

УДК 539.184.01

## РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ПОПРАВКИ К ТЕРМАМ ДЛЯ РЯДА СОСТОЯНИЙ ЛЕГКИХ АТОМОВ

У. И. Сафронова

Для расчета релятивистских поправок были рассмотрены все члены оператора Брейта, описывающие сдвиг термов. Результаты представлены в виде  $E^{rel} = \frac{\alpha^2}{4} (E^{(0)} Z^4 + \Delta E^{(1)} Z^3)$ . Величины  $E^{(0)}$  и  $\Delta E^{(1)}$  рассчитаны для термов конфигураций  $1s^2 2s^{n_1} 2p^{n_2}$  ( $2 \geq n_1 \geq 0$ ,  $6 \geq n_2 \geq 0$ ).

Полевая форма теории возмущений успешно применяется для расчета энергии атомных систем. Разложение в ряд по  $Z^{-1}$  хорошо сходится по крайней мере для состояний легких атомов. Это дает возможность надеяться, что и для других атомных характеристик мы можем получить хорошую сходимость. В настоящей работе мы рассмотрим расчет релятивистских поправок к термам, при этом мы ограничимся рассмотрением только оператора Брейта. В работе [1] было получено разложение энергии в ряд по  $Z^{-1}$  ( $E = E_0 Z^2 + \Delta E_1 Z + \Delta E_2$ ) для ряда состояний легких атомов. Ниже будет получено для тех же состояний разложение по  $Z^{-1}$  для релятивистской коррекции к термам. Ввиду сложности расчета мы ограничимся расчетом лишь двух членов ряда: нулевого и первого. В первой части работы будет развита теория возмущений по межэлектронному взаимодействию для расчета релятивистских поправок, обусловленных оператором Брейта. Во второй части приводятся результаты расчета сдвигов термов конфигураций  $1s^2 2s^{n_1} 2p^{n_2}$  ( $2 \geq n_1 \geq 0$ ,  $6 \geq n_2 \geq 0$ ). Результаты представлены в виде  $E^{rel} = \frac{\alpha^2}{4} (E^{(0)} Z^4 + \Delta E^{(1)} Z^3)$ .

### Теория возмущений для $E^{rel}_0$

Как известно [2], гамильтониан Брейта, описывающий сдвиг термов, имеет вид

$$\left. \begin{aligned}
 H_B &= H_1 + H_2 + H_{4'} + H_{4''} + H_{5'}, \\
 H_1 &= -\frac{\alpha^2}{8} \sum_i \nabla_i^4, \\
 H_2 &= -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \left( \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j + \frac{\mathbf{r}_{ij} (\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_i) \mathbf{p}_j}{r_{ij}^2} \right), \\
 H_{4'} &= \frac{\alpha^2}{2} \pi Z \sum_i \delta^3(\mathbf{r}_i), \\
 H_{4''} &= -\alpha^2 \pi \sum_{i,j} \delta^3(\mathbf{r}_{ij}), \\
 H_{5'} &= -\frac{8}{3} \alpha^2 \pi \sum_{i,j} (\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j) \delta^3(\mathbf{r}_{ij}).
 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Следуя [3], удобно представить гамильтониан Брэйта в представлении вторичного квантования. В гамильтониане Брэйта имеются одночастичные и двухчастичные операторы. В представлении вторичного квантования для одночастичных и двухчастичных операторов соответственно имеем

$$\left. \begin{aligned} H_1 &= \sum_{j_1 j_2} V_{j_1 j_2} a_{j_1}^+ a_{j_2}, \\ H_2 &= \frac{1}{2} \sum_{j_1 j_2 j_3 j_4} V_{j_1 j_2; j_3 j_4} a_{j_1}^+ a_{j_2}^+ a_{j_3} a_{j_4}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} V_{j_1 j_2} &= \int d\mathbf{r} \sum_{\sigma} \psi_{j_1}^*(\mathbf{r}, \sigma) H(\mathbf{r}, \sigma) \psi_{j_2}(\mathbf{r}, \sigma), \\ V_{j_1 j_2; j_3 j_4} &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \psi_{j_1}^*(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \psi_{j_2}^*(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \times \\ &\times H(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2) \psi_{j_3}(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \psi_{j_4}(\mathbf{r}_1, \sigma_1). \end{aligned}$$

