

УДК 517.9, 519.6

ФАЗОВЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ НА СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ДИРАКА

М. А. Вронский, В. М. Повышев, С. Ю. Полякова, Е. С. Столмакова
(ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ", СарФТИ НИЯУ МИФИ, г. Саров Нижегородской области)

Представлен новый вариант фазового метода решения задачи на собственные значения для радиального уравнения Дирака. Потенциал предполагается имеющим кулоновскую особенность в нуле. Метод применим как для полубесконечного, так и для конечного интервала. Для нахождения решения вблизи нуля используется его представление как решения интегрального уравнения Вольтерра. Алгоритм нахождения собственных значений строится на основе доказанной теоремы сравнения. Указана связь между квантовыми числами состояния и значениями фазовой функции на правой границе интервала. Отмечены проблемы построения собственных функций, описаны два способа их решения. Приведены результаты тестовых расчетов.

Ключевые слова: уравнение Дирака, задача на собственные значения, задача Штурма—Лиувилля, фазовый метод, теорема сравнения Штурма, потенциал с кулоновской особенностью в нуле.

Введение

Задача на собственные значения для уравнения второго порядка — предмет большого количества как теоретических, так и прикладных исследований (см., например, [1, 2]). В учебной литературе содержится целый ряд способов ее численного решения (см., например, [3]). Задача на собственные значения для одномерного уравнения Шрёдингера возникает при нахождении стационарных состояний нерелятивистского электрона в центральном потенциале. Классические подходы к ее решению представлены в [4], однако из-за плохой обусловленности задачи в нуле и на бесконечности эти подходы являются довольно затратными. В [5] был разработан достаточно удобный вариант так называемого фазового метода решения задачи на собственные значения для радиального уравнения Шрёдингера (см. также его некоторую модернизацию в [6]).

В тяжелых ядрах одноэлектронные состояния лучше описываются релятивистским уравнением Дирака. Однако даже для алюминия (с зарядом ядра $Z = 13$) отличие энергий $1s$ -состояния по уравнениям Шрёдингера и Дирака с кулоновским потенциалом составляет ~ 5 эВ, что заметно больше ошибок определения положений спектральных линий в современных экспериментах. В [7] (см. также [8]) предложено решать задачу на собственные значения для уравнения Дирака с помощью его преобразования к уравнению типа Шрёдингера для одной из компонент волновой функции с последующим применением для его решения фазового метода. Вместе с тем такое преобразование приводит к нелинейной зависимости эффективного потенциала от энергии, что усложняет поиск собственных значений. Кроме того, получаемый эффективный потенциал зависит от первой и второй производных исходного потенциала, а также, как отмечено в [9], он не имеет отчетливого физического смысла (впрочем, см. [10, 11]).

В настоящей статье предлагается альтернативный вариант фазового метода решения задачи на собственные значения для радиального уравнения Дирака, получаемого при разделении переменных в уравнении Дирака для трехмерной сферической атомной ячейки радиусом x_n и центрально-

симметричного потенциала (см., например, [12, формулы (2.122), (2.123), с. 56])

$$\frac{d}{dx} \begin{pmatrix} f(x) \\ g(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varkappa/x & -2\alpha^{-1} - \alpha(\varepsilon + V(x)) \\ \alpha(\varepsilon + V(x)) & \varkappa/x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f(x) \\ g(x) \end{pmatrix}, \quad x \in (0, x_{\text{я}}), \quad (1)$$

где $f(x)$, $g(x)$ — большая и малая компоненты волновой функции; $\varepsilon \geq -\alpha^{-2}$ — энергия, отсчитываемая от энергии покоя электрона α^{-2} . В уравнении (1) и всюду ниже используем атомные единицы $\hbar = m = e = 1$; $\alpha = 1/137,036$. Считаем заданными квантовое число Дирака $\varkappa \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}$ и потенциал $V(x)$ для $x \in (0, x_{\text{я}})$, удовлетворяющий ограничениям

$$\begin{aligned} xV(x) \rightarrow Z \text{ при } x \rightarrow 0; \quad V(x) \rightarrow 0 \text{ при } x \rightarrow x_{\text{я}}; \\ \exists M > 0: \quad \int_0^M |W(x)| dx < \infty, \quad \text{где } W(x) = V(x) - \frac{Z}{x}. \end{aligned} \quad (2)$$

Допускаются как $x_{\text{я}} < \infty$, так и $x_{\text{я}} = \infty$ (свободный атом). Для первого случая требуется явное задание граничного условия при $x = x_{\text{я}}$.

Перечислим основные отличия настоящей работы от других работ по данной тематике.

1. Используемое определение фазы приводит к уравнению, свободному от неоднозначно определяемых функций (например, функции a в [5, 6]).
2. Получаемое фазовое уравнение, в отличие от предлагаемого в [7, 8], не содержит производных от исходного потенциала. Для этого уравнения доказывается теорема сравнения, которая далее используется для нахождения собственных значений и построения собственных функций.
3. Для предлагаемого выбора фазы проясняется суть граничных условий, также устанавливается их важная связь с квантовыми числами состояний. Нахождение регулярного решения (1) в окрестности нуля сводится к решению уравнения Вольтерра.
4. Фазовое уравнение решается с автоматическим выбором шага.
5. Собственные значения ищутся простым и надежным методом дихотомии.

Предлагаемый подход идеологически близок методу фазовых функций в задаче рассеяния (т. е. по сути задаче нахождения состояний непрерывного спектра для уравнений Шрёдингера и Дирака, см. [9, 13]). Другие варианты фазового метода решения этой задачи рассматривались в [14, 15]. При этом в последней работе в качестве основного рассматривалось нелинейное уравнение второго порядка для амплитуды. По мнению авторов, это менее удобно.

1. Постановка задачи на собственные значения для уравнения Дирака

Для постановки задачи на собственные значения необходимо задать граничные условия (см., например, [1, 16]).

Обычный для учебников по квантовой механике (см., например, [12]) способ задания граничных условий для свободного атома ($x_{\text{я}} = \infty$) вытекает из требуемой по физическим соображениям квадратичной интегрируемости решения

$$\int_0^{\infty} (f(x)^2 + g(x)^2) dx < \infty.$$

Для нуля, оставляя в правой части (1) только главные члены асимптотики при $x \rightarrow 0$, несложно показать, что два линейно независимых решения полученного уравнения пропорциональны $x^{\pm\gamma}$, т. е.

$$C_{\pm} x^{\pm\gamma} \begin{pmatrix} -\alpha Z \\ \varkappa \pm \gamma \end{pmatrix}, \quad \gamma = \sqrt{\varkappa^2 - \alpha^2 Z^2}, \quad (3)$$

где C_{\pm} — произвольные константы. При $Z < \alpha^{-1}\sqrt{3}/2 \approx 118,7^1$ решение, ведущее себя в нуле как $x^{-\gamma}$, не является квадратично интегрируемым. Отсюда ясно, что регулярному решению в нуле соответствует формула из (3) со знаком "+".

Для получения граничных условий на бесконечности, оставив в правой части (1) только главные члены асимптотики при $x \rightarrow \infty$, найдем, что два линейно независимых решения полученного уравнения с постоянными коэффициентами имеют вид

$$C_{\pm}e^{\pm kx} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm\alpha\varepsilon/k \end{pmatrix}, \quad k = \sqrt{-\varepsilon(2 + \alpha^2\varepsilon)}. \quad (4)$$

При этом квадратичная интегрируемость решения означает, что $\varepsilon < 0$ и решение пропорционально e^{-kx} .

Получение граничного условия в нуле для (1) допускает более аккуратное обоснование, аналогичное представленному в [6, 13] для уравнения Шрёдингера, а именно: регулярное в нуле решение уравнения (1) дается соотношениями $f(x) = x^{\gamma}u(x)$, $g(x) = x^{\gamma}v(x)$, где $(u(x), v(x))^{\top}$ — решение уравнения типа Вольтерра

$$\begin{pmatrix} u(x) \\ v(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\alpha Z \\ \gamma + \varkappa \end{pmatrix} + \int_0^x K(s, x) \begin{pmatrix} u(s) \\ v(s) \end{pmatrix} ds, \quad (5)$$

$$K(s, x) = \frac{1}{2\alpha Z\gamma} \begin{pmatrix} -\alpha Z & \alpha Z \\ \gamma + \varkappa & \gamma - \varkappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (s/x)^{2\gamma} \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} \varkappa - \gamma & \alpha Z \\ \varkappa + \gamma & \alpha Z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -2\alpha^{-1} - \alpha(\varepsilon + W(s)) \\ \alpha(\varepsilon + W(s)) & 0 \end{pmatrix}$$

(вывод этого уравнения приведен в Приложении 1). Видно, что такое преобразование уменьшает степень сингулярности в нуле.

