有限基组近似下狄拉克方程多势真空极化密度的计算

Maen Salman* 和 Trond Saue量子化学与物理实
验室 *UMR5626* 法国国家科学研究中心—图卢兹第三大学—
保罗·萨巴捷，纳博讷路 *118* 号，法国图卢兹 *F-31062*

本文提出一种高效且精确的计算方法，用于在狄拉克方程的有限基组近似下计算类氢原子的多势 $\alpha(Z\alpha)^{n\geq 3}$ 真空极化密度。为验证该计算方法的性能，我们选择研究单电子$_{23892}$U 原子。总之，我们发现，满足电荷共轭对称性是获得符合我们对解析问题认知的物理结果的先决条件。我们还注意到，最终数值结果与此前针对少数简单核分布模型所做的形式解析（及数值）评估结果高度吻合。我们的方法可高效地应用于有限基组框架下求解径向狄拉克方程的程序，并支持使用任意（径向）核电荷分布。所得非微扰真空极化密度的数值结果会自动计入有限核尺寸效应。因此，该方法对于解析格林函数表达式尚未建立或解析形式相对复杂的原子狄拉克问题尤为重要。此外，我们提出了一个真空极化密度公式，可确保满足电荷共轭对称性，并可用于相对论基组违反该对称性的情形；大多数相对论基组程序都属于这种情况。除此之外，我们还证明，在狄拉克哈密顿量具有时间反演对称性的情况下，真空极化四维流的矢量分量为零。

arXiv:2304.09008v1 [physics.atom-ph] 18 Apr 2023

目录

一、引言 1 二、理论 3 二.1. 径向狄拉克问题 4 二.2. 有限基组中的狄拉克方程 5 二.3. 有限基组中的 $\mathcal{C}$-对称性 6 二.4. 有限基组中的真空极化 7 三、数值计算 8 三.1. 原子核模型 8 三.2. 高斯基函数 8 三.3. 自由电子真空极化密度 9 三.4. 总真空极化密度 9 三.5. 使用 DKB 的多势真空极化密度 10 三.6. 使用动能平衡的多势真空极化密度 10 四、结论 11 致谢 13 参考文献 13

一、引言

在 Wichmann 和 Kroll 的开创性工作中，严格研究了点核问题中的束缚态（Furry绘景量子电动力学）真空极化效应，其阶数为 $\alpha(Z\alpha)^{n\geq 1}$。

* 电子地址：msalman@irsamc.ups-tlse.fr

他们的方法是将真空极化密度表示为二分量径向狄拉克格林函数的迹。此外，他们通过微分方程理论中所称的朗斯基方法，由狄拉克方程的两个径向解构造格林函数（方程中含有库仑势）；这两个解分别满足原点处和无穷远处的适当边界条件。Hylton、Yerokhin 和 Maiorova、Grant（第 3 节）、Swainson 和 Drake，以及 Hill 也研究了这一问题。该构造的重要性在于，它避免使用格林函数的传统定义，即对狄拉克解全集的外积进行求和（并积分），且在相应本征值处设置极点（谱表示）。经过冗长的推导，Wichmann 和 Kroll 得到了总拉普拉斯变换真空极化密度的精确表达式，并证明一阶贡献的正则化版本——即关于外势强度 $Z\alpha$ 呈线性的一项——表示与Uehling势相关的真空极化密度；此外，他们还分离出了三阶（$Z\alpha$）真空极化密度。后来，Blomqvist 对这一三阶密度作了拉普拉斯逆变换，并推导出相应的实空间 $\alpha(Z\alpha)^3$ 真空极化有效势；该势与相应密度一起满足静电泊松方程。实际计算中可直接采用这一势来计入三阶真空极化效应。由于数学上的复杂性，从未推导出与高阶 $\alpha(Z\alpha)^{n\geq 5}$ 真空极化问题相关的有效势。

到目前为止，外部势被假定为

由点核产生的外部势。Rinker and Wilets [9], 首先计算了有限核尺寸效应对 $\alpha(Z\alpha)^{n\geq 3}$ 真空极化修正的影响，Gyulassy [10]也进行了相关研究。

在前一项工作中，作者计算了由有限核电荷密度（费米分布）产生的总真空极化密度；其真空极化密度表达式包括对束缚态的有限求和，以及沿连续谱解进行的数值积分（积分上限取为足够大的动量）。所得的多势真空极化密度结果存在以下非物理方面：1）其中包含一个有限的、非规范不变的贡献，需要将其去除；这一点已从最简单的光子-光子散射过程中得知；相关讨论见文献 [9],[10, 第 40–42 页和附录 I], [11],[12, 第 III.A 节。3], 以及 [13]。2）其积分不为零。随后，作者采用了进一步的处理来改进其数值结果。

在后一项（更为严格的）工作中，Gyulassy [10]遵循 Wichmann 和 Kroll 的方法，利用以下思路构造了与具有确定电荷半径的通用扩展核分布 r_{n} （球壳核和实心球核的情形）相对应的径向格林函数。无穷远处（远离原子核）正则的解，就是求解点核问题的解。另一方面，在球壳原子核的情形下，零点处（原子核内部）正则的解求解的是自由粒子方程。然后利用这两个解构造完整的径向解，并在 $r = r_{\mathrm{n}}$处施加波函数连续性条件。Gyulassy 同时考虑了球壳核和实心球核，继续计算与 $Z\alpha$ 以及（$Z\alpha$）^{3} 真空极化阶数相对应的各个径向格林函数，计算了它们各自的真空极化密度，并估计了扩展核分布对点核产生的真空极化密度的影响。

关于有限核存在时多势真空极化效应的进一步研究，读者可参阅文献 [11–20]。最后需要指出的是，Persson 等人 [21]（另见 Grant 和 Quiney [22], 以及 Sunnergren [23]）针对任意径向核分布下的这种多势真空极化效应，给出了一种替代性计算方法。他们通过分波展开（分解）技术，从总真空极化势中移除线性 $\alpha(Z\alpha)$贡献（单势），而不是移除与之对应的真空极化密度。这种技术能够将完整问题分解为各个独立的 $\pm\kappa$ 问题，实现 κ符号相反贡献之间逐项的发散抵消，迫使虚假的有限规范非不变贡献消失，并得到精确的数值结果，正如 Soff 和 Mohr[13,第 5068]页所观察到的那样。

另一方面，在本工作中，我们将从完全不同的角度处理这一问题，避免对（相对）复杂的解析表达式及其相关数值积分进行数值实现。我们的主要动机是高效计算真空极化密度，具体而言是在狄拉克方程的有限基组近似[24, 第 22 节6], 框架下进行计算，同时不损失数值精度。进行此类计算的重要性在于，它不依赖于对以核位置为中心的球形空间进行径向离散化（适用于原子计算） [24, 第 22 节6], ，而是假设精确的径向解可以由一组有限的径向函数（基组函数）的线性组合充分描述，并且这些函数 1）满足物理边界条件的要求；2）（如果可能且切实可行）遵循精确波函数的行为。这种技术广泛应用于原子和分子计算中；在后者的情况下，每个核位置上都以一组基函数为中心。此外，在我们的计算中，我们将采用高斯型基函数，其物理和数学意义将在第三节第二小节中讨论。

构造出与狄拉克哈密顿量关联的矩阵表示后，我们对其本征解进行数值计算，并根据所得解，采用传统的真空极化密度定义计算真空极化密度；该定义取正能量与负能量单电子态电荷密度之差。接着，我们通过 Rinker and Wilets [9, 11], 提出的一种简单方法，减去线性项（关于$Z\alpha$），该项包含物理的厄林修正以及非物理的发散项。我们还表明，所得非微扰（多势）真空极化密度结果与 Mohr 等人 [20, 第 4 节2] 此前针对单电子铀原子所得结果高度一致；在该研究中，原子核由球状核分布（空心球模型）表示。

我们注意到，本方法的高效之处在于，计算真空极化密度时无需进行任何数值积分（Gyulassy [10], 、Rinker and Wilets [9],以及 Persson 等人 [21]的研究均采用了数值积分）。此外还可以证明，文献 [9, 10], 和 [12, 第 III 节3], 讨论的虚假规范非不变接触项在我们的计算中会自动消失。这直接源于以下事实：在有限基组框架中，由有限基组解构造的格林函数在空间点重合的极限下不再具有奇异性；此外，所得解构成了一个有限维的完备正交本征基。

此外，由于动能平衡条件，可以得到总数为偶数的本征值，并且正、负本征值各占一半，正如 Stanton 和 Havriliak [25]所指出的那样。此外，由于我们的解已归一化，采用动能平衡条件意味着总真空极化电荷（真空极化密度的空间积分）必须始终为零。最后，在有限基组中实现电荷共轭对称性（$\mathcal{C}$-对称性）时，与外部势相互作用的所有偶数阶项都会消失，正如 Grant 和 Quiney [22]最近指出的那样。这一推理可追溯到 Furry [26], 他利用 $\mathcal{C}$-对称性证明，由量子电动力学修正产生的物理贡献不应来自

含有具有奇数个顶点的闭合自由电子环的费曼图。本文使用和推导的所有表达式均采用国际单位制书写，以便读者将其转换为自己偏好的单位制。

II. 理论

外部非量子化电流源 $J^{\text{ext.}} = \left(c\rho^{\text{ext.}},\ \boldsymbol{J}^{\text{ext.}}\right)$ 存在于真空中，其中 $\rho^{\text{ext.}}$ 为体电荷密度， $\boldsymbol{J}^{\text{ext.}}$ 为体电流密度；它会使同时从真空中产生并湮灭于真空中的电子-正电子对发生极化。这些电子-正电子对的集体出现形成了所谓的真空极化密度云，该密度云包围着诱发源，并屏蔽其与其他粒子之间的相互作用。在原子问题中，原子核通常被假设为球对称，因此在原子核内部及其近邻区域会形成球形的真空极化密度云，并屏蔽原子核与轨道束缚电子之间的库仑相互作用。

在洛伦兹规范下，外部源产生的四维势满足以下非齐次麦克斯韦方程组

$$\begin{aligned} &\Box A_{\mu}^{\text{ext.}}(x) = \mu_0 J_{\mu}^{\text{ext.}}(x), \\ &\quad \text{with} \quad \Box := \partial^{\mu}\partial_{\mu} = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \boldsymbol{\nabla}^2. \end{aligned} \tag{1}$$

