



PHƯƠNG PHÁP HARTREE-FOCK TƯƠNG ĐỐI TÍNH VÀ TÍNH TOÁN PHỔ NĂNG LƯỢNG CHO NGUYÊN TỐ KALI VÀ CANXI

Đinh Thị Hạnh^{1*}, Ngô Thị Hoàng Lộc²

¹ Khoa Vật lý - Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh

² Sinh viên, Khoa Vật lý - Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài: 03-5-2017; ngày nhận bài sửa: 19-9-2017; ngày duyệt đăng: 20-12-2017

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày phổ năng lượng của nguyên tố Kali và Canxi với độ chính xác khá cao. Phương pháp Hartree-Fock tương đối tính kết hợp với những hiệu chỉnh đã được bao gồm trong tất cả các bậc của tương tác Coulomb sử dụng giản đồ Feynman và phương pháp thế. Bên cạnh đó, phương pháp lý thuyết nhiễu loạn cho hệ nhiều hạt được kết hợp với tương tác cấu hình để xây dựng hàm sóng nhiều electron cho những electron ngoài vỏ và bao gồm sự tương quan lõi-vỏ.

Từ khóa: phổ năng lượng, phương pháp Hartree-Fock tương đối tính, tương tác cấu hình.

ABSTRACT

The relativistic Hartree-Fock method and calculations of the spectra of elements Kali and Canxi

High-precision calculations of the energy levels of elements K and Ca are presented in this article. Dominating correlation corrections beyond the relativistic Hartree-Fock method are included to all orders in the Coulomb interaction using the Feynman diagram technique and the correlation potential method. Beside, the configuration interaction technique is combined with the many-body perturbation theory to construct the many-electron wave function for valence electrons and to include core-valence correlations.

Keywords: energy levels, relativistic Hartree-Fock, configuration interaction.

1. Giới thiệu

Nghiên cứu các tính chất hóa học hay tính toán các mức năng lượng của các nguyên tố là một trong những hướng được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Sự tính toán với độ chính xác cao các mức năng lượng đòi hỏi nhiều nỗ lực, trong đó có việc tìm hiểu phương pháp tính.

* Email: hanhdt@hcmup.edu.vn

Kết quả tính toán tốt nhất cho những nguyên tố có một electron ngoài cùng đã đạt được bằng cách sử dụng phương pháp Hartree-Fock tương đối tính (RHF) kết hợp với những hiệu chỉnh đã được bao gồm trong tất cả các bậc của tương tác Coulomb sử dụng giản đồ Feynman và phương pháp thế [2, 5, 7]. Ở đây, chúng tôi áp dụng phương pháp này để tính toán phổ năng lượng cho nguyên tố Kali (K) và ion Canxi (Ca^+) với một electron ở ngoài cùng.

Lý thuyết nhiễu loạn cho hệ nhiều hạt (MBPT) kết hợp với phương pháp tương tác cấu hình để bao gồm những tương quan lõi-vỏ trở nên rất hiệu quả cho sự tính toán chính xác cho nhiều nguyên tố có hai hoặc ba electron ở ngoài cùng [3, 4, 6, 7]. Nguyên tố Canxi (Ca) có hai electron ở ngoài cùng được áp dụng để kiểm chứng độ chính xác của phép tính.

Trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày phương pháp Hartree-Fock tương đối tính (RHF), phương pháp tương tác cấu hình kết hợp với lý thuyết nhiễu loạn cho hệ nhiều hạt (MNPT), và trình bày các kết quả tính toán được cùng với việc so sánh với thực nghiệm. Cuối cùng, chúng tôi sẽ đưa ra kết luận về những kết quả đã đạt được.

2. Phương pháp tính phổ năng lượng và kết quả cho nguyên tố K và ion Ca^+

2.1. Phương pháp

Chúng tôi áp dụng phương pháp tính phổ năng lượng cho các nguyên tố trong các công trình [2, 5, 7] để tính phổ năng lượng cho nguyên tố K. Sau đó, kết quả sẽ được so sánh với các giá trị thực nghiệm để kiểm chứng độ tin cậy của phương pháp.

Bước đầu chúng tôi sử dụng phương pháp RHF để tính bộ quỹ đạo một electron. Phương trình có dạng:

$$\hat{h}_o \psi_o = \varepsilon_o \psi_o \quad (1)$$

với \hat{h}_o là Hamiltonian Hartree-Fock tương đối tính:

$$\hat{h}_o = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\boldsymbol{\beta} - 1)mc^2 - \frac{Ze^2}{r} + V^{N-1}, \quad (2)$$

ở đây, $V^{N-1} = V_{\text{dir}} + V_{\text{exch}}$ là tổng của thế Hartree-Fock (HF) trực tiếp và trao đổi. N là số electron, $N-1$ là số electron trong lõi và Ze là điện tích hạt nhân.