Решение (5) можно получить с помощью ряда Лиувилля—Неймана. Его равномерную сходимость легко обосновать стандартным способом при ограниченности ядра $K(s, x)$ на $[0, M] \times [0, M]$. При расчете использовалось несколько членов ряда Лиувилля—Неймана для получения приближенных значений $u(x)$, $v(x)$, умножение которых на x^{γ} давало $f(x)$, $g(x)$ для регулярного в нуле решения (1).

Если $x_{\text{я}} < \infty$, то граничные условия при $x = x_{\text{я}}$ будем считать заданными в виде

$$f(x_{\text{я}}) \cos p + g(x_{\text{я}}) \sin p = 0 \quad (6)$$

для некоторого p . Например, в таком виде можно записать часто используемое условие $f(x_{\text{я}}) = 0$ ($p = 0$) либо условие "MIT bag model"

$$f(x_{\text{я}}) = g(x_{\text{я}}) \Leftrightarrow p = -\frac{\pi}{4}, \quad (7)$$

предложенное для устранения проблем, связанных с парадоксом О. Клейна (см. [12, с. 208]).

Еще один распространенный способ постановки граничного условия вытекает из условия зануления тока электрона на границе сферической атомной ячейки. Однако для такого условия получаются (см. Приложение 2) два набора состояний: $f(x_{\text{я}}) = 0$ ($p = 0$) и $g(x_{\text{я}}) = 0$ ($p = \pi/2$), и состояния из разных наборов не являются ортогональными.

¹В данной работе рассматриваются только такие ядра: они охватывают подавляющую часть потребностей при моделировании астрофизической и лабораторной плазмы. Иногда такие ядра называют субкритическими. Для ядер с $Z \geq 118,7$ требуются дополнительные соображения по постановке граничных условий в нуле. В [17] фазовый метод применен для нахождения спектров водородоподобных атомов с надкритическими ($Z > 137$) ядрами.

Условием вида (6) легко аппроксимировать и регулярное поведение для случая задачи на $(0, \infty)$. Действительно, экспоненциально убывающее решение из (4) удовлетворяет соотношению

$$\frac{f(x)}{g(x)} = -\frac{k}{\alpha\varepsilon} \Rightarrow f(x) + \frac{k}{\alpha\varepsilon}g(x) = 0. \quad (8)$$

Выбирая конечное, достаточно большое \bar{x}_ε (например, большее $10k^{-1}$) и задавая граничное условие (8) при $x = \bar{x}_\varepsilon$, получаем решение задачи на полубесконечном интервале.

2. Переход к уравнениям для фазы и амплитуды

Для произвольной линейной системы обыкновенных дифференциальных уравнений вида

$$\begin{pmatrix} f' \\ g' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix}$$

и заданного числа q введем фазовую функцию φ такую, что $\text{ctg } \varphi = qf/g$. Она, как легко проверить, удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\varphi' = \frac{\sin(2\varphi)}{2}(d - a) + \frac{c}{q} \cos^2 \varphi - qb \sin^2 \varphi.$$

В дополнение к полученному уравнению запишем уравнение для амплитуды $A = (q^2 f^2 + g^2)^{1/2}$:

$$\begin{aligned} (\ln A)' &= \frac{q^2 f f' + g g'}{q^2 f^2 + g^2} = \frac{q^2(a f^2 + b f g) + c f g + d g^2}{q^2 f^2 + g^2} = \frac{a \text{ctg}^2 \varphi + b q \text{ctg } \varphi + c/q \text{ctg } \varphi + d}{\text{ctg}^2 \varphi + 1} = \\ &= a \cos^2 \varphi + b q \cos \varphi \sin \varphi + \frac{c}{q \sin \varphi \cos \varphi} + d \sin^2 \varphi = \frac{a + d}{2} + \frac{a - d}{2} \cos(2\varphi) + \frac{b q + c/q}{2} \sin(2\varphi). \end{aligned}$$

Применив полученные для φ и A выражения к уравнению Дирака (1) и взяв функцию φ с $q = \alpha Z$, получим²

$$\varphi'(x) = \frac{\varkappa}{x} \sin(2\varphi(x)) + Z^{-1}(\varepsilon + V(x)) \cos^2 \varphi(x) + [2Z + \alpha^2 Z(\varepsilon + V(x))] \sin^2 \varphi(x); \quad (9)$$

$$(\ln A(x))' = -\frac{\varkappa}{x} \cos(2\varphi(x)) - \frac{1}{2} [2Z + \alpha^2 Z^2(\varepsilon + V(x)) - Z^{-1}(\varepsilon + V(x))] \sin(2\varphi(x)). \quad (10)$$

Исходные большая и малая компоненты волновой функции выражаются через фазовую и амплитудную функции по формулам

$$f(x) = \frac{A(x)}{\alpha Z} \cos \varphi(x); \quad g(x) = A(x) \sin \varphi(x). \quad (11)$$

3. Граничные условия для фазовой функции

Регулярное решение уравнения Дирака (1) связано с решением уравнения Вольтерра (5), поэтому

$$\text{ctg } \varphi(x, \varepsilon) = \frac{\alpha Z f(x)}{g(x)} = \frac{\alpha Z u(x)}{v(x)} \rightarrow \gamma - \varkappa \text{ при } x \rightarrow 0.$$

Таким образом, в качестве граничного условия в нуле для фазового уравнения можно взять

$$\varphi(0, \varepsilon) = \text{arccctg}(\gamma - \varkappa).$$

²Функции φ и A также зависят от параметра ε . Всюду, где это не существенно, ε опускается.

Для начала интегрирования нужно выйти из особой точки $x = 0$, для чего можно найти $u(x_1), v(x_1)$ из (5) для некоторого $x_1 > 0$, и взять $\varphi(x_1, \varepsilon) = \operatorname{arctg} \frac{\alpha Z u(x_1)}{v(x_1)}$.

Граничное условие справа имеет вид (7). Оно преобразуется в выражение

$$\operatorname{ctg} \varphi(x_{\text{я}}) = -\alpha Z \operatorname{tg} p, \text{ или } \varphi(x_{\text{я}}) = \operatorname{arcc} \operatorname{tg}(-\alpha Z \operatorname{tg} p) + \pi m, \quad m \in \mathbb{Z}.$$

Важной особенностью перехода от исходной задачи к фазовому уравнению является возможность связать граничное условие справа с радиальным квантовым числом состояния n_r (числом нулей большой компоненты волновой функции внутри интервала $(0, x_{\text{я}})$), отсутствующая напрямую для исходной задачи. Чтобы это показать, заметим, что каждый нуль f соответствует значению $\varphi = \pi/2 + \pi k$, $k \in \mathbb{Z}$. В таких точках $\varphi'(x) = 2Z + \alpha^2 Z(\varepsilon + V(x)) > 0$ (рассматривается только электронная часть спектра), т. е. каждое значение $\pi/2 + \pi m$ функция φ принимает не более одного раза. Из непрерывности функции φ вытекает, что n_r равно числу точек вида $\pi/2 + \pi m$, $m \in \mathbb{Z}$, в интервале $(\varphi(0), \varphi(x_{\text{я}}))$, или

$$n_r = \left\lfloor \frac{\operatorname{arcc} \operatorname{tg}(-\alpha Z \operatorname{tg} p)}{\pi} - \frac{1}{2} + m \right\rfloor - \left\lfloor \frac{\operatorname{arcc} \operatorname{tg}(\gamma - \varepsilon)}{\pi} - \frac{1}{2} \right\rfloor + 1,$$

где $\lceil a \rceil = \min\{k \geq a, k \in \mathbb{Z}\}$, $\lfloor b \rfloor = \max\{k \leq b, k \in \mathbb{Z}\}$. Поскольку

$$\gamma - \varepsilon = \sqrt{\varepsilon^2 - \alpha^2 Z^2} - \varepsilon \in \begin{cases} (0, 2|\varepsilon|), & \text{если } \varepsilon < 0; \\ (-|\varepsilon|, 0), & \text{если } \varepsilon > 0, \end{cases}$$

то

$$\operatorname{arcc} \operatorname{tg}(\gamma - \varepsilon) \in \begin{cases} (0, \pi/2), & \text{если } \varepsilon < 0; \\ (\pi/2, \pi), & \text{если } \varepsilon > 0. \end{cases}$$

Значит, $\left\lfloor \frac{\operatorname{arcc} \operatorname{tg}(\gamma - \varepsilon)}{\pi} - \frac{1}{2} \right\rfloor = \theta(\varepsilon)$, где θ — ступенька Хевисайда:

$$\theta(y) = \begin{cases} 1, & \text{если } y > 0; \\ 0, & \text{если } y < 0. \end{cases}$$

Итак,

$$n_r = \left\lfloor \frac{\operatorname{arcc} \operatorname{tg}(-\alpha Z \operatorname{tg} p)}{\pi} - \frac{1}{2} \right\rfloor + m - \theta(\varepsilon) + 1. \quad (12)$$