这里，四维位置和四维梯度分别为$x^{\mu} =(ct,\ \boldsymbol{x})$和 $\partial_{\mu} = \partial/\partial x^{\mu}$。外部四维势 $A^{\text{ext.}} = \left(\phi^{\text{ext.}}/c,\ \boldsymbol{A}^{\text{ext.}}\right)$ 除了（磁）矢量势 $\boldsymbol{A}^{\text{ext.}}$之外，还包含标量势 $\phi^{\text{ext.}}$。在（静态）原子问题中，标量势能可以写成

$$-e\phi^{\text{ext.}}(x) = -(Z\alpha)\hbar c\int d^3y \frac{\rho^{\text{n}}(\boldsymbol{y})}{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}|}, \tag{2}$$

其中， $-e$ 是电子电荷， $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$是精细结构常数, ρ^{n} 是任意归一化的核分布。由外部源产生的真空极化四流可写为 [27, 式（2.11）]

$$J_{\mu}^{\text{VP}}(x) = i\hbar e c\,\text{Tr}\left[\gamma_{\mu}S_A^F(x,y)\right]_{y\to x}, \tag{3}$$

其中， S_A^F （x，y）是狄拉克问题的费曼传播子 [28, 式（17）]，满足

$$\left[\gamma^{\mu}\left(i\hbar\partial_{\mu} + eA_{\mu}^{\text{ext.}}(x)\right) - mc\right]S_A^F(x,y) = \delta^4(x-y), \tag{4}$$

并且可以写成两个电子场算符的时间序乘积的真空期望值。这对应于在 S_A^F 的逆傅里叶变换表达式中所采用的能量轮廓积分的费曼选取，并定义了费曼传播子。关于外部势存在时的费曼传播子的讨论，可参见文献 [29, 第 2.5 节和第 3.1 节。4], [30, 第 15g 节] 和 [31, 第 2] 章。还需注意，Schwinger 指出，式（3）中的时空极限应相对于过去和未来对称地取值（例如参见文献 [32, 式（9.111）和第 14 节的讨论1]）。

我们选取 $\gamma^{\mu} = \left(\gamma^0,\ \boldsymbol{\gamma}\right)$ 矩阵为与狄拉克表象相关联的矩阵。式（2）中的 $Z\alpha$ 因子描述核势强度，并将在本文中作为真空极化量的展开参数。在源电流 $J^{\text{ext.}}$ 与时间无关的情况下，一般的真空极化电流表达式化简为以下与时间无关的表达式

$$\begin{aligned} &J_{\mu}^{\text{VP}}(x) = J_{\mu}^{\text{VP}}(\boldsymbol{x}) \\ &= \frac{ec}{2}\Big[\sum_{E_n>0}\bar{\psi}_n(\boldsymbol{x})\gamma_{\mu}\psi_n(\boldsymbol{x}) \\ &- \sum_{E_n<0}\bar{\psi}_n(\boldsymbol{x})\gamma_{\mu}\psi_n(\boldsymbol{x})\Big], \end{aligned} \tag{5}$$

其中， $\bar{\psi}_n = \psi_n^{\dagger}\gamma^0$ 是狄拉克伴随 [33], ，并且ψ_n（$\boldsymbol{x}$）和 E_n 构成时间无关狄拉克方程的一个解

$$\begin{aligned} &H\psi_n(\boldsymbol{x}) = E_n\psi_n(\boldsymbol{x}) \\ &H = c\boldsymbol{\alpha}\cdot\left[-i\hbar\boldsymbol{\nabla} + e\boldsymbol{A}^{\text{ext.}}(\boldsymbol{x})\right] + \beta mc^2 - e\phi^{\text{ext.}}(\boldsymbol{x}), \end{aligned} \tag{6}$$

在定态源存在的情况下；这里，$\boldsymbol{\alpha} = \gamma^0\boldsymbol{\gamma}$ 和 $\beta = \gamma^0$ 是传统的狄拉克矩阵。我们注意到，方程（5）是形式上的；对正能量和负能量连续谱解的离散求和，应由对相应能量连续谱的积分来代替。

在假设核势具有球对称性的特殊情况下，Indelicato 等 [34] 证明了真空极化四流的矢量分量为零。然而，通过考察时间反演对称性[35, 第 2.8 节2]，可以对真空极化电流密度 $\boldsymbol{J}^{\text{VP}}$为零给出更一般的表述。时间反演算符表示为

$$\mathcal{T} = U_T\mathcal{K}_0, \tag{7}$$

其中， $\mathcal{K}_0$ 是复共轭算符， $U_T =\gamma^1\gamma^3$ 是与时间反演操作相关联的酉矩阵算符。在不存在外部矢势的情况下，$\boldsymbol{A}^{\text{ext.}} = 0$，每个与能量 E_n相关联的波函数 ψ_n（$\boldsymbol{x}$）都有一个能量相同的（克拉默斯）伙伴$\mathcal{T}\psi_n$（$\boldsymbol{x}$） E_n（例如参见文献[36, 第 11 节4]）。一个解及其时间反演伙伴对真空极化四流各分量的贡献可表示为

$$\psi_n^{\dagger}(\boldsymbol{x})\gamma^0\gamma^{\mu}\psi_n(\boldsymbol{x}) + \psi_n^{\dagger}(\boldsymbol{x})\left[U_T^{\dagger}\gamma^0\gamma^{\mu}U_T\right]^t\psi_n(\boldsymbol{x}). \tag{8}$$

通过检查第二项的夹心矩阵，可以发现

$$\left[U_T^{\dagger}\gamma^0\gamma^{\mu}U_T\right]^t = \begin{cases} 1 & \text{if } \mu = 0 \\ -\gamma^0\gamma^{\mu} & \text{otherwise} \end{cases}, \tag{9}$$

这表明，在时间对称狄拉克问题中，公式（5）的矢量分量（$\mu = 1,\ 2,\ 3$）为零。另一方面，真空极化四流的时间分量，即真空极化电荷密度

$$\rho^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x}) = \frac{e}{2}\Big[\sum_{E_n>0}\psi_n^{\dagger}(\boldsymbol{x})\,\psi_n(\boldsymbol{x}) - \sum_{E_n<0}\psi_n^{\dagger}(\boldsymbol{x})\,\psi_n(\boldsymbol{x})\Big]. \tag{10}$$

通常不为零。据我们所知，尽管这个方程首次出现在 Wichmann 和 Kroll 的研究中 [1, Eq.(2)], ，但其根源可追溯至狄拉克的研究 [37] ，该研究探讨了相对论性密度矩阵及其相关的发散；此外，Schwinger 在文献 [38, Eq.(1.14)], [39, Eq.(1.69)]和[27, Eqs.(2.3 and 2.10)] 中的工作也涉及此方程，其中使用了式 (5) 的真空极化电流。

本研究中另一个尤为重要的对称性是 $\mathcal{C}$-对称性；它将电子（粒子）的量子态与其反粒子伙伴（正电子）对应的量子态联系起来。例如，当不存在外部源时，也就是说，当 $\boldsymbol{A}^{\mathrm{ext.}}$ 和 $\phi^{\mathrm{ext.}}$ 均为零时，对应于自由粒子情形。利用 $\mathcal{C}$-对称性可以证明，真空极化电荷密度 ρ^{VP} 也会消失。 $\mathcal{C}$算符可写为 [36, 第 11 节。3]

$$\mathcal{C} = U_C\mathcal{K}_0, \quad \text{with} \quad U_C = \gamma^2. \tag{11}$$

利用这一算符，可以通过 $\psi_n^{\pm}(\boldsymbol{x}) = \mathcal{C}\psi_n^{\mp}(\boldsymbol{x})$ 将式（6）的相反能量符号解联系起来，其中添加上标 $+$ 和 $-$ 以分别区分正能量和负能量自由解。因此，我们可以将与正能量自由解相关的密度写为

$$\begin{aligned}\psi_n^{+\dagger}(\boldsymbol{x})\,\psi_n^{+}(\boldsymbol{x}) &= \psi_n^{-\dagger}(\boldsymbol{x})\,U_C^{\dagger}U_C\psi_n^{-}(\boldsymbol{x}) \\ &= \psi_n^{-\dagger}(\boldsymbol{x})\,\psi_n^{-}(\boldsymbol{x}).\end{aligned} \tag{12}$$

这一结果表明，每个正能量密度贡献都由一个负能量密度贡献所平衡，因此式（10）中的总真空极化密度为零。

在结束本节之前，我们强调，式（3）的真空极化流严格来说是发散的。这是因为费曼传播子（以及狄拉克格林函数）在时空点重合的极限（$y \to x$）下发散，并导致真空极化密度发散。Indelicato 等人 [34]采用 Pauli-Villars 正则化方案研究了这一实空间问题；该方案引入辅助质量传播子来重整化发散量，其方法与传统的傅里叶空间处理类似。

在本研究中，我们将考虑径向狄拉克方程的有限基近似，其中发散仅表现为有限的虚假（非物理）贡献。为获得有效的物理结果，必须消除这些贡献。

II.1. 径向狄拉克问题

现在我们将重点讨论外部标量势具有球对称性的情形。在这种情况下，狄拉克旋量可写为 [40,section 2.6]

$$\psi_{n,\kappa,m_j}(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{r}\begin{bmatrix} P_{n,\kappa}(r)\,\Omega_{\kappa,m_j}(\hat{\boldsymbol{x}}) \\ iQ_{n,\kappa}(r)\,\Omega_{-\kappa,m_j}(\hat{\boldsymbol{x}})\end{bmatrix}, \tag{13}$$

其中， $r = |\boldsymbol{x}|$ 为径向距离， n 为主量子数， κ 为相对论角量子数 [40, 第 1 节中的5], ，而 m_j 为次级总角动量量子数。$\Omega_{\kappa,\ m_j}$ 为二分量球旋量。$P_{n,\ \kappa}$ 和$Q_{n,\ \kappa}$ 为与$E_{n,\ \kappa}$ 能级相关联的大分量和小分量径向函数。这三个量构成径向狄拉克方程的一个解

$$(h_\kappa - E_{n,\kappa})\,\varphi_{n,\kappa} = 0, \tag{14}$$

其中径向狄拉克哈密顿量为

$$h_\kappa = \begin{bmatrix} mc^2 - e\phi^{\mathrm{ext.}}(r) & -c\hbar\left[\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r}\right] \\ c\hbar\left[\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right] & -mc^2 - e\phi^{\mathrm{ext.}}(r)\end{bmatrix}, \tag{15}$$