Toán tử thế tương quan (CP) $\hat{\Sigma}$ được xây dựng sao cho giá trị trung bình của các electron hóa trị trùng với hiệu chỉnh tương quan đối với năng lượng $\delta\varepsilon = \langle a | \hat{\Sigma} | a \rangle$. Lý thuyết nhiễu loạn cho hệ nhiều hạt mở rộng cho $\hat{\Sigma}$ bắt đầu từ gần đúng bậc 2 trong tương tác Coulomb; chúng tôi đưa vào kí hiệu $\hat{\Sigma}^{(2)}$ đặc trưng cho sự tương quan CP bậc hai. Sau đó thế tương quan bậc hai này được cộng với ba giản đồ bậc cao đó là: (a) che chắn tương tác Coulomb, (b) tương tác lỗ trống-hạt trong toán tử phân cực và (c) chuỗi của thế tương quan $\hat{\Sigma}$.

Đặc biệt, (a) và (b) được xét trong giản đồ trực tiếp nhờ sử dụng kỹ thuật giản đồ Feynman. Đối với giản đồ trao đổi, chúng ta sử dụng các hệ số trong số hạng bậc hai để mô phỏng những ảnh hưởng của che chắn. Những thừa số này là: $f_0 = 0,62$, $f_1 = 0,60$, $f_2 = 0,85$, $f_3 = 0,89$, $f_4 = 0,95$, $f_5 = 0,97$, $f_6 = 1$, chỉ số dưới biểu thị tính đa cực của tương tác Coulomb. Những hệ số này đã được ước tính từ sự tính toán chính xác của bổ chính bậc cao. Chuỗi của thế tương quan (c) được xét đơn thuần bằng cách thêm $\hat{\Sigma}$ vào thế HF. Năng lượng, cùng với sự tương quan được thêm vào lời giải của phương trình cho các electron hóa trị.

$$(\hat{h}_o + \hat{\Sigma})\psi_a = \varepsilon_a \psi_a \quad (3)$$

2.1. Kết quả

Chúng tôi đã tính toán các mức năng lượng cho những trạng thái s , $p_{1/2}$, $p_{3/2}$ và các kết quả được trình bày trong Bảng 1. Chúng tôi trình bày cột RHF với kết quả tính bằng phương pháp gần đúng Hartree-Fock tương đối tính. Bên cạnh đó, cột $\hat{\Sigma}^{(2)}$ là kết quả khi chúng tôi kết hợp phương pháp gần đúng RHF với sự tương quan (chỉ tính đến bậc 2 của tương tác Coulomb). Cột sai số chỉ tỉ lệ phần trăm độ sai lệch giữa giá trị tính toán lí thuyết so với thực nghiệm. Các dữ liệu ở cột thực nghiệm được lấy từ [8].

Đối với nguyên tố K, phương pháp gần đúng Hartree-Fock tương đối tính cho ta độ sai lệch khá cao từ 2,18 % đến 8,18 % so với thực nghiệm. Để kết quả chính xác hơn chúng tôi đưa vào thế tương quan bậc hai, nhờ đó kết quả với sai số chỉ từ 0,07 % đến 0,94% so với thực nghiệm. Cụ thể hơn, độ sai lệch cao nhất là 0,94 % ở trạng thái $4s$ và thấp nhất là 0,07 % ở trạng thái $6p_{3/2}$.

Đối với Ca^+ , phương pháp gần đúng Hartree-Fock tương đối tính cho ta độ sai lệch từ 1,78 % đến 4,72 % so với thực nghiệm. Khi đưa vào thế tương quan bậc hai, độ sai lệch này giảm đáng kể chỉ còn từ 0,01 % đến 0,68 %.

Từ những kết quả đã đạt được, chúng tôi tiếp tục áp dụng gần đúng Breit được tính toán trong thế Breit-Hartree-Fock và bổ chính điện động lực học lượng tử (QED), kết quả đã cho đối với các trạng thái $4s$, $6s$ thì độ sai lệch đã giảm 0,02% so với chỉ tính $\hat{\Sigma}^{(2)}$. Tuy nhiên, đối với các trạng thái còn lại thì sự đóng góp này là không đáng kể.