Для граничного условия (7) с учетом того, что $0 < \alpha Z < 1$ (для параметров, представляющих интерес), для первого слагаемого (12) получим

$$\operatorname{arcc} \operatorname{tg}(\alpha Z) \in (\pi/4, \pi/2) \Rightarrow \frac{\operatorname{arcc} \operatorname{tg}(\alpha Z)}{\pi} - \frac{1}{2} \in (-1/4, 0) \Rightarrow \left\lfloor \frac{\operatorname{arcc} \operatorname{tg}(\alpha Z)}{\pi} - \frac{1}{2} \right\rfloor = -1.$$

Таким образом, при $p = -\pi/4$ условие (12) запишется как $n_r = m - \theta(\varepsilon)$, откуда найдем

$$\varphi(x_{\text{я}}) = \operatorname{arcc} \operatorname{tg}(\alpha Z) + \pi(n_r + \theta(\varepsilon)). \quad (13)$$

Интересно отметить, что для задачи на $(0, \infty)$ полученное граничное значение фазовой функции будет соответствовать выбору p с $\operatorname{tg} p = k/(\alpha\varepsilon) < 0$. Действительно, при таком значении p

$$\left\lfloor \frac{\operatorname{arcc} \operatorname{tg}(-\alpha Z \operatorname{tg} p)}{\pi} - \frac{1}{2} \right\rfloor = \left\lfloor \frac{\operatorname{arcc} \operatorname{tg}(-Zk/\varepsilon)}{\pi} - \frac{1}{2} \right\rfloor = -1,$$

откуда получим аналогичное предыдущему случаю условие $n_r = m - \theta(\varkappa)$ и аналогичное (13) выражение

$$\varphi(+\infty) = \operatorname{arccctg} \left(\frac{-Zk}{\varepsilon} \right) + \pi (n_r + \theta(\varkappa)).$$

В ряде учебников (см., например, [12], [18]) через n_r обозначается величина, которая в принятых здесь обозначениях равна $n_r + \theta(\varkappa)$ и при $\varkappa > 0$ не равна числу нулей большой компоненты дираковской водородоподобной орбитали.

4. Теорема сравнения и поиск собственных значений

Второе важное преимущество³ перехода от уравнения Дирака (1) к фазовому уравнению (9) дается следующим результатом для фазовой функции:

Теорема. Пусть $\Phi(x; x_0, \xi, \varepsilon)$ — решение $\varphi(x)$ задачи Коши для фазового уравнения (9) (\varkappa считаем фиксированным) с начальным условием $\varphi(x_0) = \xi$. Тогда при $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ и $x \geq x_0 > 0$ выполняется неравенство

$$\Phi(x; x_0, \varphi_2, \varepsilon_2) - \Phi(x; x_0, \varphi_1, \varepsilon_1) \geq \varphi_2 - \varphi_1.$$

Доказательство (в целом аналогичное приведенному в [19, §25, п. 3] для уравнения Шрёдингера) дано в Приложении 3. Отметим, что теорема родственна классической осцилляционной теореме Штурма.

Следствие. Для $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ и $x_0 > 0$

$$\Phi(x_0; 0, \operatorname{arccctg}(\gamma - \varkappa), \varepsilon_2) - \Phi(x_0; 0, \operatorname{arccctg}(\gamma - \varkappa), \varepsilon_1) \geq 0.$$

Поскольку $\Phi(x_0; x, \Phi(x; x_0, \varphi_i, \varepsilon_i), \varepsilon_i) = \varphi_i$ ($i = 1, 2$), из теоремы вытекает, что при $0 < x \leq x_0$ и $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$

$$\Phi(x; x_0, \varphi_2, \varepsilon_2) - \Phi(x; x_0, \varphi_1, \varepsilon_1) \leq \varphi_2 - \varphi_1.$$

Далее, подставив $\varphi_i = \Phi(x_0; 0, \operatorname{arccctg}(\gamma - \varkappa), \varepsilon_i)$, $i = 1, 2$, и перейдя к пределу при $x \rightarrow 0$, с использованием непрерывности Φ получим, что

$$0 = \operatorname{arccctg}(\gamma - \varkappa) - \operatorname{arccctg}(\gamma - \varkappa) \leq \Phi(x_0; 0, \operatorname{arccctg}(\gamma - \varkappa), \varepsilon_2) - \Phi(x_0; 0, \operatorname{arccctg}(\gamma - \varkappa), \varepsilon_1)$$

для $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ и $x_0 > 0$.

Переформулируем задачу нахождения собственных значений для уравнения (1): будем искать такие ε , для которых существует решение (9), удовлетворяющее выбранным граничным условиям.

Пусть $0 < x_1 < x^* < x_{\varkappa}$. Полученное следствие эквивалентно тому, что

$$\varphi_1(\varepsilon) = \Phi(x_1; 0, \operatorname{arccctg}(\gamma - \varkappa), \varepsilon) \nearrow \text{ по } \varepsilon,$$

откуда по теореме найдем, что $\Phi(x^*; x_1, \varphi_1(\varepsilon), \varepsilon) \nearrow$ по ε . Также из теоремы вытекает, что для заданного $\varphi_{\varkappa} = \varphi_{\varkappa}(n_r, \varkappa)$ функция $\Phi(x^*; x_{\varkappa}, \varphi_{\varkappa}, \varepsilon) \searrow$ по ε , и, следовательно,

$$Q(\varepsilon) = \Phi(x^*; x_1, \varphi_1, \varepsilon) - \Phi(x^*; x_{\varkappa}, \varphi_{\varkappa}, \varepsilon) \nearrow \text{ по } \varepsilon.$$

Численно решая уравнение $Q(\varepsilon) = 0$ (например, методом дихотомии), находим искомое ε .

³Первое преимущество — "прозрачная" постановка граничных условий в зависимости от квантовых чисел (см. разд. 3).

5. Численное интегрирование методами Рунге—Кутты и Розенброка

Здесь и далее будем обозначать через $\widehat{\Phi}(x; x_0, \varphi_0, \varepsilon)$ численное решение задачи Коши для уравнения (9) с начальным условием $\varphi(x_0) = \varphi_0$, а $\widehat{\Phi}_1(x_0 + h; x_0, \varphi_0, \varepsilon)$ — численное решение за один шаг. При нахождении собственных значений численное интегрирование уравнения (9) проводилось двумя способами: стандартным методом Рунге—Кутты четвертого порядка и на основе схемы Розенброка для (1).

Схема Рунге—Кутты для уравнения $\varphi' = F(x, \varphi)$ дает формулу решения на одном шаге

$$\begin{aligned}\widehat{\Phi}_1(x_0 + h; x_0, \varphi_0, \varepsilon) &= \varphi_0 + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \\ k_1 &= hF(x_0, \varphi_0), \quad k_2 = hF\left(x_0 + \frac{h}{2}, \varphi_0 + \frac{k_1}{2}\right), \\ k_3 &= hF\left(x_0 + \frac{h}{2}, \varphi_0 + \frac{k_2}{2}\right), \quad k_4 = hF(x_0 + h, \varphi_0 + k_3).\end{aligned}$$

Выпишем неявную схему Розенброка [20] для исходного уравнения (1), записанного в виде

$$\begin{pmatrix} f'(x) \\ g'(x) \end{pmatrix} = D(x) \begin{pmatrix} f(x) \\ g(x) \end{pmatrix}.$$

Численное решение за один шаг определяется по формуле

$$\begin{pmatrix} \widehat{f}(x_0 + h; x_0, f_0, g_0) \\ \widehat{g}(x_0 + h; x_0, f_0, g_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_0 \\ g_0 \end{pmatrix} + hB(x_0, h) \begin{pmatrix} f_0 \\ g_0 \end{pmatrix},$$

где

$$B(x_0, h) = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} = (E - ahD(x_0))^{-1}D(x_0 + ah) \left[E + ah(E - ahD(x_0))^{-1}D(x_0) \right];$$

E — единичная матрица; $a = 1 - 2^{-1/2}$. Отсюда, пользуясь тем, что

$$\operatorname{ctg} t - \operatorname{ctg} w = -\frac{\operatorname{tg}(t - w)}{\sin^2 w + \sin w \cos w \operatorname{tg}(t - w)},$$

и предположением о малости $\widehat{\Phi}_1(x_0 + h; x_0, \varphi_0, \varepsilon) - \varphi_0$, можно получить схему шага для фазовой функции:

$$\begin{aligned}\widehat{\Phi}_1(x_0 + h; x_0, \varphi_0, \varepsilon) &= \\ &= \varphi_0 + \operatorname{arctg} \frac{h \left[\frac{b_{21}}{\alpha Z} \cos^2 \varphi_0 - \alpha Z b_{12} \sin^2 \varphi_0 + (b_{22} - b_{11}) \cos \varphi_0 \sin \varphi_0 \right]}{1 + h \left[\left(\frac{b_{21}}{\alpha Z} + \alpha Z b_{12} \right) \cos \varphi_0 \sin \varphi_0 + b_{22} \sin^2 \varphi_0 + b_{11} \cos^2 \varphi_0 \right]}.\end{aligned}\quad (14)$$

Данная схема будет обладать вторым порядком точности.