相应的二分量径向解为

$$\varphi_{n,\kappa} = \begin{bmatrix} P_{n,\kappa} \\ Q_{n,\kappa}\end{bmatrix}. \tag{16}$$

现在，若将式 (13) 的相对论原子轨道代入式 (10) 的真空极化密度表达式，并对 m_j 上的球旋量乘积求和（使用 [41,式 (3.12)]），便可得到以下真空极化密度表达式 [1, 式 (8)]

$$\rho^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x}) = \sum_{\kappa=\pm1,\pm2\ldots}\rho_\kappa^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x}) \tag{17}$$

$$\rho_\kappa^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x}) = \frac{e\,|\kappa|}{4\pi}\frac{1}{r^2}\sum_n \mathrm{sgn}(E_{n,\kappa})\,\rho_{n,\kappa}(r), \tag{18}$$

其中，$\rho_{n,\ \kappa} = \varphi_{n,\ \kappa}^{\dagger}\varphi_{n,\ \kappa}$ 为与$E_{n,\ \kappa}$ 能级相关联的径向概率密度。

对于电荷为 Z 的原子，可以验证，径向电子$h_{Z,\ \kappa}$ 和正电子 $h_{-Z,\ -\kappa}$ 哈密顿量之间满足

$$\sigma_1 h_{Z,\kappa}\sigma_1 = -h_{-Z,-\kappa}, \tag{19}$$

其中， $\sigma_1 = \left[\begin{smallmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{smallmatrix}\right]$ 是第一个泡利矩阵。我们注意到， Z 为负意味着狄拉克电子与负核电荷相互作用，这等价于狄拉克正电子与正核电荷相互作用。如果进一步假设 $E_{Z,\ n,\ \kappa}$和 $\varphi_{Z,\ n,\ \kappa}$ 是电子问题的本征解，即它们满足定态径向方程

$$h_{Z,\kappa}\varphi_{Z,n,\kappa} = E_{Z,n,\kappa}\varphi_{Z,n,\kappa}, \tag{20}$$

那么，可以证明，求解相应方程的正电子本征解 $E_{-Z,\ n,\ \kappa}$ 和 $\varphi_{-Z,\ n,\ \kappa}$

正电子哈密顿量 $h_{-Z,\,\kappa}$ 的本征解与电子解之间存在如下关系

$$E_{-Z,n,\kappa} = -E_{Z,n,-\kappa} \tag{21}$$
$$\varphi_{-Z,n,\kappa} = \sigma_1 \varphi_{Z,n,-\kappa}. \tag{22}$$

现在应该可以清楚地看出，在不存在外部势 ($Z = 0$) 时，最后的关系式化简为 [42]

$$E_{0,n,\kappa} = -E_{0,n,-\kappa} \tag{23}$$
$$\varphi_{0,n,\kappa} = \sigma_1 \varphi_{0,n,-\kappa}, \tag{24}$$

这表明，$\mathcal{C}$-对称性将能量符号相反且具有 κ 量子数的自由粒子本征解联系起来。利用这些关系，与$-\kappa$ 问题相关的真空极化密度可写为 [35, 第 4 节。4]

$$\begin{aligned}\rho^{\mathrm{VP}}_{-\kappa}(\boldsymbol{x}) &= -\frac{e\,|\kappa|}{4\pi}\frac{1}{r^2}\sum_n \operatorname{sgn}(E_{0,n,\kappa})\,\rho_{0,n,\kappa}(r) \\ &= -\rho^{\mathrm{VP}}_{+\kappa}(\boldsymbol{x}),\end{aligned} \tag{25}$$

其中 $\rho_{0,\,n,\,\kappa} = \varphi^{\dagger}_{0\,,\,n,\,\kappa}\varphi_{0,\,n,\,\kappa}$。该关系表明，式 (10) 中的总真空极化密度由于相反 κ 号的径向真空极化密度之间完全相消而为零。在原子问题中（其中 $Z \neq 0$），可以预期这些贡献之间会发生部分相消，正如文献 [23, 第 5 节。4], [21], 和 [35, 第 4.5 节。3], 所指出的，并将在数值部分第三节中展示。由于这个原因，总是应该成对计算相反 κ号贡献的径向真空极化密度

$$\rho^{\mathrm{VP}}_{|\kappa|}(\boldsymbol{x}) = \rho^{\mathrm{VP}}_{+\kappa}(\boldsymbol{x}) + \rho^{\mathrm{VP}}_{-\kappa}(\boldsymbol{x}). \tag{26}$$

此外，我们将说明，在实际的径向计算中，当我们令 $Z = 0$（自由粒子问题）时，如果未实现 $\mathcal{C}$-对称性，式（25）将不成立，因此自由真空极化密度不会消失。这是一个令人担忧的非物理结果。

II.2. 狄拉克方程：无限基组

（相对论）有限基组方法的基本思想是用有限组基函数近似大分量和小分量径向函数 $P_{n,\kappa}$ 和 $Q_{n,\kappa}$ ；这些基函数按构造满足精确径向函数在短距离和大距离处的正确径向边界条件。这一方法使得微分本征值问题能够转化为积分本征值问题，从而可以在计算机上方便地求解。我们首先引入一个四分量基组（包含两个径向分量），并将式（16）中的径向狄拉克旋量展开为

$$\varphi_{\alpha,\kappa} = \sum_{i=1}^{n_\kappa} c_{\alpha,\kappa,i} \begin{bmatrix} \pi^{+}_{\kappa,i} \\ \pi^{-}_{\kappa,i} \end{bmatrix}, \tag{27}$$

其中，$\pi^{\pm}_{\kappa\,,i}$ 是一些大分量（+）和小分量（–）径向函数，而 n_κ 表示 κ问题的基组大小。或者，也可以用两组相互独立的大分量和小分量基函数展开狄拉克旋量

$$\varphi_{\alpha,\kappa} = \sum_{i=1}^{n^{+}_\kappa} c^{+}_{\alpha,\kappa,i} \begin{bmatrix} \pi^{+}_{\kappa,i} \\ 0 \end{bmatrix} + \sum_{i=1}^{n^{-}_\kappa} c^{-}_{\alpha,\kappa,i} \begin{bmatrix} 0 \\ \pi^{-}_{\kappa,i} \end{bmatrix}. \tag{28}$$

早期在有限基组框架下表示狄拉克方程时，会出现伪本征值，并发生变分塌缩 [43–45]。关于不同相对论基组中伪解出现问题的详细数学研究，读者可参阅 Lewin 和 Séré [46, 47] 较新的研究成果。

后来人们发现，这种不稳定性的原因在于，对 $\pi^{+}_{\kappa\,,\,i}$ 和 $\pi^{-}_{\kappa\,i,}$ 使用了相同（或任意）的基函数组，而从式（14）的狄拉克方程可知，大分量和小分量是耦合的。为克服 1）观察到的非物理结果，以及 2）径向分量之间的精确耦合依赖于能量（计算前未知）这一事实，人们引入了动能平衡（KB）基组 [25, 48–51]。按照适用于正能解的 KB 处方，采用式（28）的基展开，引入一组大分量径向函数 $\pi^{+}_{\kappa\,,\,i}$，并通过 $\pi^{-}_{\kappa\,,\,i} = \frac{\hbar}{2mc}\left[\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right]\pi^{+}_{\kappa\,,\,i}$ 生成小分量径向函数。假设 1）能量可近似为 $E \approx mc^2$（这对束缚态在一定程度上成立），且 2）外部势相对于该能量可以忽略 $|e\phi^{\mathrm{ext}}| \ll mc^2$（显然，点核情形下这一假设并不成立），即可从精确耦合关系得到分量间的这种耦合。类似地，也可以考虑这一处方的负能版本，假设能量可近似为 $E \approx -mc^2$，并假设标量势相对于该能量可以忽略。由此得到逆动能平衡（IKB）[52] 基组构造：采用式（28）的基展开，引入小分量径向函数$\pi^{-}_{\kappa\,i,}$，并通过 $\pi^{+}_{\kappa\,,\,i} = \frac{\hbar}{2mc}\left[\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r}\right]\pi^{-}_{\kappa\,,\,i}$ 生成大分量基函数。

最后，Shabaev等人在文献 [53],中提出了双动能平衡（DKB）方案，为正能量解和负能量解提供了更加对称的处理方法。该方案将方程写为

$$\begin{aligned}\varphi^{\mathrm{DKB}}_{\alpha,\kappa} = &\sum_{i=1}^{n^{+}_\kappa} c^{+}_{\alpha,\kappa,i} \begin{bmatrix} \pi^{+}_{\kappa,i} \\ \frac{\hbar}{2mc}\left[\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right]\pi^{+}_{\kappa,i} \end{bmatrix} \\ &+ \sum_{i=1}^{n^{-}_\kappa} c^{-}_{\alpha,\kappa,i} \begin{bmatrix} \frac{\hbar}{2mc}\left[\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r}\right]\pi^{-}_{\kappa,i} \\ \pi^{-}_{\kappa,i} \end{bmatrix}.\end{aligned} \tag{29}$$

然而，需要指出的是，在 KB 和 IKB 方法中，按照式（28）构造基组后，大分量和小分量基函数彼此解耦，因此具有良好的计算灵活性。另一方面，DKB 构造（遵循式（27））

将这两种方法结合起来，同时保持大分量和小分量函数之间的径向耦合不变。与 KB 和 IKB 的情况类似，原则上，DKB 构造不适用于点核问题。

Grant 和 Quiney [22]，最近提出了一种有趣的类 DKB 方案，其中径向狄拉克旋量写作

$$\varphi^{\mathrm{CKG}}_{\alpha,\kappa} = \sum_{i=1}^{n^+_\kappa} c^+_{\alpha,\kappa,i}\Phi^+_{\kappa,i} + \sum_{i=1}^{n^-_\kappa} c^-_{\alpha,\kappa,i}\Phi^-_{\kappa,i}. \tag{30}$$