Bảng 1. Các mức năng lượng cho các trạng thái của K I và Ca II. Cột sai số chỉ tỉ lệ phần trăm độ sai lệch giữa giá trị tính toán so với thực nghiệm. Đơn vị: cm^{-1}

Nguyên tử	Trạng thái	RHF	$\hat{\Sigma}^{(2)}$	Sai số (%)	Thực nghiệm
K	4s	32.370	35.348	0,94	35.010
	5s	13.407	14.022	0,26	13.983
	6s	7338	7570	0,13	7559
	4p _{1/2}	21.006	22.110	0,38	22.025
	5p _{1/2}	10.012	10.323	0,14	10.309
	6p _{1/2}	5881	6015	0,08	6011
	4p _{3/2}	20.959	22.049	0,37	21.967
	5p _{3/2}	9996	10.304	0,14	10.290
	6p _{3/2}	5874	6007	0,07	6002
Ca+	4s	91.440	96.429	0,68	95.752
	5s	42.428	43.626	0,08	43.585
	6s	24.589	25.075	0,01	25.074
	4p _{1/2}	68.037	70.845	0,39	70.560
	5p _{1/2}	34.406	35.238	0,04	35.219
	6p _{1/2}	20.894	21.264	0,02	21.267
	4p _{3/2}	67.837	70.610	0,38	70.338
	5p _{3/2}	34.333	35.157	0,04	35.141
	6p _{3/2}	20.859	21.226	0,02	21.231

3. Phương pháp tính phổ năng lượng và kết quả cho nguyên tố Ca

3.1. Phương pháp

Ở đây, chúng tôi sẽ trình bày sự kết hợp phương pháp tương tác cấu hình (CI) với lý thuyết nhiễu loạn cho hệ nhiều hạt (MBPT) [3, 4, 6, 7] để tính phổ năng lượng cho nguyên tố Ca. Sự tính toán được thực hiện trong gần đúng V^{N-2} [1]. Sau đó kết quả được so sánh với các giá trị thực nghiệm và được biện luận. Các bước tính toán đã được trình bày ở [3, 4, 6, 7], ở đây chúng tôi chỉ nhắc lại một cách vắn tắt những chi tiết chính.

Hamiltonian hiệu dụng của CI cho nguyên tử trung hòa có hai electron hóa trị có dạng:

$$\hat{H}^{CI} = \hat{h}_1(r_1) + \hat{h}_1(r_2) + \hat{h}_2(r_1, r_2), \quad (1)$$

trong đó, \hat{h}_1 là toán tử của một electron hóa trị và \hat{h}_2 là toán tử của hai electron hóa trị.

Toán tử \hat{h}_1 là tổng của toán tử RHF và $\hat{\Sigma}_1$:

$$\hat{h}_1 = \hat{h}_0 + \hat{\Sigma}_1, \quad (2)$$

với \hat{h}_0 là Hamiltonian Hartree-Fock tương đối tính:

$$\hat{h}_0 = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\boldsymbol{\beta} - 1)mc^2 - \frac{Ze^2}{r} + V^{N-2} \quad (3)$$

và $\hat{\Sigma}_1$ là toán tử thể tương quan đặc trưng cho tương tác của các electron hóa trị với lõi.

Sự tương tác giữa các electron hóa trị được tính bằng tổng của tương tác Coulomb và toán tử thể tương quan $\hat{\Sigma}_2$, thể này đặc trưng cho sự che chắn tương tác Coulomb giữa các electron hóa trị bởi các electron bên trong lõi.

$$\hat{h}_2 = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \hat{\Sigma}_2(r_1, r_2). \quad (4)$$

Hàm sóng hai electron cho những electron hóa trị có dạng tổng quát như sau:

$$\psi = \sum_i c_i \Phi_i(r_1, r_2), \quad (5)$$

trong đó, Φ_i được xây dựng từ trạng thái cơ bản của electron hóa trị đã tính trong thể V^{N-2}

$$\Phi_i(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)], \quad (6)$$

với ψ_a là hàm riêng của Hamiltonian Hartree-Fock (3).

Hệ số c_i cũng như năng lượng của hai electron được tìm ra từ kết quả bài toán trị riêng của ma trận

$$(H^{\text{eff}} - E)X = 0, \quad (7)$$

ở đây, $H_{ij}^{\text{eff}} = \langle \Phi_i | \hat{H}^{\text{eff}} | \Phi_j \rangle$ và $X = \{c_1, c_2, \dots, c_n\}$.

3.2. Kết quả

Kết quả tính toán của chúng tôi cho Ca được trình bày trong Bảng 2. Chúng tôi trình bày cột CI với kết quả tính bằng phương pháp CI kết hợp với MBPT. Bên cạnh đó, cột $\hat{\Sigma}^{(2)}$ là kết quả khi chúng tôi có tính đến thể tương quan bậc hai, cột $\hat{\Sigma}$ thể hiện kết quả khi xét đến tương quan bậc cao. Các chỉ số trong dấu ngoặc đơn chỉ tỉ lệ phần trăm độ sai lệch giữa giá trị tính toán so với thực nghiệm. Các dữ liệu ở cột thực nghiệm được lấy từ [8].