6. Автоматический выбор шага

Вид правой части (9) позволяет предположить, что производная фазовой функции в процессе решения может изменяться на несколько порядков. Действительно, тестовые расчеты показали, что типичное решение фазового уравнения имеет почти ступенчатый характер. В связи с этим целесообразно при решении изменять шаг интегрирования, контролируя погрешность на шаге, для чего используется достаточно стандартный метод (см., например, [21, гл. 8, §3]). Опишем детали его применения.

Погрешность численного интегрирования за один шаг h имеет вид

$$\widehat{\Phi}_1(x_0 + h; x_0, \varphi_0, \varepsilon) - \Phi(x_0 + h; x_0, \varphi_0, \varepsilon) = Ch^{s+1}, \quad (15)$$

где $C = C(x_0, h)$; $s = 4$ для схемы Рунге–Кутты, $s = 2$ для схемы (14). Погрешность за два шага $h/2$ будет равна

$$\widehat{\Phi}_1(x_0 + h; x_0 + h/2, \widehat{\Phi}_1(x_0 + h/2; x_0, \varphi_0, \varepsilon), \varepsilon) - \Phi(x_0 + h; x_0, \varphi_0, \varepsilon) \sim 2C(h/2)^{s+1} + o(h^{s+1}); \quad (16)$$

здесь C — та же, что в погрешности за один шаг. Подстановкой выражения для $\widehat{\Phi}_1(x_0 + h; x_0, \varphi_0, \varepsilon)$ из (16) в (15) получаем, что погрешность интегрирования за один шаг можно приближенно выразить как

$$Ch^{s+1} \approx \Delta = \frac{\widehat{\Phi}_1(x_0 + h; x_0, \varphi_0, \varepsilon) - \widehat{\Phi}_1(x_0 + h; x_0 + h/2, \widehat{\Phi}_1(x_0 + h/2; x_0, \varphi_0, \varepsilon), \varepsilon)}{1 - 2^{-s}}.$$

Для решения (9) с автоматическим выбором шага задается малое значение δ_0 (в данном случае взято $\delta_0 = 10^{-3}$), $\delta_1 = \delta_0/2^{s+1}$. Если полученное значение погрешности за один шаг

$$|\Delta| > \delta_0 \max(|\varphi_0|, \pi),$$

то шаг слишком велик и уменьшается вдвое до тех пор, пока это неравенство выполняется. Если

$$|\Delta| < \delta_1 \max(|\varphi_0|, \pi),$$

то шаг вдвое увеличивается. Если

$$\delta_1 \max(|\varphi_0|, \pi) \leq |\Delta| \leq \delta_0 \max(|\varphi_0|, \pi),$$

то шаг не меняется.

7. Нахождение волновых функций

Если $x_{\text{я}} \sqrt{-\varepsilon(2 + \alpha^2 \varepsilon)} \gg 1$, то при решении уравнения (9) с $\varepsilon < 0$ интегрированием вперед значение фазовой функции будет в основном лежать вблизи устойчивых особых точек уравнения

$$\varphi' = Z^{-1} \varepsilon \cos^2 \varphi + (2Z + \alpha^2 Z \varepsilon) \sin^2 \varphi \quad (17)$$

("асимптотика" уравнения (9)), т. е. вблизи точек

$$\varphi^* = -\frac{1}{2} \arccos \frac{2Z^2 + \alpha^2 Z^2 \varepsilon + \varepsilon}{2Z^2 + \alpha^2 Z^2 \varepsilon - \varepsilon} + \pi k, \quad k \in \mathbb{Z}.$$

Эти значения соответствуют экспоненциально растущим (пропорциональным e^{kx}) решениям (4) уравнения Дирака на бесконечности; на тригонометрическом круге (рис. 1) этим значениям соответствуют точки φ^* , $\varphi^* + \pi$. Значения $-\varphi^* + \pi k$, изображенные на рис. 1 точками $-\varphi^*$, $-\varphi^* + \pi$, соответствуют неустойчивым особым точкам уравнения (17). Такое расположение особых точек может повлечь невозможность удовлетворить граничному условию справа при решении уравнения (9) интегрированием вперед. В связи с этим для получения волновых функций, удовлетворяющих нужному граничному условию при $x = x_{\text{я}}$, использовалось два способа. Первый — решение уравнения (9) для фазы от правой границы назад и от левой границы вперед со сшивкой в промежуточной точке. Второй способ — решение уравнения Дирака (1) вариационным методом с использованием функций Штурма (энергии считаются уже найденными).

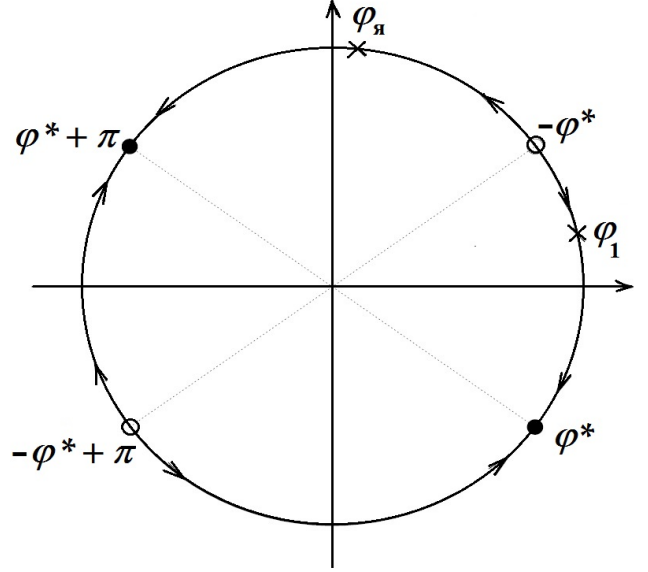


Рис. 1. Схематичное расположение особых точек уравнения (17)

Сшивка решений вперед и назад. Сначала определяем ε методом дихотомии (см. разд. 4.), полагая $x^* = x_{\text{я}}/2$. Затем, если $n_r = 0$ или $n_r = 1$, в качестве точки сшивки берем $x^* = \min \{x_{\text{я}}/2, 2(n_r + |\varkappa|)^2/Z\}$ (второе число — классический радиус орбиты в водородоподобном приближении). Если $n_r > 1$, то в качестве точки сшивки x^* берем второй справа локальный минимум $\frac{d\Phi}{dx}(x; x_1, \varphi_1, \varepsilon)$ при $x \in [0, x_{\text{я}}]$. Искомую фазовую функцию находим как

$$\hat{\varphi}(x) = \begin{cases} \hat{\Phi}(x; x_1, \varphi_1, \varepsilon) & \text{при } x \leq x^*; \\ \hat{\Phi}(x; x_{\text{я}}, \varphi_{\text{я}}, \varepsilon) & \text{при } x > x^*. \end{cases}$$

Также был реализован другой способ. Предположим, что методом дихотомии найден отрезок $[\varepsilon_1, \varepsilon_2]$ такой, что $\Phi(x_{\text{я}}; x_1, \varphi_1, \varepsilon_1) \leq \varphi_{\text{я}} < \Phi(x_{\text{я}}; x_1, \varphi_1, \varepsilon_2)$. По найденным значениям можно построить $\Phi(x; x_1, \varphi_1, \varepsilon_i)$ и $\Phi(x; x_{\text{я}}, \varphi_{\text{я}}, \varepsilon_i)$, $i = 1, 2$, $x \in [x_1, x_{\text{я}}]$. Численно интегрируя уравнение (9) с соответствующими начальными условиями (для начального условия в $x_{\text{я}}$ интегрируем назад), находим сеточные приближения для этих функций и точку сшивки x^* такую, что при $x < x^*$

$$\hat{\Phi}(x; x_1, \varphi_1, \varepsilon_2) \leq \hat{\Phi}(x; x_{\text{я}}, \varphi_{\text{я}}, \varepsilon_1),$$

а при $x > x^*$

$$\hat{\Phi}(x; x_1, \varphi_1, \varepsilon_2) > \hat{\Phi}(x; x_{\text{я}}, \varphi_{\text{я}}, \varepsilon_1).$$

Существование такой точки вытекает из теоремы (см. разд. 4). Далее находим искомую фазовую функцию как

$$\hat{\varphi}(x) = \begin{cases} \hat{\Phi}(x; x_1, \varphi_1, \varepsilon_2) & \text{при } x \leq x^*; \\ \hat{\Phi}(x; x_{\text{я}}, \varphi_{\text{я}}, \varepsilon_1) & \text{при } x > x^*. \end{cases}$$

Определив значение фазовой функции $\hat{\varphi}$, найдем амплитуду. Для этого перепишем (10) в виде

$$\begin{aligned} \ln \hat{A}(x) = & \ln \sqrt{(\gamma - \varkappa)^2 + 1} + 2\gamma \ln x_1 + \\ & + \int_{x_1}^x \left\{ -\frac{\varkappa}{y} \cos(2\hat{\varphi}(y)) - \frac{1}{2} [2Z + \alpha^2 Z^2(\varepsilon + V(y)) - Z^{-1}(\varepsilon + V(y))] \sin(2\hat{\varphi}(y)) \right\} dy \end{aligned}$$

(интеграл берем методом трапеций, значение при $x = x_1$ выбрано в соответствии с асимптотикой (3)). После нахождения $\hat{\varphi}$, \hat{A} находим компоненты волновой функции по формулам (11) и нормируем их.