Функциями вторичного квантования удобно выбрать водородоподобные функции

$$\psi_j(\mathbf{r}, \sigma) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \eta_{m_s}(\sigma). \quad (3)$$

Для проведения суммирования по проекциям моментов представим матричные элементы  $V_{j_1 j_2}$ ,  $V_{j_1 j_2; j_3 j_4}$  с разделенными радиальными и угловыми частями. В соответствии с обозначениями в (1) имеем для  $V_{j_1 j_2}$ ,  $V_{j_1 j_2; j_3 j_4}$  следующие выражения:

$$V_{j_1 j_2}^1 = -\frac{\alpha^2}{8} Z^{4\delta_{l_1, l_2}} \delta_{m_1, m_2} \delta_{m_{s_1}, m_{s_2}} \int_0^\infty dr \left(2 - \frac{r}{n_1^2}\right) \left(2 - \frac{r}{n_2^2}\right) R_{n_1 l_1}(r) R_{n_2 l_2}(r), \quad (4)$$

$$V_{j_1 j_2}^{4'} = -\frac{\alpha^2}{8} Z^{4\delta_{l_1, 0} \delta_{l_2, 0} \delta_{m_1, 0} \delta_{m_2, 0} \delta_{m_{s_1}, m_{s_2}}} R_{n_1 0}(0) R_{n_2 0}(0), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} V_{j_1 j_2; j_3 j_4}^{4''} &= -\frac{\alpha^2}{4} Z^3 \int_0^\infty dr r^2 R_{n_1 l_1}(r) R_{n_2 l_2}(r) R_{n_3 l_3}(r) R_{n_4 l_4}(r) \delta_{m_{s_1}, m_{s_3}} \delta_{m_{s_2}, m_{s_4}} \times \\ &\times \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l_3 + 1)(2l_4 + 1)} \sum_{l m} (-1)^{m+m_1+m_2} (2l + 1) \begin{pmatrix} l_1 & l_3 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l_2 & l_4 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & l_1 & l \\ m_3 & -m_1 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_4 & l_2 & l \\ m_4 & -m_2 & -m \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} V_{j_1 j_2; j_3 j_4}^{5'} &= -\alpha^2 Z^3 \int_0^\infty dr r^2 R_{n_1 l_1}(r) R_{n_2 l_2}(r) R_{n_4 l_4}(r) R_{n_3 l_3}(r) \times \\ &\times \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l_3 + 1)(2l_4 + 1)} \sum_{\mu} (-1)^{\mu+1+m_{s_3}+m_{s_4}} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ m_{s_3} & -m_{s_1} & \mu \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ m_{s_4} & -m_{s_2} & -\mu \end{pmatrix} \sum_{l m} (-1)^{m+m_1+m_2} (2l + 1) \begin{pmatrix} l_1 & l_3 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_4 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l_3 & l_1 & l \\ m_3 & -m_1 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_4 & l_2 & l \\ m_4 & -m_2 & -m \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned}
V_{j_1 j_2; j_4 j_3}^2 &= -\frac{\alpha^2}{2} Z^{3\delta} {}_{m_{s_1}, m_{s_3}} \delta_{m_{s_2}, m_{s_4}} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)(2l_4+1)} \times \\
&\times \sum_k \sum_{lm} (-1)^{m+m_1+m_2} \binom{l_1 l_3 k}{0 0 0} \binom{l_2 l_4 k}{0 0 0} \binom{l_3 l_1 l}{m_3 -m_1 m} \binom{l_4 l_2 l}{m_4 -m_2 m} \times \\
&\times \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{n_1 l_1}(r_1) R_{n_2 l_2}(r_2) \times \\
&\times \left[ \delta_{l, k} \left\{ 2 \frac{l(l+1)}{(2l+1)(2l-1)} U_{l-1}(r_1, r_2) Q(l_1 l_3 l; r_1) Q(l_2 l_4 l; r_2) + \right. \right. \\
&+ 2 \frac{l(l+1)}{(2l+1)(2l+3)} U_{l+1}(r_1, r_2) P(l_1 l_3 l; r_1) P(l_2 l_4 l; r_2) - \\
&- \frac{l(l+1)}{2l+1} \theta(r_1 - r_2) (r_1^2 - r_2^2) \frac{r_1^{l-1}}{r_1^{l+2}} P(l_1 l_3 l; r_1) Q(l_2 l_4 l; r_2) - \\
&- \frac{l(l+1)}{2l+1} \theta(r_2 - r_1) (r_2^2 - r_1^2) \frac{r_2^{l-1}}{r_2^{l+2}} Q(l_1 l_3 l; r_1) P(l_2 l_4 l; r_2) \left. \right\} - \\
&- \delta_{l, k-1} \frac{1}{r_1 r_2} U_l(r_1, r_2) \sqrt{l_3(l_3+1)(2l_3+1)l_4(l_4+1)(2l_4+1)} \times \\
&\times 2 \frac{(2l+1)(2l+3)}{l} \left[ \binom{l+1 l_3 l_1}{l_3 l_1 1} \left[ \binom{l+1 l_4 l_2}{l_4 l_2 1} \right] R_{n_4 l_4}(r_2) R_{n_3 l_3}(r_1), \quad (8)
\end{aligned}$$