正能量和负能量基组元素表示为

$$\begin{aligned}\Phi^+_{\kappa,i} &= N^+_{\kappa,i}\begin{bmatrix}\pi^+_{\kappa,i}\\ \frac{\hbar}{mc+E^+_{\kappa,i}/c}\left[\frac{d}{dr}+\frac{\kappa}{r}\right]\pi^+_{\kappa,i}\end{bmatrix}\\ \Phi^-_{\kappa,i} &= N^-_{\kappa,i}\begin{bmatrix}\frac{\hbar}{mc-E^-_{\kappa,i}/c}\left[\frac{d}{dr}-\frac{\kappa}{r}\right]\pi^-_{\kappa,i}\\ \pi^-_{\kappa,i}\end{bmatrix},\end{aligned} \tag{31}$$

其中 $N^\pm_{\kappa,i}$ 是相应的适当归一化常数。最后几个基组元素的径向耦合，是在假设 $|e\phi^{\mathrm{ext}}| \ll E^\pm_{\kappa,i}$ 后由精确耦合得到的。正如 Grant 和 Quiney 所指出的，这种基函数的选择遵循自由粒子问题中大分量与小分量函数之间的精确耦合，其中 $\phi^{\mathrm{ext}}(r) = 0$。此外，能量参数 $E^\pm_{\kappa,i}$ 选为以下方程的唯一正解和负解

$$E^\pm_{\kappa,i} = \int_0^\infty dr \Phi^{\pm\dagger}_{\kappa,i}\left(r, E^\pm_{\kappa,i}\right) h^{\mathrm{Free}}_\kappa \Phi^\pm_{\kappa,i}\left(r, E^\pm_{\kappa,i}\right), \tag{32}$$

其中 h^{Free}_κ是式（15）中径向狄拉克哈密顿量 h_κ 的自由粒子形式。采用高斯基函数（第 III.2 节的式（54 和 55））时，通过直接计算可得以下自由粒子能量-动量关系

$$E^\pm_{\kappa,i} = \pm c\sqrt{\langle p^2_{\kappa,i}\rangle^\pm + m^2c^2}. \tag{33}$$

有效动量平方

$$\langle p^2_{\kappa,i}\rangle^\pm = \hbar^2\zeta^\pm_{\kappa,i}\left(|2\kappa \pm 1| + 2\right), \tag{34}$$

用高斯指数$\zeta^\pm_{\kappa,i}$和量子数 κ表示的有效动量平方，也可以直接作为相对于高斯基函数 $\pi^\pm_{\kappa,i}$ 的动量平方算符期望值获得，见公式（54和55）。公式（33）表明，每个基函数 $\Phi^\pm_{\kappa,i}$ 都与一个独特的能量参数 $E^\pm_{\kappa,i}$ 相关联，该参数控制径向分量之间的耦合强度。最后需要指出的是，如果将高斯基组替换为斯莱特基组，则发现该能量参数与 κ无关

$$E^\pm_{\kappa,i} = \pm c\sqrt{\hbar^2(\zeta^\pm_{\kappa,i})^2 + m^2c^2}. \tag{35}$$

对于两组基组，可以清楚地看出，当指数较小时 $\zeta^\pm_{\kappa,i} \to 0$、 $E^\pm_{\kappa,i} \to \pm mc^2$，式（30）的新构造就与 Shabaev等人 [53],在式（29）中给出的原始 DKB 方案相一致。

Quiney 和 Grant 的提议显然很有意义，例如，它在原子点核问题中表现出优异的能量收敛性，但在当前工作中将不再进一步讨论或检验。

II.3. 有限基组中的$\mathcal{C}$-对称性

在先前的工作中，我们考察了相对论基组对 $\mathcal{C}$-对称性的符合性 [42]。我们已经证明，如果强制大分量和小分量基函数遵循[35,第 2.11 节6]，则 DKB 构造可以具有 $\mathcal{C}$-对称性。

$$\pi^+_{\pm\kappa,i} = \pi^-_{\mp\kappa,i}, \tag{36}$$

并得出结论：使用基于高斯函数的 j 基组可以确保满足这一要求；参见 Grant 和 Quiney[22, 式(40)]。Dyall [54]，讨论了这种基组构造，其中对于具有相同 j（总角动量）量子数的基函数，正负 κ 的基函数采用相同的指数列表。我们还注意到， $\mathcal{C}$-对称性的实现可以通过更一般的条件来实现

$$\zeta^\pm_{\kappa,i} = \zeta^\mp_{-\kappa,i}, \tag{37}$$

这为优化这些指数提供了更大的灵活性，因为（一般而言）大分量和小分量高斯函数可以使用不同的指数集。高斯基组将在 III.2 节中讨论。对于上一节讨论的 Grant 和 Quiney 的 DKB 构造，同样的分析也成立。

此外，我们还考察了 KB 和 IKB 问题中的 $\mathcal{C}$-对称性实现。在这里，我们发现，如果将自由粒子解（例如参考文献 [42, 式(10、11)],中给出的解）用作基组函数

$$\pi^+_{\kappa,i} = rj_{|\kappa+\frac{1}{2}|-\frac{1}{2}}\left(k_{|\kappa|,i}r\right) \tag{38}$$

$$\pi^-_{\kappa,i} = rj_{|\kappa-\frac{1}{2}|-\frac{1}{2}}\left(k_{|\kappa|,i}r\right), \tag{39}$$

分别对于 KB 构造和 IKB 构造，此时$\mathcal{C}$-对称性会自动实现。我们注意到，对于 $\pm\kappa$ 问题，必须引入相同的一组缩放因子 $k_{|\kappa|,i}$ 其中 $i = 1, \ldots, n_\kappa$。为了解这种实现是如何达成的，我们接下来按以下步骤进行。利用参考文献 [55,Eqs.(10.1.21,22)], 中的球贝塞尔函数关系，可以直接写出 KB 处方的小分量函数为

$$\left[\frac{d}{dr}+\frac{\kappa}{r}\right]\pi^+_{\kappa,i} = +\mathrm{sgn}\left(\kappa\right)k_{|\kappa|,i}\pi^+_{-\kappa,i}.$$

该关系表明，某个 $+\kappa$ 问题的小分量函数（左侧）就是 $-\kappa$ 问题的大分量函数（右侧），从而证明这种基的选择在 $\mathcal{C}$-对称性下是对称的；参见公式 (24)。同样，对于 IKB 问题，我们得到

$$\left[\frac{d}{dr}-\frac{\kappa}{r}\right]\pi^-_{\kappa,i} = -\mathrm{sgn}\left(\kappa\right)k_{|\kappa|,i}\pi^-_{-\kappa,i}. \tag{40}$$

这些基组的主要不实用之处在于，与径向狄拉克方程的矩阵表示相关的径向积分不存在闭式表达式。

II.4. 有限基组中的真空极化

回顾一下，在径向问题中，真空极化密度写作（参见式（18））

$$\rho_\kappa^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x}) = \frac{e\,|\kappa|}{4\pi}\frac{1}{r^2}\sum_{\alpha=1}^{n_\kappa}\mathrm{sgn}\left(E_{\alpha,\kappa}\right)\rho_{\alpha,\kappa}(r)\,, \tag{41}$$

其中 $\rho_{\alpha,\ \kappa} = \varphi^\dagger_{\alpha,\ \kappa}\varphi_{\alpha,\ \kappa}$ 现在表示与给定 κ 问题中序号为 α 的数值解对应的径向概率密度，而 n_κ 表示解的总数，即基组大小。该密度可按核电荷 Z 的幂展开（ $Z\alpha$ 展开），写作

$$\begin{aligned}\rho_\kappa^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x};Z) &= \sum_{n=0}^{\infty}\rho_\kappa^{\mathrm{VP},n}(\boldsymbol{x};Z)\\ \rho_\kappa^{\mathrm{VP},n}(\boldsymbol{x};Z) &= \frac{\partial^n}{\partial Z^n}\rho_\kappa^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x};Z)\Big|_{Z=0}\frac{Z^n}{n!}.\end{aligned} \tag{42}$$

根据 Furry定理 [26], （其依据是 $\mathcal{C}$-对称性论证），任何含奇数个顶点的自由电子圈图都不会产生物理贡献。这意味着，如果所用基组具有 $\mathcal{C}$-对称性，那么所有偶数阶真空极化密度在 $\mathcal{C}$-对称性下都必须为零，正如 Wichmann 和 Kroll [1, 第849], 页以及 Gyulassy [10, 式（2.19）]所指出的。此外，我们知道，与 Z成线性的真空极化贡献（其中包含物理的 Uehling贡献）总体上呈二次发散（动量空间积分）；对 κ的所有可能取值求和后，即可得到完整的 Uehling贡献。一旦对极化张量施加规范不变性（流守恒）条件，这种发散就会降低为对数发散；例如参见 [30, 第15e节]。为消除这一发散来源，Rinker and Wilets [11], 建议通过简单相减去掉真空极化密度的线性部分

$$\rho_\kappa^{\mathrm{VP},n\geq 3}(\boldsymbol{x};Z) = \rho_\kappa^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x};Z) - \rho_\kappa^{\mathrm{VP},1}(\boldsymbol{x};Z) \tag{43}$$

$$\rho_\kappa^{\mathrm{VP},1}(\boldsymbol{x};Z) = \lim_{\delta\to 0}\frac{Z}{\delta}\rho_\kappa^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x};\delta)\,. \tag{44}$$

这些方程假设 $\mathcal{C}$-对称性已经实现，因此零势项和双势项 $\rho^{\mathrm{VP},\ \kappa\ \ 0}$以及 $\rho^{\mathrm{VP},\ \kappa\ \ 2}$均为零。此时应提醒读者，这一减除过程会同时消去所需的物理 Uehling贡献和不需要的非物理对数发散。无需担心，因为我们知道 Uehling势的精确表达式其表达式为 [56]

$$\begin{aligned}-e\varphi_{\mathrm{Ueh.}}(\boldsymbol{x}) = -\frac{2\alpha\,(Z\alpha)}{3\pi}\hbar c\int d^3y\\ \times\frac{\rho^{\mathrm{n}}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})}{|\boldsymbol{y}|}K_1\left(\frac{2\,|\boldsymbol{y}|}{\lambda\!\!\!^{-}}\right)\end{aligned} \tag{45}$$

with

$$K_1(x) = \int_1^\infty d\zeta e^{-x\zeta}\left(\frac{1}{\zeta^2}+\frac{1}{2\zeta^4}\right)\sqrt{\zeta^2-1}, \tag{46}$$