Вариационный метод с использованием функций Штурма. Для нахождения собственных функций, соответствующих собственным значениям $\varepsilon < 0$, можно также воспользоваться вариационным методом. Перейдем в постановке задачи от $(0, x_\alpha)$ к $(0, \infty)$ (при этом, конечно, задача несколько изменяется).

Для определения волновых функций используем разложение по ортонормированному базису, состоящему из функций Штурма [22]

$$\Psi_n^\gamma(u) = \frac{\sqrt{\Gamma(n+1)}}{\sqrt{\Gamma(n+2\gamma+1)}} u^\gamma L_n^{2\gamma}(u) e^{-u/2},$$

где $u \in [0, \infty)$; $\Gamma(\cdot)$ — гамма-функция; $L_n^{2\gamma}(u)$ — полиномы Лагерра. В системе уравнений (1) сделаем замену переменных $x = u/(2k)$ и $\bar{f}(u) = f(u/(2k))$, $\bar{g}(u) = g(u/(2k))$, где k — то же, что в (4). Будем искать решения в виде

$$\bar{f}(u) = \sum_{n=0}^N a_n \Psi_n^\gamma(y); \quad \bar{g}(u) = \sum_{n=0}^N b_n \Psi_n^\gamma(y). \quad (18)$$

Для определения неизвестных коэффициентов разложений применим проекционный метод Ритца—Галёркина [23]. Потребуем ортогональности невязок уравнений для \bar{f} и \bar{g} базисным функциям Ψ_m^γ , $m = 0, \dots, N$. Получим систему вида

$$(A + \varepsilon G)\vec{X} = 0, \quad \vec{X} = (a_0, \dots, a_N, b_0, \dots, b_N)^\top \in \mathbb{R}^{2N+2};$$

A, G — матрицы $(2N+2) \times (2N+2)$ с элементами, которые выражаются через интегралы от функций Штурма, их производных и потенциала. Вообще говоря, это нелинейная обобщенная задача на собственные значения [24, 25] (так как элементы матриц зависят от $k = k(\varepsilon)$, ε — искомые энергии). В качестве приближения к собственной энергии данной задачи возьмем значения энергии ε , полученные фазовым методом (см. разд. 4). Собственный вектор, соответствующий ближайшему к ε собственному значению, можно найти методом обратных итераций [24, 25]. А именно, выбирая произвольно $\vec{X}^0 \in \mathbb{R}^{2N+2}$, $\vec{X}^0 \neq 0$ (например, $\vec{X}^0 = (1, 0, \dots, 0)^\top$), определяем

$$(A + \varepsilon G)\vec{X}^{n+1} = \frac{G\vec{X}^n}{\|\vec{X}^n\|}.$$

Итерации продолжаются, пока выполняется условие

$$\left\| \frac{\vec{X}^{n+1}}{\|\vec{X}^{n+1}\|} - \frac{\vec{X}^n}{\|\vec{X}^n\|} \right\| > \delta$$

(в расчетах $\delta = 10^{-5}$). Полученное значение \vec{X} определяет коэффициенты разложений (18) искомых собственных функций, соответствующих заданному собственному значению. Точность приближения зависит от выбранного числа базисных функций N .

8. Результаты расчетов

Приведем результаты расчетов для $Z = 13$ (алюминий), $x_\alpha = 3a_0$ и $x_\beta = 30a_0$ (a_0 — борковский радиус, который примерно соответствует нормальной плотности). В качестве потенциалов были рассмотрены потенциал типа кулоновского

$$V(x) = \frac{Z}{x} - \frac{Z}{x_\alpha} \quad (19)$$

в ограниченной ячейке и два потенциала, построенных по электронной плотности (в соответствии с Приложением 4):

$$\rho(x) = \frac{3Z}{4\pi x_{\text{я}}^3}; \quad (20)$$

$$\rho(x) = \frac{5Z}{16\pi x_{\text{я}}^{5/2} x^{1/2}} + \frac{3Z}{8\pi x_{\text{я}}^3}. \quad (21)$$

Для электронной плотности (21) были также проведены вычисления с учетом обменного потенциала (см. Приложение 4). При $x = x_{\text{я}}$ использовалось граничное условие (13), соответствующее условию (7) для исходного уравнения Дирака (1).

В таблице приведены значения энергий некоторых состояний для рассмотренных потенциалов, а также соответствующие энергии в водородоподобном приближении (см., например, [12]).

На рис. 2 (см. также цветную вкладку) приведены f и g для состояний $1s_{1/2}$ ($n_r = 0$; $\varkappa = -1$) и $11h_{9/2}$ ($n_r = 5$; $\varkappa = 5$), полученные при указанных способах задания потенциалов для $x_{\text{я}} = 3a_0$ и $x_{\text{я}} = 30a_0$, а также соответствующие водородоподобные волновые функции (см., например, [12]). Для состояния $11h_{9/2}$ при $x_{\text{я}} = 3a_0$ отличие волновых функций от кулоновских достаточно велико, что иллюстрирует влияние ограниченности ячейки (и различия в граничных условиях). Отличие волновых функций для потенциала (19) и электронных плотностей (20), (21) между собой оказывается незначительным. При этом различие энергий довольно заметно: для нижних состояний — от нескольких единиц до нескольких десятков электрон-вольт. Интересно отметить, что энергия состояния $11h_{9/2}$ для всех потенциалов при $x_{\text{я}} = 3a_0$ оказывается положительной. Для $x_{\text{я}} = 30a_0$ волновые функции хорошо согласуются с кулоновскими.

Собственные функции, полученные сшивкой решений вперед и назад и вариационным методом, хорошо согласуются между собой. На рис. 3 (см. также цветную вкладку) приведены большие компоненты f волновой функции, полученные этими способами, для состояния $11h_{9/2}$ для потенциала с $\rho(x)$ из (20) и $x_{\text{я}} = 30a_0$, а также водородоподобная f . Для остальных рассмотренных состояний различие еще меньше.

Результаты расчетов по схеме Рунге—Кутты и по схеме (14) оказываются очень близкими. Расчет по схеме Рунге—Кутты в рассмотренных случаях оказывается приблизительно в два раза более затратным (шагов делается меньше, но объем вычислений на шаге — больше).

Зная собственные значения, можно построить спектральную функцию (число состояний с энергиями, не превышающими аргумента)

$$N_{\varepsilon} = \sum_{\varkappa, n_r: \varepsilon_{n_r, \varkappa} \leq \varepsilon} (2|\varkappa|).$$

Энергии (в эВ) некоторых состояний для модельных потенциалов

Состояние	n_r	\varkappa	Водородоподобная	Способ задания потенциала							
				(19)		$\rho(x)$ из (20)		$\rho(x)$ из (21)		$\rho(x)$ из (21) с обменом	
				$3a_0$	$30a_0$	$3a_0$	$30a_0$	$3a_0$	$30a_0$	$3a_0$	$30a_0$
$1s_{1/2}$	0	-1	-2304,44	-2195,00	-2303,84	-2127,69	-2286,76	-2118,14	-2285,77	-2124,02	-2287,42
$2s_{1/2}$	1	-1	-576,44	-467,44	-576,29	-401,19	-558,59	-393,08	-557,71	-395,79	-561,60
$2p_{1/2}$	0	1	-576,44	-467,45	-576,30	-400,73	-558,75	-392,26	-557,78	-395,26	-564,34
$2p_{3/2}$	0	-2	-575,13	-466,14	-574,98	-399,43	-557,45	-390,97	-556,47	-393,99	-557,35
$3s_{1/2}$	2	-1	-256,05	-143,71	-255,98	-87,38	-238,30	-82,11	-237,32	-83,49	-239,26
$3p_{1/2}$	1	1	-256,05	-144,83	-255,98	-86,32	-238,35	-80,69	-237,39	-82,19	-239,86
$3p_{3/2}$	1	-2	-255,66	-147,15	-255,60	-85,95	-237,96	-80,34	-236,99	-81,84	-237,63
$3d_{3/2}$	0	2	-255,66	-146,52	-255,60	-83,80	-237,98	-77,42	-237,01	-79,10	-238,13
$3d_{5/2}$	0	-3	-255,54	-146,63	-255,47	-83,68	-237,85	-77,31	-236,89	-78,98	-237,53
$11h_{9/2}$	5	5	-19,00	863,71	-18,98	908,28	-2,60	911,61	-2,21	911,00	-2,32