где

$$\left. \begin{aligned}
P(l_1 l_3 l; r) &= -\frac{1}{r} \frac{l(l+1) + l_3(l_3+1) - l_1(l_1+1)}{2(l+1)} + \frac{d}{dr}, \\
Q(l_1 l_3 l; r) &= -\frac{1}{r} \frac{l(l+1) + l_3(l_3+1) - l_1(l_1+1)}{2l} - \frac{d}{dr}.
\end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Приведенные матричные элементы дают возможность, используя полевую форму теории возмущений, получить релятивистские поправки в виде ряда по степеням  $Z$ , как это было получено для  $\Delta E$ .

Как следует из [3], для сдвига, обусловленного одночастичными операторами, имеем

$$E_1^{rel} = - \sum_{kk'} V_{kk'} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\langle T \{ a_k(t) a_{k'}^+(t+0) S_\alpha(-\infty, \infty | g) \} \rangle}{\langle S_\alpha(-\infty, \infty | g) \rangle}, \quad (10)$$

где  $V_{kk'}$  — матричный элемент типа  $V_{kk'}^1$ ,  $V_{kk'}^{4'}$ . Усреднение  $\langle \dots \rangle$  проводится по исходному состоянию с  $n$  электронами (дырками) в незаполненной (заполненной) оболочке [1].  $S$ -матрица включает в себя разложение по степеням  $V$ , где  $V$  — матричные элементы оператора электростатического взаимодействия электронов. Аналогичную формулу мы получим и для сдвига, обусловленного двухчастичными операторами. Следует далее заметить, что для сдвига, обусловленного одночастичными операторами, ведущий член разложения по  $Z$  является  $Z^4$ , а для сдвига, обусловленного двухчастичными операторами,  $-Z^3$ . Ввиду сложности расчета, мы, как и в работе [4], ограничимся расчетом лишь двух членов, т. е. для  $E_1^{rel}$  получим

$$E_1^{rel} = \frac{\alpha^2}{4} (E^{(0)} Z^4 + \Delta E^{(1)} Z^3).$$

В связи с этим мы только для  $E_1^{rel}$  разовьем теорию возмущений и рассчитаем первый порядок. Для сдвига, обусловленного двухчастичными операторами, мы ограничимся расчетом лишь нулевых членов.

