazva az azonosságot

$$(\boldsymbol{\sigma}_i \times \mathbf{p}_i V_{ij})(\boldsymbol{\sigma}_j \times \mathbf{p}_j) = (\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j)(\mathbf{p}_i V_{ij} \mathbf{p}_j) - (\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i V_{ij})(\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j) \quad (6.24)$$

A 2. tag el  s   fele:

$$(\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j)(\mathbf{p}_i V_{ij} \mathbf{p}_j) = (\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j) [(\mathbf{p}_i V_{ij}) \mathbf{p}_j + V_{ij} \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j] \quad (6.25)$$

A 2. tag második fele:

$$(\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i V_{ij})(\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j) = (\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i V_{ij})(\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j) + V_{ij}(\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i)(\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j) \quad (6.26)$$

Alkalmazva a 3. tagra az azonosságot

$$(\boldsymbol{\sigma}_j \times \mathbf{p}_j V_{ij})(\boldsymbol{\sigma}_i \times \mathbf{p}_i) = (\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j)(\mathbf{p}_j V_{ij} \mathbf{p}_i) - (\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j V_{ij})(\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i) \quad (6.27)$$

A 3. tag első fele:

$$(\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j)(\mathbf{p}_j V_{ij} \mathbf{p}_i) = (\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j)[(\mathbf{p}_j V_{ij})\mathbf{p}_i + V_{ij}\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j] \quad (6.28)$$

A 3. tag második fele:

$$(\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j V_{ij})(\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i) = (\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j V_{ij})(\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i) + V_{ij}(\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j)(\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i) \quad (6.29)$$

A *Spin-Spin*-operátor 4. tagja:

$$V_{ij}(\boldsymbol{\sigma}_i \times \mathbf{p}_i)(\boldsymbol{\sigma}_j \times \mathbf{p}_j) = V_{ij}(\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j)(\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j) - V_{ij}(\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j)(\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i) \quad (6.30)$$

Az egyes tagokat összeadva a legtöbb komponens kiejti egymást, a *Spin-Spin* operátor végső formája:

$$g^{\text{G,ss}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4m^2 c^2} \left[(\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j)(\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j V_{ij}) - (\boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{p}_j)(\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{p}_i V_{ij}) \right] \quad (6.31)$$

fontos észrevenni, hogy jelen alakjában az impulzus($\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j$) operátorok csak a V_{ij} -re hatnak.