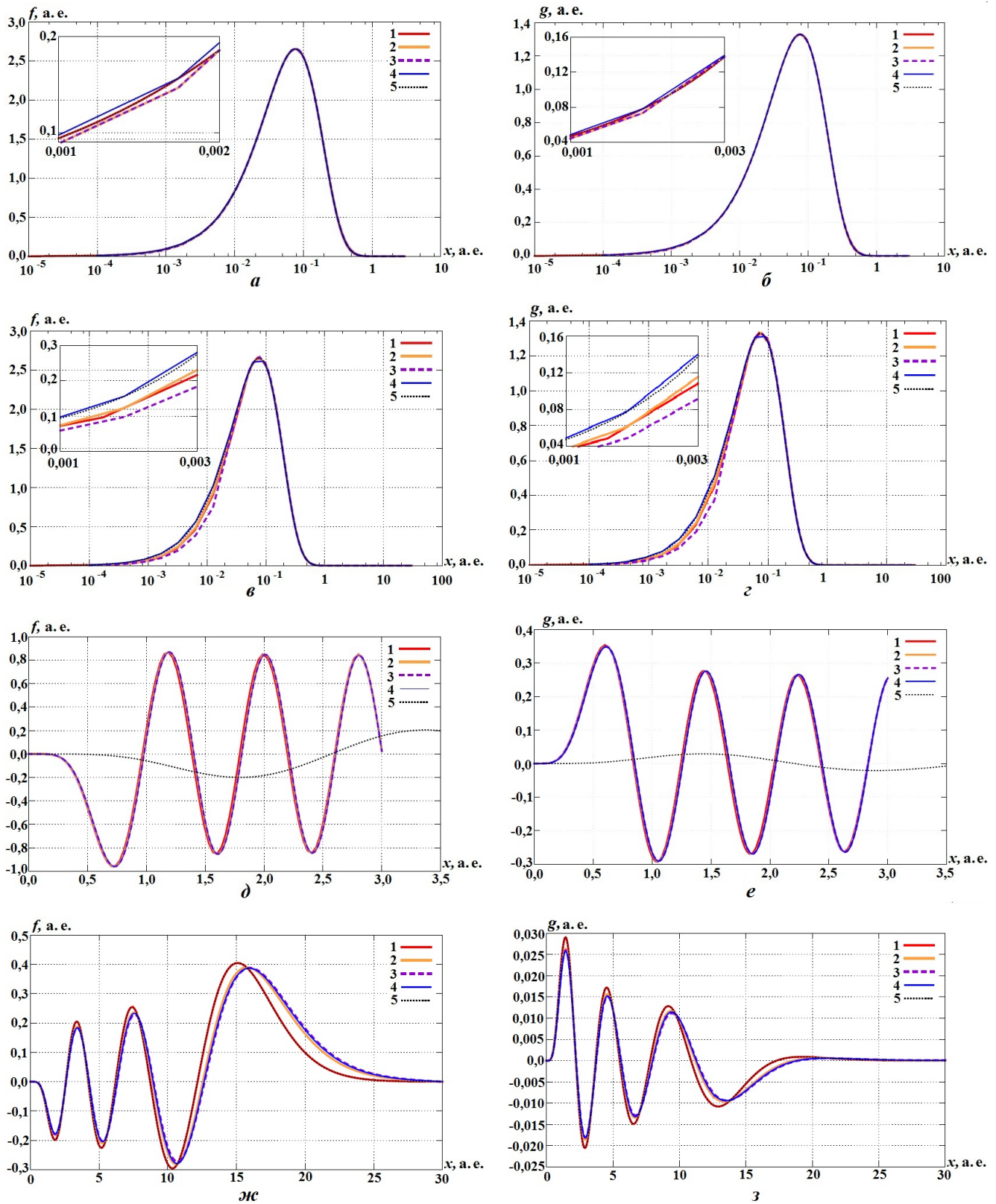


Рис. 2. Волновые функции для разных потенциалов: $a - f_{1s_{1/2}}(x_{я} = 3a_0)$; $б - (\alpha Z)^{-1}g_{1s_{1/2}}(x_{я} = 3a_0)$; $в - f_{1s_{1/2}}(x_{я} = 30a_0)$; $г - (\alpha Z)^{-1}g_{1s_{1/2}}(x_{я} = 30a_0)$; $д - f_{11h_{9/2}}(x_{я} = 3a_0)$; $е - (\alpha Z)^{-1}g_{11h_{9/2}}(x_{я} = 3a_0)$; $ж - f_{11h_{9/2}}(x_{я} = 30a_0)$; $з - (\alpha Z)^{-1}g_{11h_{9/2}}(x_{я} = 30a_0)$; 1 - потенциал (19); 2 - ρ из (20); 3 - ρ из (21); 4 - ρ из (21) с обменом; 5 - водородоподобные

На рис. 4 (см. также цветную вкладку) изображены спектральные функции для рассмотренных потенциалов и их сравнение с кулоновской спектральной функцией для $x_{\text{я}} = 3a_0$ и $x_{\text{я}} = 30a_0$. Из рисунка виден масштаб влияния потенциала на спектр.

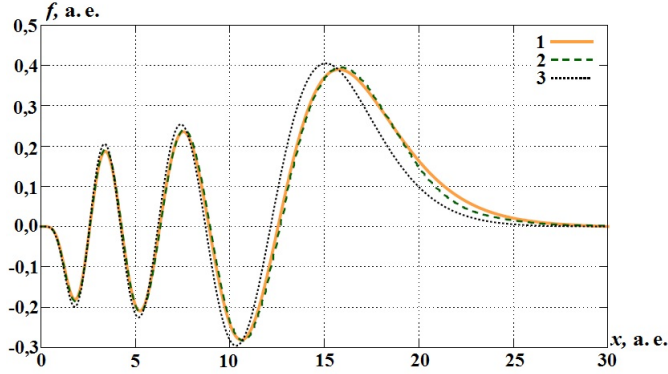


Рис. 3. Большие компоненты f волновых функций состояния $11h_{9/2}$ для $x_{\text{я}} = 30a_0$ и потенциала с $\rho(x)$ из (20): 1 — метод шивки; 2 — вариационный метод; 3 — водородоподобная f

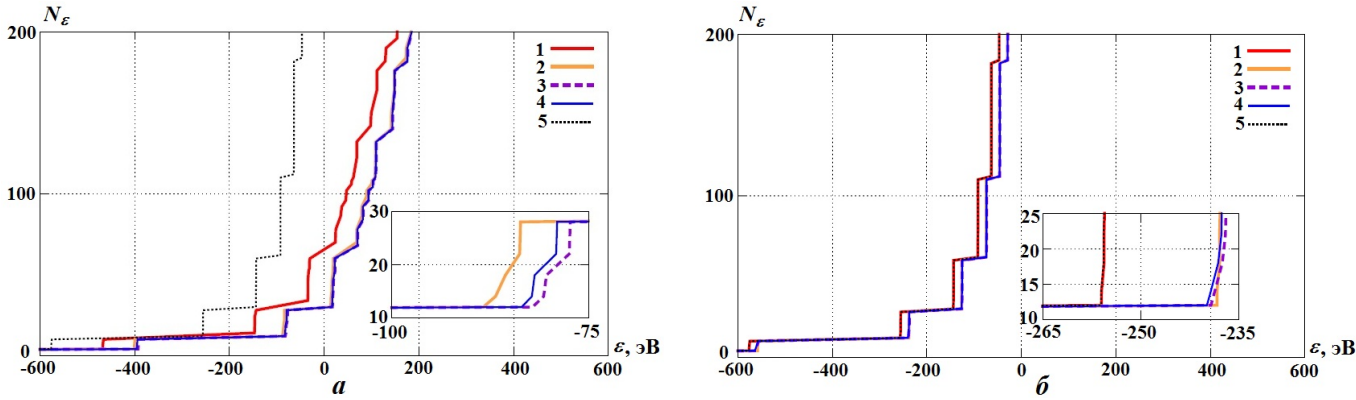


Рис. 4. Спектральные функции для $x_{\text{я}} = 3a_0$ (а) и $x_{\text{я}} = 30a_0$ (б) и потенциалов: 1 — (19); 2 — (20); 3 — (21); 4 — (21) с обменом; 5 — водородоподобная N_{ϵ}

9. Выводы

Таким образом, разработан новый вариант фазового метода решения задачи на собственные значения для радиального уравнения Дирака. При этом:

- вывод регулярного решения из особой точки осуществлен на основе уравнения Вольтерра;
- доказана теорема сравнения для фазовой функции, на основе которой построен алгоритм поиска собственных значений;
- получена связь между квантовыми числами состояния и условиями на правой границе интервала;
- развиты способы преодоления проблемы экспоненциального роста решений, соответствующих энергиям, меньшим энергии покоя электрона.