Из (10) для  $E^{(0)}$  легко находим (рис. 1)

$$\frac{\alpha^2}{4} Z^4 E^{(0)} = \sum_k n_k V_{kk} + \frac{1}{(n-1)!} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} \sum_{\alpha'_1} C_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}^* C_{\alpha_1' \alpha_2' \dots \alpha_n'} V_{\alpha_1' \alpha_1}, \quad (11)$$

где  $C_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}$ , как уже говорилось выше, — коэффициенты линейных комбинаций для системы с  $n$  электронами (дырками) в оболочке [1]. Проводя суммирование по проекциям моментов, получаем окончательно

$$E^{(0)} = \sum_{nl} q_{nl} M(nl, nl), \quad (12)$$

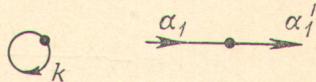


Рис. 1.

где  $q_{nl}$  — число электронов в слое  $nl$ , а для  $M(nl, n'l')$  в соответствии с (4), (5) введены следующие обозначения:

$$M_1(nl, n'l') = -\frac{1}{2} \delta_{l, l'} \int_0^\infty dr \left(2 - \frac{r}{n^2}\right) \left(2 - \frac{r}{(n')^2}\right) R_{nl}(r) R_{n'l'}(r), \quad (13)$$

$$M_{4'}(nl, n'l') = \frac{1}{2} \delta_{l, 0} \delta_{l', 0} R_{n0}(0) R_{n'0}(0). \quad (14)$$

Поправка первого порядка по электростатическому взаимодействию  $\Delta E^{(1)}$  складывается из вкладов диаграмм нескольких различных типов ( $A, B, C, E$ ). Для диаграмм типа  $A$  (вакуумных) имеем из (10)

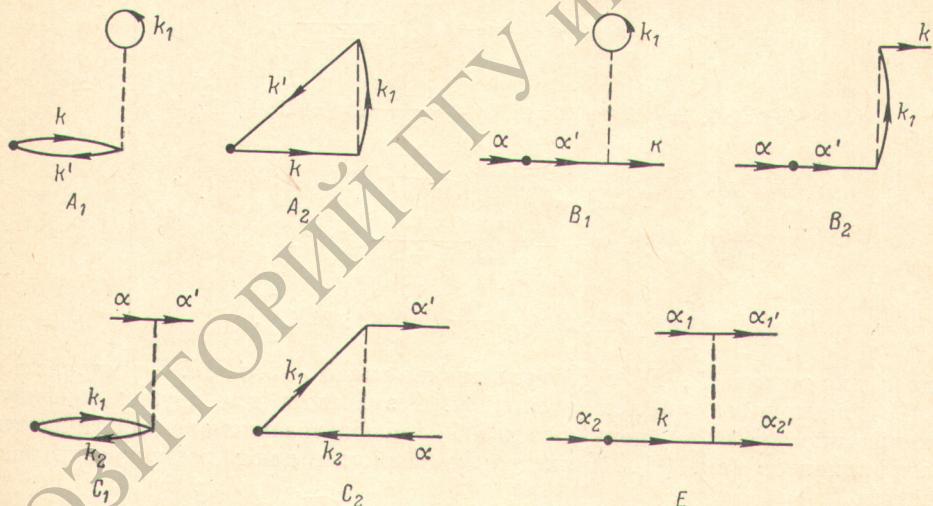


Рис. 2.

$$\Delta E_A^{(1)} = -4 \sum_{\substack{n l \in g_0 \\ n' l' \in f_0}} \frac{1}{E_n - E_{n'}} (2l+1) M(nl, n'l') \sum_{n_1 l_1 \in f_0} X(nln_1 l_1; n_1 l_1 n'l'), \quad (15)$$

$$X(nln_1 l_1; n_1 l_1 n'l') = (2l_1+1) \left[ 2R_0(nln_1 l_1; n_1 l_1 n'l') - \sum_k \binom{l}{0} \binom{l_1}{0} \binom{k}{0} R_k(nln_1 l_1; n'l_1 n'l') \right], \quad (16)$$