其中，$\lambda\!\!\!^{-} = \hbar/(mc)$为约化康普顿波长， ρ^{n} 是代入式（2）的任意核分布。该势在短距离处修正式（2）中的核势，并可轻松作为有效势纳入狄拉克方程，以补足缺失的物理效应。为便于数值计算，Wayne Fullerton 和 Rinker 在最后引用的文献中给出了该势的近似表达式。这个物理的（正则化）标量势满足静电麦克斯韦方程

$$\Delta\varphi_{\mathrm{Ueh.}}(\boldsymbol{x}) = -\rho_{\mathrm{Ueh.}}(\boldsymbol{x})/\epsilon_0, \tag{47}$$

其中， $\rho_{\mathrm{Ueh.}}$ 是发散的单势真空极化密度的正则化（并经重整化）版本，见式（44）（对 κ的所有取值求和）。这种密度可称为 Uehling（真空极化）密度；其表达式见文献 [1, 中的式（45）], ，适用于点核情形。

回到有限基组问题，我们注意到，如果该基组无法实现 $\mathcal{C}$-对称性，那么与外场相互作用的偶数阶 VP 密度（即 Z的偶数阶）将不会消失，因此会使数值结果失真。为消除这些不需要的项，从而得到可靠的结果，可以不用式（41）中的 $\rho_\kappa^{\mathrm{VP}}$，而改用以下真空极化密度

$$\rho_{\kappa,\mathcal{C}}^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x};Z) = \frac{1}{2}\left[\rho_\kappa^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x};Z) - \rho_\kappa^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x};-Z)\right]. \tag{48}$$

这一替换使真空极化密度自动满足 $\mathcal{C}$对称性，即使构造该密度所使用的基组并不具备这种对称性。现在我们沿用之前的推理，得到以下多势真空极化密度表达式

$$\begin{aligned}&\rho_{\kappa,\mathcal{C}}^{\mathrm{VP},n\geq 3}(\boldsymbol{x};Z)\\ &= \rho_{\kappa,\mathcal{C}}^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x};Z) - \lim_{\delta\to 0}\frac{Z}{\delta}\rho_{\kappa,\mathcal{C}}^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x};\delta)\\ &= \frac{1}{2}\left[\rho_\kappa^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x};Z) - \rho_\kappa^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x};-Z)\right]\\ &- \lim_{\delta\to 0}\frac{Z}{2\delta}\left[\rho_\kappa^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x};\delta) - \rho_\kappa^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x};-\delta)\right].\end{aligned} \tag{49}$$

我们注意到，当有限基组满足 $\mathcal{C}$-对称性时，式（41）的初始真空极化密度 $\rho_\kappa^{\mathrm{VP}}$将等于式（48）的新真空极化密度 $\rho_\kappa^{\mathrm{VP},\ \mathcal{C}}$。在动能平衡方案中将使用后一公式，此时通常不满足 $\mathcal{C}$-对称性。

III. 数值计算

本节将给出有限基组近似下真空极化密度的一些计算结果。第一部分将讨论由 $\mathcal{C}$-对称性带来的数值结果定性改进，第二部分则展示如何高效地获得定量结果。在所展示的计算中，我们采用的精细结构常数值为 $\alpha = 1/137.036$，而非 CODATA2018 [57, 表 XXXI], 中推荐的值$\alpha = 1/137.035999084(21)$，以便将我们的真空极化密度结果与 Mohr 等人 [20, 第 4 节2]此前的结果直接比较。在计算式（43、44）和式（49）的多势真空极化密度时，我们将较小的核电荷参数选为 $\delta = 10^{-6}$。由于我们采用最低阶向前有限差分公式，因此导数误差为 $\mathcal{O}(10^{-6})$ 阶。为减小这一误差，可以使用更小的 δ 值和/或更高阶的有限差分表达式。所有结果均使用 Wolfram Mathematica [58]计算。

III.1. 原子核模型

我们的计算包括以下原子核模型

1. 点核模型，其中原子核分布及其相应的标量势（分别代入方程（2））为

$$\rho^{\mathrm{n}}(\boldsymbol{x}) = \delta(\boldsymbol{x}), \tag{50}$$

$$-e\phi^{\mathrm{ext.}}(\boldsymbol{x}) = -\frac{Z\alpha}{r}\hbar c. \tag{51}$$

2. 壳层原子核（空心球）模型，其中相应地有

$$\rho^{\mathrm{n}}(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{4\pi r_{\mathrm{n}}^2}\delta(r - r_{\mathrm{n}}) \tag{52}$$

$$-e\phi^{\mathrm{ext.}}(\boldsymbol{x}) = -\frac{Z\alpha}{r_>}\hbar c, \tag{53}$$

其中，$r_> = \max(r, r_{\mathrm{n}})$ 和 r_{n} 表示壳层半径；超过该半径后，电势便从常数函数过渡为点核 $1/r$ 行为。对于铀原子，根据 Mohr等人[20,第 4.2] 节的内容，该参数应设为 $r_{\mathrm{n}} = 5.86$ fm。

除壳层原子核外，标准的扩展原子核模型还包括高斯分布、费米分布和球形分布（体电荷密度），每种模型都对应相应的参数。有关这些势的详情，请参阅文献[59–61]。选择原子核模型通常是为了使计算更具实用性。这一考虑是合理的，因为核尺寸效应对电子能量位移的影响主要由一个与均方根（RMS）电荷半径成正比的项决定 $\langle r^2\rangle^{1/2} = (\int d^3x r^2 \rho^{\mathrm{n}}(\boldsymbol{x}))^{1/2}$；例如，参见文献 [62, 第 8 节。3]以及 [63]。Johnson 和 Soff 在文献[64, 式（20）], 中给出了均方根函数关于原子质量 A 的经验公式，据此可以确定原子核参数（例如 r_{n}），Visscher 和 Dyall 在文献 [59]中即采用了这种方法。

III.2. 高斯基函数

在有限基组计算中，我们将使用以下大分量和小分量高斯基函数

$$\pi^{+}_{\kappa,i}(r) = r^{|\kappa+\frac{1}{2}|+\frac{1}{2}} e^{-\zeta^{+}_{\kappa,i} r^2} \tag{54}$$

$$\pi^{-}_{\kappa,i}(r) = r^{|\kappa-\frac{1}{2}|+\frac{1}{2}} e^{-\zeta^{-}_{\kappa,i} r^2}. \tag{55}$$

对于与某个 κ 量子数相关的每个径向问题，我们将引入一组指数 $\zeta^{\pm}_{\kappa,\,i}$ 对应 $i = 1, \ldots\ldots, n^{\pm}_{\kappa}$，其中添加 $\pm$ 符号以区分大分量和小分量的指数。此外，我们注意到，这些函数的径向幂次经过选择，使其在距原点极短距离处，能够分别针对 1）球形自由粒子问题[42, 第 2.3 节 1], 以及 2）扩展原子核的核模型情形 [4, 第 5.4 节1], 描述精确解在 r中的正确领先阶。此外，Ishikawa等人 [65] 指出，这些高斯函数符合精确解的下一个径向阶数。这表明，高斯函数非常适合模拟（有限）核区域内径向函数的行为。此外，这些函数在数学上的重要性在于，径向积分（在矩阵表示中）可以解析求得，从而避免数值积分。着眼于未来，我们注意到，除了这些有趣的特性之外，高斯型函数还因与多中心双电子积分相关的高斯乘积定则，在分子计算中发挥着重要作用；这一点最早由 Boys 在文献 [66] 中指出；另见文献 [67, 附录 A] 和 [68, 第 9 节 2]。应当注意，高斯函数的衰减速度快于精确解（指数衰减）；这不会造成问题，因为我们旨在研究真空极化过程，而这是一种非常局域的效应。我们将使用通过偶极化方案生成的高斯指数

$$\zeta_{\kappa,i} = \zeta_{\kappa,1}\left(\zeta_{\kappa,n}/\zeta_{\kappa,1}\right)^{\frac{i-1}{n-1}}, \quad \text{for } i = 1, \ldots, n \tag{56}$$

其中，我们将指定最小和最大指数$\zeta_{\kappa,\,1}$ 和 $\zeta_{\kappa,\,n}$，以及指数的数量 n。在本文中，我们将使用三组高斯指数，其相关参数列于表 I 中。

在所有给出的结果中，我们将为两个 $\pm\kappa$ 问题以及大分量和小分量函数采用相同的高斯指数列表。这种设置

基	$\zeta_{\kappa,1}$	$\zeta_{\kappa,n}$	n
10G	10^3	10^7	10
50G	10^3	10^{11}	50
150G	10^3	10^{11}	150

表 I：高斯基组参数。

对应于第 II.3 节讨论的 j-基组，并在双动能平衡框架中实现了 $\mathcal{C}$-对称性，这一点可由式（37）看出，且已在我们此前的工作中指出，参见文献 [42, 第 2.3 节。1] 和 [35, 第 2.11 节。6]。

III.3. 自由电子真空极化密度

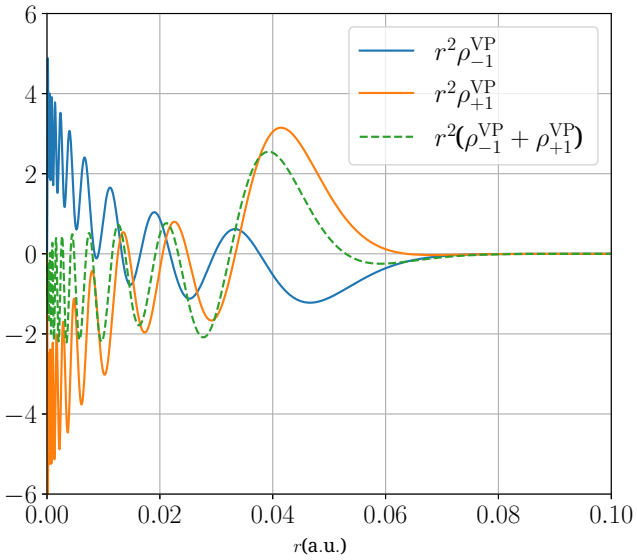
如第 II 节所述，在自由粒子的球对称问题中，由于能量正负相反的解之间相互抵消，真空极化密度总和为零，且κ。因此，我们使用表 I 中的 10G 高斯基组，对 $\kappa = \pm 1$ 问题进行了自由粒子计算（$Z = 0$）。在第一次计算中，我们在动能平衡基组构造下计算了式（41）的真空极化密度总和，此时 $\mathcal{C}$对称性被破坏；对两种 $\kappa = \pm 1$ 问题均进行了计算，并在图 1a 中展示所得结果。该图显示，两个真空极化密度分量之和不为零，确实表明 $\mathcal{C}$对称性遭到破坏。在第二次计算中，我们在 DKB 构造下计算了相同的真空极化密度，此时 $\mathcal{C}$对称性得到遵守，并在图 1b 中展示相应结果。与前一结果相反，我们发现真空极化密度分量（$\pm\kappa$）完全抵消（在数值精度范围内），Grant 和 Quiney[22]也指出了这一点。