Авторы благодарны Ю. В. Корякиной за ценные замечания, М. В. Горбатенко, Б. П. Косякову, В. П. Незнамову и Е. Ю. Попову за обсуждения, в ходе которых были поставлены вопросы, нашедшие отражение в данной работе.

**Приложение 1. Уравнение Вольтерра
для регулярного в нуле решения уравнения Дирака**

Введем обозначения

$$A_0(x) = \frac{1}{x} \begin{pmatrix} -\varkappa & -\alpha Z \\ \alpha Z & \varkappa \end{pmatrix}; \quad A_1(x) = \begin{pmatrix} 0 & -2\alpha^{-1} - \alpha(\varepsilon + W(x)) \\ \alpha(\varepsilon + W(x)) & 0 \end{pmatrix},$$

$$\text{т. е.} \quad \begin{pmatrix} -\varkappa/x & -2\alpha^{-1} - \alpha(\varepsilon + V(x)) \\ \alpha(\varepsilon + V(x)) & \varkappa/x \end{pmatrix} = A_0(x) + A_1(x),$$

$$\text{и} \quad B(x) = \begin{pmatrix} -\alpha Z & \alpha Z \\ \gamma + \varkappa & \gamma - \varkappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^\gamma & 0 \\ 0 & x^{-\gamma} \end{pmatrix}.$$

Легко проверить, что

$$\det B(x) = -2\alpha Z \gamma; \quad \frac{d}{dx} B(x) = A_0(x) B(x);$$

$$B^{-1}(x) = \frac{1}{2\alpha Z \gamma} \begin{pmatrix} x^{-\gamma} & 0 \\ 0 & x^\gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varkappa - \gamma & \alpha Z \\ \varkappa + \gamma & \alpha Z \end{pmatrix}.$$

Рассмотрим представление решения (1) в виде

$$\begin{pmatrix} f(x) \\ g(x) \end{pmatrix} = B(x) \begin{pmatrix} f_1(x) \\ g_1(x) \end{pmatrix}.$$

Подставляя правую часть в уравнение (1), несложно получить, что

$$\begin{pmatrix} f(x) \\ g(x) \end{pmatrix} = B(x) \begin{pmatrix} f_1(x_0) \\ g_1(x_0) \end{pmatrix} + \int_{x_0}^x B(x) B^{-1}(s) A_1(s) \begin{pmatrix} f(s) \\ g(s) \end{pmatrix} ds.$$

Перейдя к новым неизвестным функциям $u(x) = x^{-\gamma} f(x)$, $v(x) = x^{-\gamma} g(x)$, найдем для них уравнение

$$\begin{pmatrix} u(x) \\ v(x) \end{pmatrix} = x^{-\gamma} B(x) \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} + \int_{x_0}^x K(s, x) \begin{pmatrix} u(s) \\ v(s) \end{pmatrix} ds, \quad K(s, x) = \frac{s^\gamma}{x^\gamma} B(x) B^{-1}(s) A_1(s).$$

Ядро интегрального оператора $K(s, x)$ — ограниченная матричная функция в $L^1[0, M] \times [0, M]$ (M — из (2)). Примем без доказательства, что квадратичная интегрируемость решения уравнения (1) влечет ограниченность функций u, v вблизи нуля⁴. Отсюда, в свою очередь, получаем, что можно выбрать $x_0 = 0$ и $d = 0$, т. е. регулярное решение (1) определяется по u, v , удовлетворяющим уравнению

$$\begin{pmatrix} u(x) \\ v(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\alpha Z \\ \gamma + \varkappa \end{pmatrix} + \int_0^x K(s, x) \begin{pmatrix} u(s) \\ v(s) \end{pmatrix} ds.$$

⁴Это можно строго обосновать, например, при дополнительном предположении, что $|W(s)|s^{2/3}$ ограничено на $[0, M]$, а это условие выполнено для всех представляющих интерес потенциалов.

Если $W(x) = \sum_{\ell=1}^L w_{\ell} x^{R_{\ell}}$, то частичные суммы ряда Лиувилля—Неймана будут представлять собой квазимногочлены (конечные линейные комбинации степеней x с действительными показателями), вычисление которых может быть легко реализовано.

Приложение 2. Условие зануления потока дираковского электрона на границе сферической ячейки

Напомним (см. [17], [18, формула (21.11), с. 101]), что плотность тока электрона в состоянии ψ дается величиной

$$\mathbf{j} = c\psi^* \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \psi.$$

Для рассматриваемых орбиталей в центральном поле ([12, формула (2.121), с. 55])

$$\psi = \frac{1}{x} \begin{pmatrix} if(x)\Omega_{\alpha,\mu} \\ g(x)\Omega_{-\alpha,\mu} \end{pmatrix},$$

$\Omega_{\alpha,\mu}$ — шаровые спиноры, откуда

$$\mathbf{j} = -\frac{ic}{x^2} f(x)g(x)(\Omega_{\alpha,\mu}^* \boldsymbol{\sigma} \Omega_{-\alpha,\mu} - \Omega_{-\alpha,\mu}^* \boldsymbol{\sigma} \Omega_{\alpha,\mu}).$$

Видно, что зануление потока через границу ячейки будет обеспечено для $f(x_{\text{я}}) = 0$ ($p = 0$ в условии (6)), либо $g(x_{\text{я}}) = 0$ ($p = \pi/2$).

Приложение 3. Доказательство теоремы сравнения

Обозначим

$$\phi(x, \varepsilon) = \Phi\left(x; x_0, \frac{\varphi_2(\varepsilon - \varepsilon_1) + \varphi_1(\varepsilon_2 - \varepsilon)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \varepsilon\right), \quad y(x) = \frac{\partial \phi(x, \varepsilon)}{\partial \varepsilon}.$$

Функция y удовлетворяет задаче Коши

$$y' = a(x)y + b(x), \quad y(x_0) = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \quad (\text{П.1})$$

где

$$a(x) = \frac{2\alpha}{x} \cos(2\phi(x, \varepsilon)) + Z \left[2 + \alpha^2(\varepsilon + V(x)) \right] \sin(2\phi(x, \varepsilon)) - Z^{-1}(\varepsilon + V(x)) \sin(2\phi(x, \varepsilon));$$

$$b(x) = Z^{-1} \cos^2 \phi(x, \varepsilon) + \alpha^2 Z \sin^2 \phi(x, \varepsilon) > 0$$

(для сокращения выражений зависимости y , a и b от ε опускаются). Задача (П.1) получается дифференцированием уравнения (9) и начального условия по ε . Решая уравнение для y методом вариации постоянной, находим для этой функции выражение

$$y(x) = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} + \int_{x_0}^x b(t) e^{-\int_t^x a(s) ds} dt.$$

Второе слагаемое в правой части выражения положительно для всех $\varepsilon \in [\varepsilon_1, \varepsilon_2]$. Отсюда легко выводим, что

$$\begin{aligned} \Phi(x; x_0, \phi_2, \varepsilon_2) - \Phi(x; x_0, \phi_1, \varepsilon_1) &= \phi(x, \varepsilon_2) - \phi(x, \varepsilon_1) = \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} y(x) d\varepsilon = \\ &= \varphi_2 - \varphi_1 + \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \int_{x_0}^x b(t) e^{-\int_t^x a(s) ds} dt d\varepsilon \geq \varphi_2 - \varphi_1, \end{aligned}$$

что и требовалось доказать.