Như chúng ta thấy trong Bảng 2, kết quả khi tính bằng phương pháp CI thì độ sai lệch khá cao so với thực nghiệm (từ 6,39% đến 12,00%). Khi xét đến thể tương quan bậc hai thì kết quả đã được cải thiện, độ sai lệch giảm đi. Ví dụ như ở trạng thái $4s5p$ ($J=0$), độ

sai lệch thấp nhất là 0,59% và cao nhất là 1,5% ứng với trạng thái $4s3d$ ($J=3$). Ngoài ra, khi chúng tôi tính đến tương quan cho tất cả các bậc thì độ chính xác so với thực nghiệm được tăng lên. Đặc biệt cho hai cấu hình $4s5s$ ($J=0$) và $4s5p$ ($J=0$), sự sai lệch chỉ còn lần lượt là 0,32% và 0,40%. Tuy nhiên, cấu hình $4s4p$, độ sai lệch vẫn cao là 2,38%. Những cấu hình còn lại độ sai lệch vào khoảng 1%.

Bảng 2. Các mức năng lượng cho các cấu hình của Ca. Các chỉ số trong dấu ngoặc đơn chỉ tỉ lệ phần trăm độ sai lệch giữa giá trị tính toán so với thực nghiệm. Đơn vị: cm^{-1} .

Trạng thái	Cấu hình	J	CI	$\hat{\Sigma}^{(2)}$	$\hat{\Sigma}$	Thực nghiệm
$4s^2$	1S	0	0	0	0	0
$4s4p$	$^3P^0$	0	13833 (9,57)	15470 (2,02)	15340 (1,19)	15158
$4s4p$	$^3P^0$	1	13878 (9,59)	15525 (2,03)	15483 (1,76)	15210
$4s4p$	$^3P^0$	2	13971 (9,63)	15635 (2,04)	15685 (2,38)	15316
$3d4s$	3D	1	23109 (12,00)	19682 (3,32)	20518 (0,89)	20335
$3d4s$	3D	2	23110 (11,94)	19700 (3,24)	20455 (0,52)	20349
$3d4s$	3D	3	23111 (11,85)	19728 (3,25)	20533 (0,79)	20371
$4s5s$	3S	1	29341 (7,49)	31796 (0,81)	31794 (0,80)	31539
$4s5s$	3S	0	31128 (7,03)	33549 (0,69)	33425 (0,32)	33317
$4s5p$	$^3P^0$	0	34361 (6,36)	36767 (0,59)	36696 (0,40)	36548
$4s5p$	$^3P^0$	1	34369 (6,36)	36774 (0,60)	36994 (1,19)	36555

4. Kết luận

Chúng tôi đã trình bày phương pháp và các kết quả tính toán phổ năng lượng cho các nguyên tố K, ion Ca^+ và nguyên tố Ca với độ sai lệch khoảng 1%. Kết quả tính toán này có thể có ích cho thực nghiệm và việc nghiên cứu tính chất hóa học của các nguyên tố này.

❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.

❖ **Lời cảm ơn:**

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh qua đề tài cấp Trường, mã số CS 2016.19.07.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] V. A. Dzuba, “ V^{N-M} approximation for atomic calculations,” *Phys. Rev. A* **71**, 3, pp. 032512-032517, 2005
- [2] T. H. Dinh, V. A. Dzuba, V. V. Flambaum and J. S. M. Ginges, “Calculations of the spectra of superheavy elements $Z=119$ and $Z=120^+$,” *Phys. Rev. A* **78**, 2, pp. 022507-022513, 2008.
- [3] T. H. Dinh, V. A. Dzuba, V. V. Flambaum and J. S. M. Ginges, “*Calculation of the spectrum of the superheavy element $Z=120$,*” *Phys. Rev. A* **78**, 5, pp. 054501-054504, 2008.
- [4] T. H. Dinh, V. A. Dzuba and V. V. Flambaum, “Calculation of the spectra for the superheavy element $Z=112$,” *Phys. Rev. A* **78**, 6, pp. 062502-062506, 2008.
- [5] Đinh Thị Hạnh, Thiều Thị Hương, “Tính toán phổ năng lượng cho nguyên tố siêu nặng E113 I và E114 II,” *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Sư phạm TPHCM*, **2**(67), tr. 50-56, 2015.
- [6] Đinh Thị Hạnh, Trần Thanh Tâm, “Tính toán phổ năng lượng cho nguyên tố siêu nặng $Z=114$,” *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Sư phạm TPHCM*, **12**(78), tr. 41-45, 2015.
- [7] T. H. Dinh, and V. A. Dzuba, “All-order calculations of the spectra of superheavy elements 113 and 114,” *Phys. Rev. A* **94**, 5, pp. 052501-052504, 2016.
- [8] C. E. Moore, “Atomic Energy Levels,” *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. No. 467*, U.S. GPO, Washington, D.C., 1958.