现在我们转向原子问题，其中 $Z \neq 0$，并展示如何利用 $\mathcal{C}$-对称性来获得更有希望的计算结果。

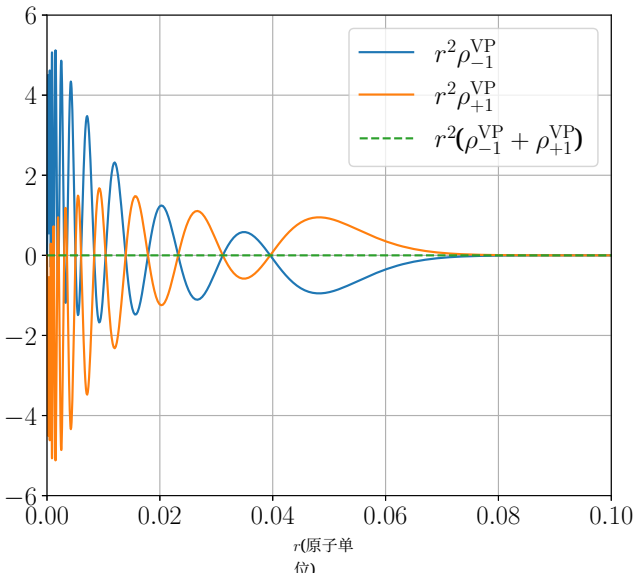
III.4. 总真空极化密度

我们采用之前相同的计算方法（使用 KB 和 DKB 构造），但这次使用 $Z = 92$ 的点核，并仔细考察距离 $r \geq \lambda$处的真空极化密度行为。结果见图 2。与 KB 计算不同，DKB 计算再次给出了更符合物理规律的结果：在距离大于约化康普顿波长处，真空极化密度呈衰减趋势，如图 2b 所示；而图 2a 中仍存在虚假的贡献。

总真空极化密度可以按外部势 (Z) 的幂次展开，如式 (42) 所示，一阶贡献来自自由真空极化密度$\rho_\kappa^{\mathrm{VP}}(\boldsymbol{x}; 0)$。在 KB构造中，该贡-献不为零，因此总真空极化密度会受到非零自由真空极化密度的污染，这一点在比较图 (1a) 与图 (2a) 时可以看出。其他污-



(a) KB 计算

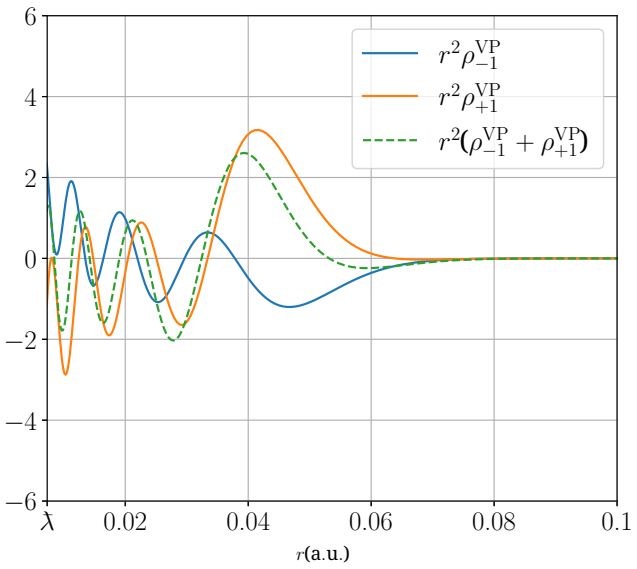


(b) DKB 计算

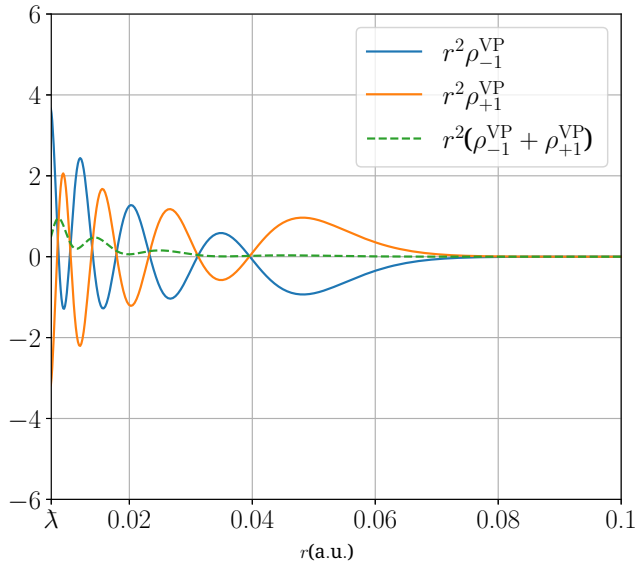
图 1：使用 10G 基的自由真空极化密度。

染还将来自 Z 的所有偶数阶中非零的（伪）真空极化贡献，其幅度逐渐减小。

尽管对真空极化密度进行任何数值计算（在有限基组近似下）都会得到有限的数值结果，但由于其中包含核电荷参数 Z 的线性贡献，该结果仍然发散。通过逐步增大有限基组的大小（加入更多高斯指数），并发现所得密度始终不收敛，可以观察到这种发散行为；尤其是在有限基组中加入更多局域函数（具有更大的指数）时更是如此。因此，接下来我们将考虑通过一个简单的步骤去除线性贡献，并分离出



(a) 动能平衡计算



(b) DKB 计算

图 2：点核铀原子的真空极化密度。

不含发散项的多势真空极化密度。

III.5. 使用 DKB 的多势真空极化密度

利用 Wichmann 和 Kroll 提出的格林函数构造方法， [1], Soff 和 Mohr [13] 根据存在壳层原子核时狄拉克库仑格林函数的解析表达式，写出了真空极化密度表达式；随后，他们减去了用壳层原子核势和自由格林函数表示的线性贡献。对剩余积分进行了数值计算，并给出了第一 $\kappa = \pm 1$、.....、 ± 5 个势的真空极化密度，问题见 [20, 第 4.2 节，图 9]。

另一方面，我们决定从有限基组的角度解决这一问题，并证明我们能够以较低的计算成本（无需数值积分），利用任意径向核电荷分布，达到很高的精度，复现相同的结果。

我们首先使用 50G 基组计算了点核分布单电子铀原子（$Z = 92$）的多势真空极化密度，并在图 3 中给出结果。上、下两幅图分别展示了短距离和相对大距离处的多势真空极化密度。红色虚线标示核半径 r_{n}，相关讨论见第 III.1 节。我们观察到，点核附近的真空极化密度质量很差；随着基组大小逐渐增加，这一问题依然存在，其原因可归结为以下两点。首先，我们的径向解是在高斯基组中构造的，而高斯基组无法正确描述点核附近波函数的径向行为，正如文献 [69,第 7] 章所述。其次，各种动能平衡构造（KB、IKB 和 DKB）都假设核势满足 $|\phi^{\mathrm{ext}}(r)| \ll mc^2$；显然，点核并不符合这一条件，尤其是在 $r \to 0$ 极限下。尽管如此，我们观察到，在距离为$r > \lambda$处，我们的点核结果能够复现 Mohr 等人 [20] 的有限核结果。Grant [4, 第 5.8 节和第 5.9] 节详细讨论了专为描述点核问题中狄拉克径向波函数（L 型和 S型旋量）并考虑其奇异性而设计的基组。最后我们指出，额外计算表明，增大基组大小后，图 3b 中 $r > 4\lambda$ 处的波动行为可以完全消除。

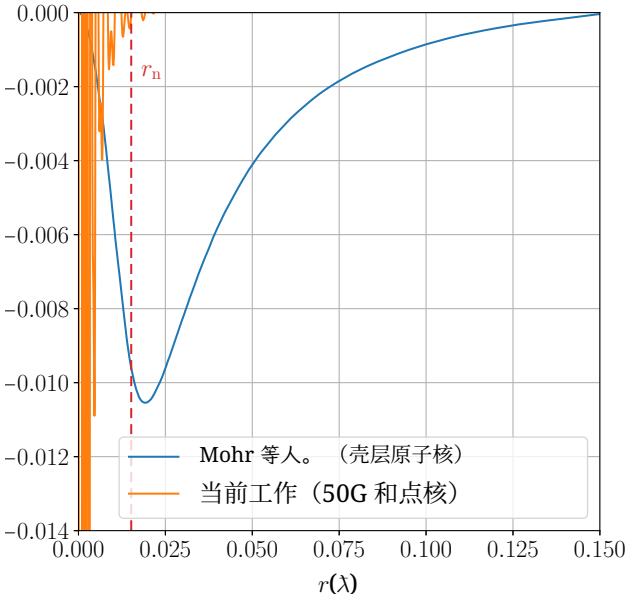
接下来，我们使用半径为 r_{n} 的壳层原子核模型进行了相同的计算，并将所得结果展示在图 4 中。我们清楚地观察到，在小距离和（相对）大距离处，结果都与Mohr等人的结果高度一致。