Hivatkozások

- [1] Theodor W. Hänsch. Nobel lecture: Passion for precision. *Rev. Mod. Phys.*, 78:1297–1309, Nov 2006.
- [2] J.-M. Lévy-Leblond. Nonrelativistic particles and wave equations. *Comm. Math. Phys.*, 6(4):286–311, December 1967.
- [3] Paul Adrien Maurice Dirac. The quantum theory of the electron. *"Proc. Roy. Soc. Lon. A"*, 117:610, 1928.
- [4] G. Breit. An interpretation of dirac's theory of the electron. 14:553–559, 1928.
- [5] G. Breit. The effect of retardation on the interaction of two electrons. *Phys. Rev.*, 34:553–573, Aug 1929.
- [6] G. Breit. The Fine Structure of He as a Test of the Spin Interactions of Two Electrons. *Phys. Rev.*, 36:383–397, Aug 1930.
- [7] G. Breit. On the interpretation of Dirac's α -matrices. 17(1):70–73, 1931.
- [8] G. Breit. Dirac's equation and the spin-spin interactions of two electrons. *Phys. Rev.*, 39:616, 1932.
- [9] G. E. Brown and D. G. Ravenhall. On the interaction of two electrons. *Proc. Roy. Soc. Lon. A*, 208:552, 1951.
- [10] Vladimir B. Berestetskii, Evgeny M. Lifshitz, and Lev P. Pitaevskii. *Relativisztikus Kvantumelmélet. Vol. 4. (Hungarian translation by F. Niedermayer and A. Patkós)*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1979.
- [11] E. E. Salpeter and H. A. Bethe. A relativistic equation for bound-state problems. *Phys. Rev.*, 84:1232, 1951.
- [12] E. E. Salpeter. Mass corrections to the fine structure of hydrogen-like atoms. *Phys. Rev.*, 87:328–343, Jul 1952.
- [13] J. Sucher. *S*-matrix formalism for level-shift calculations. *Phys. Rev.*, 107:1448, 1957.
- [14] M. Douglas and N. M. Kroll. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium. *Ann. Phys.*, 82:89, 1974.
- [15] E. Mátyus, D. Ferenc, P. Jeszenszki, and Á. Margócsy. The Bethe–Salpeter QED wave equation for bound-state computations of atoms and molecules, 2022.
- [16] Jim Mitroy, Sergiy Bubin, Wataru Horiuchi, Yasuyuki Suzuki, Ludwik Adamowicz, Wojciech Cencek, Krzysztof Szalewicz, Jacek Komasa, D. Blume, and Kalman Varga. Theory and application of explicitly correlated gaussians. *Rev. Mod. Phys.*, 85:693, 2013.
- [17] P. Jeszenszki, D. Ferenc, and E. Mátyus. All-order explicitly correlated relativistic computations for atoms and molecules. *J. Chem. Phys.*, 154:224110, 2021.
- [18] P. Jeszenszki, D. Ferenc, and E. Mátyus. Variational Dirac–Coulomb explicitly correlated computations for molecules. *J. Chem. Phys.*, 156:084111, 2022.

- [19] 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.
- [20] Dávid Ferenc, Péter Jeszenszki, and Edit Mátyus. Variational vs perturbative relativistic energies for small and light atomic and molecular systems. *J. Chem. Phys.*, 157(9):094113, 2022.
- [21] Kenneth G. Dyall and Knut Faegri Jr. *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*. Oxford University Press, New York, 2007.
- [22] Joseph Sucher. Energy levels of the two-electron atom, to order α^3 Rydberg (Columbia University), 1958.
- [23] M. A. Braun and L. N. Labzovskii. Relativistic corrections to many electron atomic levels. *Sov. Phys. JETP*, 26:1017, 191968.
- [24] Edit Mátyus. Pre-Born–Oppenheimer molecular structure theory. *Mol. Phys.*, 117(5):590–609, 2019.
- [25] D. Ferenc and E. Mátyus. Computation of rovibronic resonances of molecular hydrogen: $EF\ ^1\Sigma_g^+$ inner-well rotational states. *Phys. Rev. A*, 100:020501(R), 2019.
- [26] Dávid Ferenc, Vladimir I. Korobov, and Edit Mátyus. Nonadiabatic, relativistic, and leading-order qed corrections for rovibrational intervals of $^4\text{He}_2^+$ ($X\ ^2\Sigma_u^+$). *Phys. Rev. Lett.*, 125:213001, Nov 2020.
- [27] Vladimir A. Yerokhin, Vojtěch Patkóš, and Krzysztof Pachucki. Atomic Structure Calculations of Helium with Correlated Exponential Functions. *Symmetry*, 13(7):1246, July 2021.
- [28] G.W.F. Drake. Progress in helium fine-structure calculations and the fine-structure constant. *Canadian Journal of Physics*, 80:1195–1212, 2002.
- [29] G. W. Drake. Theoretical energies for the energies $n = 1$ and 2 states of the helium isoelectronic sequence up to $Z = 100$. *Can. J. Phys.*, 66(7):586–611, July 1988.
- [30] Qing Bo, Chen Shao-Hao, Gao Xiang, and Li Jia-Ming. Theoretical study of interesting fine-structure splittings for $2^3\text{P}_{0,1,2}$ states along helium isoelectronic sequence. *Chin. Phys. Lett.*, 25(7):2448–2451, July 2008.