Приложение 4. Задание потенциала по электронной плотности

Рассмотрим подробнее особенности задания потенциала в виде суммы электростатической и обменной частей $V = V_{\text{э.с}} + V_{\text{обм}}$, каждая из которых определяется по электронной плотности ρ . Такое задание очень часто используется в квантово-статистических моделях. Электростатический потенциал определяется по уравнению Пуассона

$$(xV_{\text{э.с}}(x))'' = 4\pi x\rho(x), \quad xV_{\text{э.с}}(x)|_{x=0} = Z, \quad V_{\text{э.с}}(x_{\text{я}}) = 0,$$

решение которого дается формулой

$$xV_{\text{э.с}}(x) = Z - 4\pi \left(\int_0^x u^2 \rho(u) du + x \int_x^{x_{\text{я}}} u \rho(u) du \right). \quad (\text{П.2})$$

Для обменной поправки нужно использовать некоторое приближение локальной плотности $V_{\text{обм}} = V_{\text{обм}}(\rho(x))$, например, Кона—Шэма (см. [7]):

$$V_{\text{обм}} = \left(\frac{3\rho(x)}{\pi} \right)^{1/3} - \left(\frac{3\rho(x_{\text{я}})}{\pi} \right)^{1/3}.$$

На практике плотность часто бывает задана на некоторой сетке $0 < x_1 < x_2 < \dots < x_N = x_{\text{я}}$. При этом важно учесть возможные особенности поведения ρ , а следовательно V , в нуле. Напомним, что:

- для модели Томаса—Ферми $\rho(x) \sim x^{-3/2}$;
- в квазиклассическом приближении плотность свободных электронов $\rho_f(x) \sim x^{-1/2}$;
- плотность связанных s -электронов, описываемых дираковскими орбиталями, $\rho_b(x) \sim x^{2\sqrt{1-\alpha^2 Z^2}-2}$.

Будем предполагать, что плотность определяется как

$$\rho(x) = \begin{cases} \sum_{k=1}^K Q_k x^{R_k}, & 0 < x \leq x_1; \\ \rho_i \frac{x_{i+1} - x}{x_{i+1} - x_i} + \rho_{i+1} \frac{x - x_i}{x_{i+1} - x_i}, & x_i \leq x \leq x_{i+1}, \quad i = 1, \dots, N-1, \end{cases} \quad (\text{П.3})$$

где $-2 < R_1 < R_2 < \dots < R_K$; ρ_i ($i = 1, \dots, N$) — плотность в узле x_i .

Для плотности (П.3) при $x \in [x_i, x_{i+1}]$, $i = 1, \dots, N-1$, используем приближение

$$V(x) = \frac{Z}{x} + W(x), \quad (\text{П.4})$$

где

$$W(x) = (\zeta_i + V_{\text{обм.}}(\rho_i)) \frac{x_{i+1} - x}{x_{i+1} - x_i} + (\zeta_{i+1} + V_{\text{обм.}}(\rho_{i+1})) \frac{x - x_i}{x_{i+1} - x_i},$$

$$\zeta_i = -\frac{4\pi}{x_i} \left\{ \sum_{k=1}^K \frac{Q_k x_1^{3+R_k}}{3 + R_k} + \frac{x_i}{6} \sum_{j=i+1}^N (x_j - x_{j-1}) \left[\rho_{j-1}(2x_{j-1} + x_j) + \rho_j(x_{j-1} + 2x_j) \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{12} \sum_{j=2}^i (x_j - x_{j-1}) \left[\rho_{j-1}(3x_{j-1}^2 + 2x_{j-1}x_j + x_j^2) + \rho_j(x_{j-1}^2 + 2x_{j-1}x_j + 3x_j^2) \right] \right\},$$

$i = 1, \dots, N$ (сумму по пустому множеству индексов считаем нулевой).

При $x \in (0, x_1]$ удобно пользоваться упрощенным приближением Кона—Шэма

$$V_{\text{обм.}}(\rho(x)) \approx \left(\frac{3\rho(x)}{\pi} \right)^{1/3} \approx \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \left(Q_1^{1/3} x^{R_1/3} + \frac{Q_2}{3Q_1^{2/3}} x^{R_2-2R_1/3} \right),$$

что вместе с интегрированием (П.2) дает для потенциала выражение (П.4) с

$$W(x) = \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \left(Q_1^{1/3} x^{R_1/3} + \frac{Q_2}{3Q_1^{2/3}} x^{R_2-2R_1/3} \right) + 4\pi \sum_{k=1}^K Q_k \frac{x^{2+R_k}}{(3 + R_k)(2 + R_k)} -$$

$$- 4\pi \left\{ \sum_{k=1}^K Q_k \frac{x_1^{2+R_k}}{2 + R_k} + \frac{1}{6} \sum_{j=2}^N (x_j - x_{j-1}) \left[\rho_{j-1}(2x_{j-1} + x_j) + \rho_j(x_{j-1} + 2x_j) \right] \right\}.$$

Список литературы

1. Левитан Б. М., Саргсян И. С. Операторы Штурма—Лиувилля и Дирака. М.: Наука, 1988.
2. Титчмарш Э. Ч. Разложения по собственным функциям, связанные с дифференциальными уравнениями второго порядка. М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1960.
3. Калиткин Н. Н. Численные методы. С.-Пб.: БХВ-Петербург, 2014.
4. Хартри Д. Расчеты атомных структур. М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1960.
5. Уваров В. Б., Алдоньясов В. И. Фазовый метод определения собственных значений для уравнений Шрёдингера // Журнал вычисл. мат. и мат. физ. 1967. Т. 7. Вып. 2. С. 436—439.
6. Никифоров А. Ф., Новиков В. Г. Применение фазового метода для определения собственных значений энергии // Мат. моделирование. 1998. Т. 10, № 10. С. 64—78.
7. Никифоров А. Ф., Новиков В. Г., Уваров В. Б. Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы. Методы расчета росселандовых пробегов и уравнений состояния. М.: Физматлит, 2000.
8. Орлов Н. Ю. Фазовый метод определения собственных значений для уравнения Дирака // Дифференциальные уравнения. 1984. Т. 20. Вып. 7. С. 1253—1258.
9. Калоджесеро Ф. Метод фазовых функций в теории потенциального рассеяния. М.: Мир, 1972.
10. Kosyakov B. P., Popov E. Yu., Vronskiy M. A. The bag and the string: are they opposed? // Phys. Let. B. 2015. Vol. 744. P. 38—43.
11. Kosyakov B. P., Popov E. Yu., Vronskiy M. A. Could the static properties of nuclei be deduced from the dynamics of a single quark? // Europ. Phys. J. A. 2017. Vol. 53, No 82. P. 1—8.
12. Johnson W. Atomic Structure Theory. Lectures on Atomic Physics. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.

13. Де Альфаро В., Редже Т. Потенциальное рассеяние. М.: Мир, 1966.
14. Романихин В. П. Расчет дифференциальных сечений упругого рассеяния электронов малых и средних энергий на атомах и молекулах вещества // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Математическое моделирование физических процессов. 2001. Вып. 1. С. 29–33.
15. Bar-Shalom A., Klapisch M., Oreg J. Phase-amplitude algorithms for atomic continuum orbitals and radial integrals // Comp. Phys. Com. 1996. Vol. 93. P. 21–32.
16. Наймарк М. А. Линейные дифференциальные операторы. М.: ГИТТЛ, 1954.
17. Незнамов В. П., Сафронов И. И. Новый метод решения проблемы " $Z > 137$ " и определения уровней энергии водородоподобных атомов // УФН. 2014. Т. 184, № 2. С. 200–205.
18. Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Квантовая электродинамика. М.: Физматлит, 2001.
19. Никифоров А. Ф., Уваров В. Б. Специальные функции математической физики. Долгопрудный: "Интеллект", 2007.
20. Rosenbrock H. H. Some general implicit processes for the numerical solution // Comp. J. 1963. No 5. P. 329–330.
21. Бахвалов Н. С., Жидков Н. П., Кобельков Г. М. Численные методы. М.: Физматлит, 2001.
22. Голубев А. И., Повышев В. М., Садовой А. А., Сараева М. К. О двух методах решения проблемы собственных значений системы дифференциальных уравнений метода МУКФ // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Методики и программы численного решения задач математической физики. 1987. Вып. 2. С. 57–63.
23. Гавурин М. К. Лекции по методам вычислений. М.: Наука, 1971.
24. Воеводин В. В., Кузнецов Ю. А. Матрицы и вычисления. М.: Наука, 1984.
25. Парлетт Б. Симметричная проблема собственных значений. Численные методы. М.: Мир, 1983.

Статья поступила в редакцию 15.02.18.

THE PHASE METHOD TO SOLVE THE EIGENVALUE PROBLEM FOR THE DIRAC EQUATION / M. A. Vronskii, V. M. Povyshev, S. Yu. Polyakova, E. S. Stolmakova (FSUE "RFNC-VNIIEF", SarFTI of NNRU MEPhI, N. Novgorod region).

We propose a version of the phase method for the solution of the eigenvalue problem for the radial Dirac equation. The potential with Coulomb behavior at the origin is considered. Our method is applicable to both finite and infinite interval. The regular solution at the origin is obtained as a solution of the derived Volterra equation. We prove the comparison theorem for the solutions of the phase equation. This theorem underlies the effective algorithm to find the eigenvalues. We determine the correspondence between the quantum numbers and the right-boundary values of the phase function for the eigenstates. We highlight the eigenfunction calculation problems and describe ways to solve them. Several test calculations are presented.

Keywords: the Dirac equation, the eigenvalue problem, the Sturm–Liouville problem, the phase method, the Sturm comparison theorem, the potential with Coulomb behavior at the origin.