使用更大的（150G）基组大小重复上一次计算后，结果达到了完美一致，尤其是在 $r > 4\lambda$ 处，如图 5 所示。

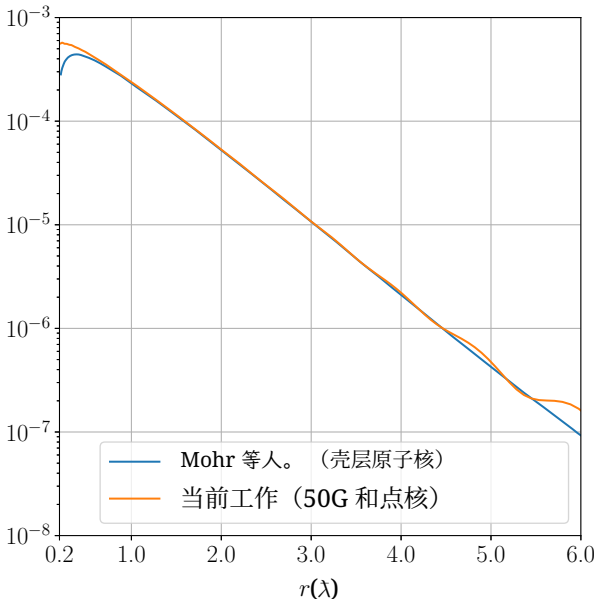
III.6. 具有多势的真空极化密度 KB

我们已经表明，在使用 KB 处方构建相对论基组时，会得到非物理结果，例如非零的自由真空极化密度，以及在大于约化康普顿波长λ的距离处不衰减的原子真空极化密度。

在本节中，我们将展示，通过采用第 II.4 节中讨论的公式，可以自动满足 $\mathcal{C}$-对称性，并超越与 KB 处方相关的虚假限制，或任何违反 $\mathcal{C}$-对称性的其他基组构造。此外，我们还将展示，在 KB构造中可以高效地计算多势真空极化密度。

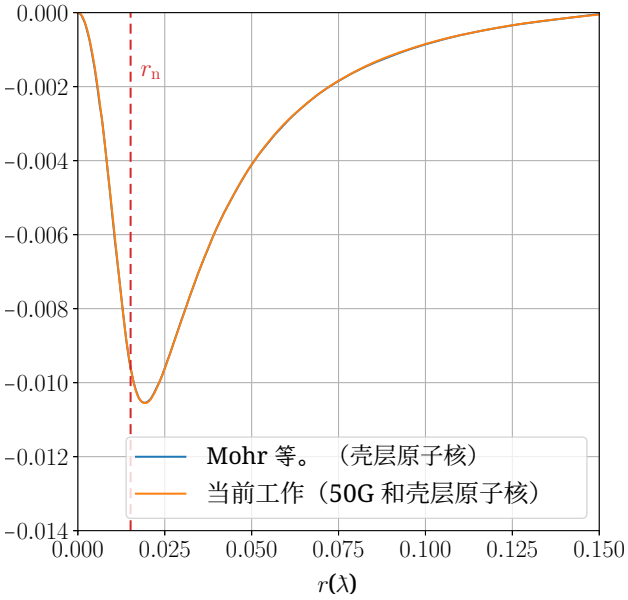


(a) 短距离

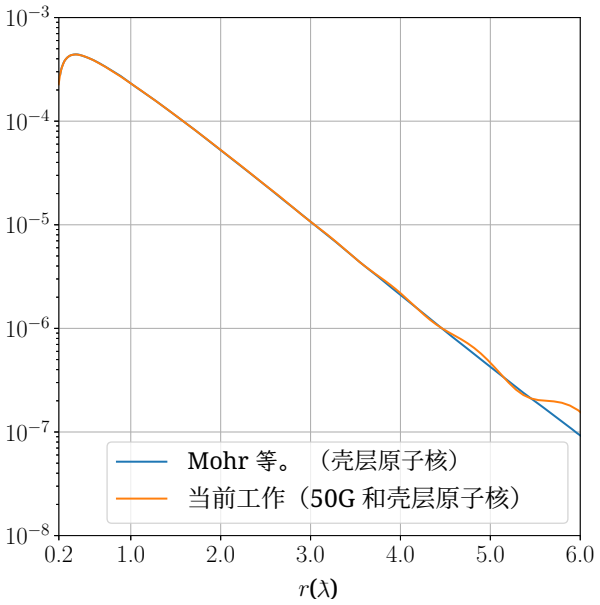


(b) 大距离

图 3：使用 DKB、50G 基组和点核计算的多势真空极化密度 $\lambda r^2 \rho^{\mathrm{VP}}{}_{,\ \ n\geq 3}{}_{|\kappa|=1}$ 。



(a) 短距离



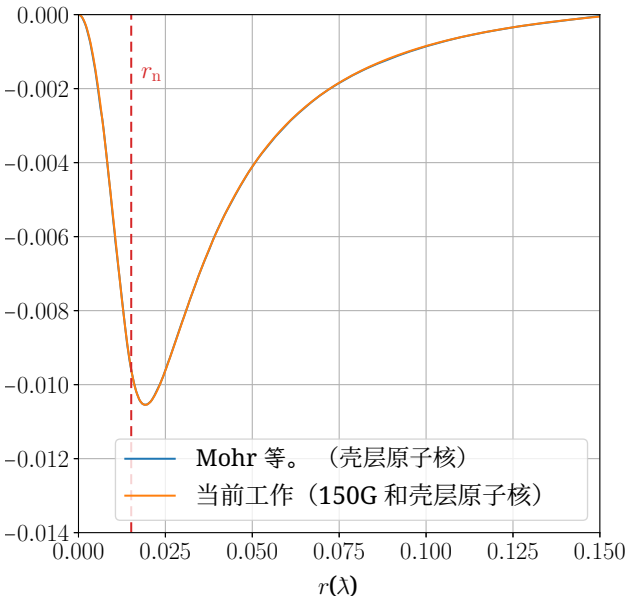
(b) 大距离

图 4：使用 DKB、50G 基组和壳层原子核计算的多势真空极化密度 $\lambda r^2 \rho^{\mathrm{VP}}{}_{,\ \ n\geq 3}{}_{|\kappa|=1}$ 。

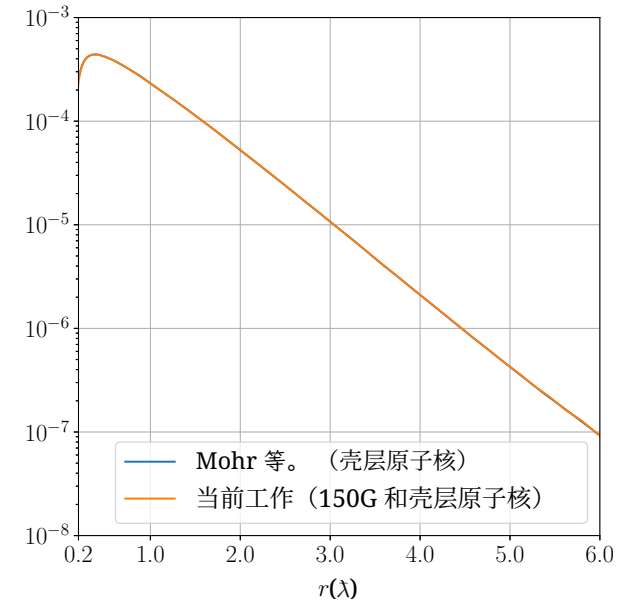
我们提醒读者，在自由粒子情况下（$Z = 0$），式（48）和式（49）中的总真空极化密度和多势真空极化密度均为零。为展示式（49）的实用性，我们利用它计算单电子铀问题中的多势真空极化密度，并采用在 KB 基组构造中计算得到的解。我们针对壳层原子核问题进行了四次计算，分别取$Z = \pm\delta$和 ± 92，并在图 6 中给出了最终的真空极化密度。所得结果与 Mohr等人的结果非常吻合，并证明多势真空极化密度可以高效地可在通常基于KB构造（其中 $\mathcal{C}$-对称性通常会被破坏）的标准分子程序（有限基组）中高效且准确地计算。

IV. 结论

本文研究了有限基组近似下单电子原子真空极化电荷密度的构造，特别关注

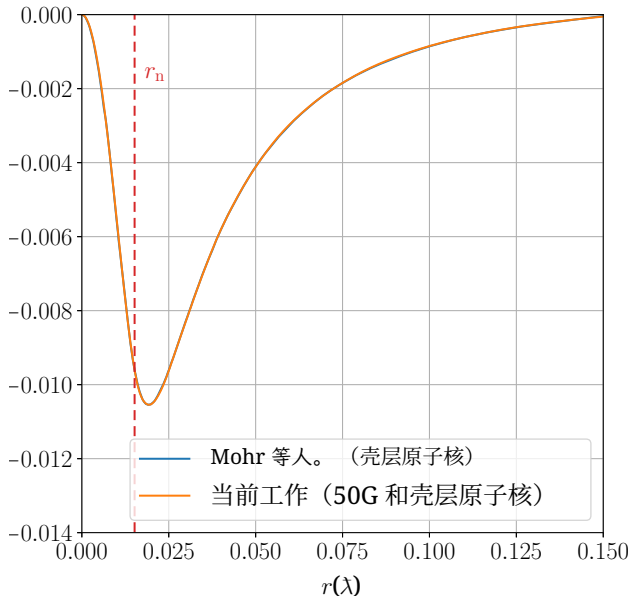


(a) 短距离

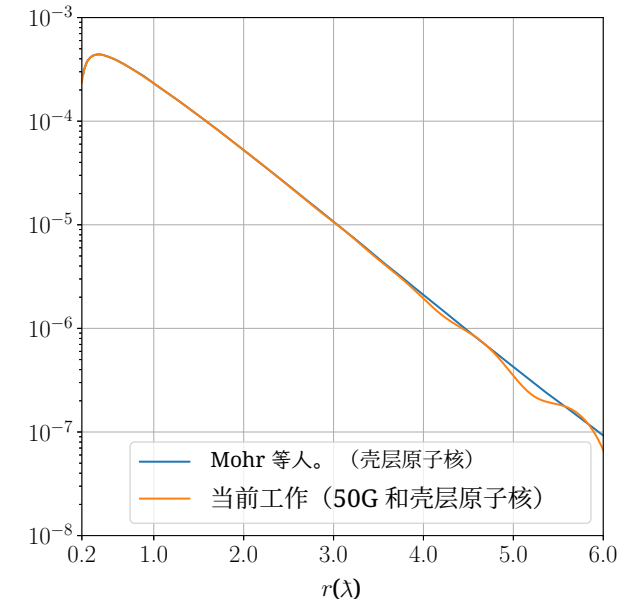


(b) 大距离

图 5：使用 DKB、150G基组和壳层原子核计算得到的多势真空极化密度 $\lambda r^2 \rho^{\mathrm{VP}}{}_{,\ |\kappa|=1}^{\ n\geq 3}$ 。



(a) 短距离



(b) 大距离

图 6：使用动能平衡、50G 基组和壳层原子核计算得到的多势真空极化密度 $\lambda r^2 \rho^{\mathrm{VP}}{}_{,\ |\kappa|=1}^{\ n\geq 3}$ 。

无发散的多势贡献。此外，我们还表明，在我们的情形下，真空极化三流因时间反演对称性而消失。

关于有限基组问题，我们发现，遵循 $\mathcal{C}$-对称性对于获得物理上有效的真空极化密度结果至关重要。我们注意到，在 DKB 构造中，一旦正确匹配大分量和小分量基函数， $\mathcal{C}$-对称性的实现便体现为总真空极化密度消失。此外，我们在 $\mathcal{C}$-对称基组中，采用扩展的 nu-

清分布（壳层模型）计算了该总真空极化密度，并减去了其中的线性贡献（在 Z 中），对数真空极化发散包含于此。所得结果与 Mohr等人 [20,第 4.2] 节的早期结果高度吻合。

在标准 KB构造中， $\mathcal{C}$对称性通常会遭到破坏，因此计算得到的真空极化密度会受到伪（非零）贡献的污染。此外，我们已经表明，在这一构造中，可以通过选取大分量自由粒子解来强制满足 $\mathcal{C}$对称性

（球贝塞尔函数）作为大分量基函数。由于 KB耦合，小分量基函数会自动成为小分量自由粒子解。同样的分析也适用于 IKB构造。这种基的主要缺点是，无法将狄拉克方程矩阵表示中的径向积分写成闭合解析形式，因此必须采用数值积分方法。此外，我们已经表明，只需对真空极化密度表达式而非基组施加 $\mathcal{C}$对称性，就能克服 KB 在计算真空极化密度方面的不足。这一结果表明，任何按照 KB 处方构造狄拉克矩阵表示的相对论有限基（分子或原子）程序（大多数分子代码均属此类），都能高效地计算多势真空极化效应；这种方法不再局限于纳入与点核库仑势的三阶真空极化修正相关的有限有效真空极化势。

最后需要指出的是，除了数值效率之外，我们所提出的多势真空极化密度计算方法的重要性还在于，它可以应用于具有任意径向核电荷分布的径向狄拉克问题。因此，对于无法获得相关格林函数解析表达式的狄拉克问题，该方法尤其具有重要意义。

致谢

我们感谢 Peter Mohr（NIST）提供已发表于文献[20，图 9]中的单电子铀原子的高分辨率多势真空极化密度。我们还感谢 Julien Toulouse（巴黎）所进行的有益讨论。本项目由欧洲研究委员会（ERC）根据欧盟地平线2020研究与创新计划资助（资助协议编号：101019907）。

[1] E. H. Wichmann 和 N. M. Kroll，《物理评论》101，843（1956）。[2] D. Hylton，《数学物理学杂志》25，1125（1984）。[3] V. A. Yerokhin 和 A. V. Maiorova，《Symmetry》12，10 3390 12050800 2020。/sym（）。[4] I. P. Grant，《原子与分子的相对论量子理论》（Springer-Verlag New York，纽约，2007）。[5] R. A. Swainson 和 G. W. F. Drake，《物理学杂志 A：数学与通论》24，95（1991）。[6] R. Hill，《氢样波函数》，载于《Springer 原子、分子与光学物理手册》，G. Drake 编（Springer New York，纽约，NY，2006），第153–171页。[7] E. A. Uehling，《物理评论》48，55（1935）。[8] J. Blomqvist，《核物理B》48，95（1972）。[9] G. A. Rinker 和 L. Wilets，《物理评论快报》31，1559（1973）。[10] M. Gyulassy，《有限半径原子核的高阶真空极化：在μ子铅原子和重离子碰撞中的应用》，博士论文，加利福尼亚大学伯克利分校。（1974）。[11] G. A. Rinker 和 L. Wilets，《物理评论 A》12，748（1975）。[12] E. Borie 和 G. A. Rinker，《现代物理评论》54，67（1982）。[13] G. Soff 和 P. J. Mohr，《物理评论 A》38，5066（1988）。[14] L. S. Brown、R. N. Cahn 和 L. D. McLerran，《物理评论 D》12，609（1975）。[15] A. R. Neghabian，《物理评论 A》27，2311（1983）。[16] J. M. Schmidt、G. Soff 和 P. J. Mohr，《物理评论 A》40，2176 1989（）。[17] R. Lee 和 A. Milstein，《物理快报A》189，72（1994）。[18] J. Sapirstein 和 K. T. Cheng，《物理评论 A》68，042111（2003）。[19] G. Soff 和 P. J. Mohr，《物理评论 A》40，2174（1989）。[20] P. J. Mohr、G. Plunien 和 G. Soff，《物理报告》293，227（1998）。[21] H. Persson、I. Lindgren、S. Salomonson 和 P. Sunnergren，《物理评论 A》48，2772（1993）。[22] I. Grant 和 H. Quiney，《Atoms》**10**，10 3390 10040108 2022。/atoms（）。[23] P. Sunnergren，《少电子离子的完整单圈量子电动力学计算：电子-电子相互作用、塞曼效应与超精细结构的应用》，博士论文，哥德堡大学（1998）。[24] I. Grant，《相对论原子结构》，载于《Springer原子、分子与光学物理手册》，G. Drake 编（Springer New York，纽约，NY，2006），第 325–357 页。[25] R. E. Stanton 和 S. Havriliak，《化学物理学杂志》**81**，1910（1984）。[26] W. H. Furry，《物理评论》**51**，125（1937）。[27] J. Schwinger，《物理评论》**82**，664（1951）。[28] R. P. Feynman，《物理评论》**76**，749（1949）。[29] C. Itzykson 和 J. Zuber，《量子场论》，多佛物理学丛书（Dover Publications，1980）。[30] S. S. Schweber，《相对论量子场论导论》（Dover Publications，2011）。[31] W. Greiner 和 J. Reinhardt，《量子电动力学》，第 4 版（Springer-Verlag Berlin Heidelberg，2009）。[32] W. Greiner、B. Müller 和 J. Rafelski，《强场量子电动力学》（Springer Berlin Heidelberg，1985）。[33] R. Peierls，《伦敦皇家学会会刊》**146**，420（1934）。[34] P. Indelicato、P. J. Mohr 和 J. Sapirstein，《物理评论 A》**89**，042121（2014）。[35] M. Salman，《量子化学中的量子电动力学修正》，博士论文，图卢兹第三大学（2022）。[36] F. Schwabl，《高级量子力学》，第 4 版（Springer Berlin, Heidelberg，2008）。[37] P. A. M. Dirac，《剑桥哲学学会数学会刊》**30**，150（1934）。[38] J. Schwinger，《物理评论》**74**，1439（1948）。[39] J. Schwinger，《物理评论》**75**，651（1949）。[40] W. R. Johnson，《原子结构理论》（Springer-Verlag Berlin Heidelberg，2007）。

[41] R. Szmytkowski, 《物理学杂志 A：数学与通论》**38**, 8993（2005）。[42] M. Salman 和 T. Saue, 《Symmetry》**12**，10 3390 12071121 2020。/sym（）。[43] W. Kutzelnigg, 《国际量子化学杂志》**25**，107（1984）。[44] I. Tupitsyn 和 V. Shabaev, 《光学与光谱学》**105**，183（2008）。[45] S. P. Goldman, 《物理评论 A》**31**，3541（1985）。[46] M. Lewin 和 É. Séré, 《伦敦数学学会会刊》**100**，864（2009）。[47] M. Lewin 和 É. Séré, 《狄拉克计算中的伪模及其避免方法》，载于《物理、化学与数学中的多电子方法：多学科视角》，V. Bach 和 L. Delle Site 编（施普林格国际出版公司，尚，2014），第 31–52 页。[48] W. Schwarz 和 H. Wallmeier, 《分子物理学》**46**，1045（1982）。[49] I. P. Grant, 《物理评论 A》**25**，1230（1982）。[50] K. G. Dyall、I. P. Grant 和 S. Wilson, 《物理学杂志 B：原子与分子物理学》**17**，493（1984）。[51] W. Kutzelnigg, 《化学物理学杂志》**126**，201103（2007）。[52] Q. Sun、W. Liu 和 W. Kutzelnigg, 《理论化学学报》**129**，423（2011）。[53] V. M. Shabaev、I. I. Tupitsyn、V. A. Yerokhin、G. Plunien 和 G. Soff, 《物理评论快报》**93**, 130405（2004）。[54] K. G. Dyall 和 K. Fægri, 《理论化学学报》**94**，39（1996）。[55] M. Abramowitz 和 I. A. Stegun 编, 《数学函数手册：公式、图表与数学表格》，第 10 版（美国国家标准局，

准（现为：美国国家标准与技术研究院），1972）。[56] L. W. Fullerton 和 G. A. Rinker, 《物理评论 A》**13**，1283（1976）。[57] E. Tiesinga、P. J. Mohr、D. B. Newell 和 B. N. Taylor, 《物理与化学参考数据杂志》**50**，033105（2021）。[58] Wolfram Research, Inc.，Mathematica，2020。[59] L. Visscher 和 K. Dyall, 《原子数据与核数据表》**67**，207（1997）。[60] D. Andrae, 《物理学报告》**336**, 413（2000）。[61] P. Norman、K. Ruud 和 T. Saue, 《分子性质的原理与实践：理论、建模与模拟》（威利出版社，新泽西州霍博肯，2018）。[62] C. Froese Fischer、T. Barge 和 P. Jönsson, 《计算原子结构：MCHF 方法》（CRC 出版社，泰勒与弗朗西斯出版集团，1997）。[63] A. Almoukhalalati、S. Knecht、H. J. Aa. Jensen、K. G. Dyall 和 T. Saue, 《化学物理学杂志》**145**，074104（2016）。[64] W. Johnson 和 G. Soff, 《原子数据与核数据表》**33**，405（1985）。[65] Y. Ishikawa、R. Baretty 和 R. Binning Jr, 《化学物理快报》**121**，130（1985）。[66] S. F. Boys, 《伦敦皇家学会会刊 A 辑》**200**，542（1950）。[67] A. Szabo 和 N. S. Ostlund, 《现代量子化学：高级电子结构理论导论》（Dover Publications，1996）。[68] T. Helgaker、P. Jørgensen 和 J. Olsen, 《分子电子结构理论》（约翰·威立父子公司，2000）。[69] K. G. Dyall 和 K. Fægri, 《相对论量子化学导论》（牛津大学出版社，2007）。