где  $f_0$  — заполненные  $nl$ ,  $g_0$  — незаполненные  $nl$ . В (16) введены 3j-коэффициенты Вигнера и радиальные интегралы [1]. Аналогично для вкладов от диаграмм  $B$  и  $C$  (диаграммы с одной разомкнутой линией) находим

$$\Delta E_B^{(1)} = -\frac{1}{(n-1)!} \sum_{\alpha_2 \dots \alpha_n} \sum_{\alpha \alpha'} C_{\alpha \alpha_2 \dots \alpha_n}^* C_{\alpha' \alpha_2 \dots \alpha_n} \delta_{m_\alpha, m_{\alpha'}} \delta_{m_{s_\alpha}, m_{s_{\alpha'}}} \times \\ \times \left\{ \sum_n \frac{1}{E_n - E_{n\alpha}} M(nl_\alpha, n_{\alpha'} l_\alpha) \sum_{n_1 l_1 \in f_0} X(nl_\alpha n_1 l_1; n_1 l_1 n_{\alpha'} l_\alpha) + \right. \\ \left. + \sum_n \frac{1}{E_n - E_{n\alpha'}} M(nl_\alpha, n_{\alpha'} l_\alpha) \sum_{n_1 l_1 \in f_0} X(nl_\alpha n_1 l_1; n_1 l_1 n_{\alpha'} l_\alpha) \right\}, \quad (17)$$

$$\Delta E_C^{(1)} = -\frac{1}{(n-1)!} \sum_{\alpha_2 \dots \alpha_n} \sum_{\alpha \alpha'} C_{\alpha \alpha_2 \dots \alpha_n}^* C_{\alpha' \alpha_2 \dots \alpha_n} \delta_{m_\alpha, m_{\alpha'}} \delta_{m_{s_\alpha}, m_{s_{\alpha'}}} \times \\ \times \left\{ \sum_{\substack{n_1 l \in g_0 \\ n_2 l \in f_0}} \frac{1}{E_{n_1} + E_{n\alpha} - E_{n_2} - E_{n\alpha}} M(n_1 l, n_2 l) X(n_1 l n_{\alpha'} l_\alpha; n_{\alpha'} l_\alpha n_2 l) + \right. \\ \left. + \sum_{\substack{n_1 l \in g_0 \\ n_2 l \in f_0}} \frac{1}{E_{n_1} + E_{n\alpha} - E_{n_2} - E_{n\alpha'}} M(n_1 l, n_2 l) X(n_1 l n_{\alpha'} l_\alpha; n_{\alpha'} l_\alpha n_2 l) \right\}. \quad (18)$$

Вклад от диаграммы  $E$  зависит от рассматриваемой конфигурации и терма. Приведем результаты для этой диаграммы для термов конфигураций  $2s^2, 2s2p, 2p^2$

$$\Delta E_E^{(1)}(2s^2; ^1S) = -4 \sum_n \frac{1}{E_n - E_2} M(n0, 20) R_0(n020; 2020), \\ \Delta E_E^{(1)}(2s2p; ^1, ^3P) = -2 \sum_n \frac{1}{E_n - E_2} \times \\ \times \left\{ M(n0, 20) \left[ R_0(n021; 2420) + \frac{(-1)^S}{3} R_1(n021; 2021) \right] + \right. \\ \left. + M(n1, 21) \left[ R_0(n120; 2021) + \frac{(-1)^S}{3} R_1(n120; 2120) \right] \right\}, \\ \Delta E_E^{(1)}(2p^2; LS) = -4 \sum_n \frac{1}{E_n - E_2} M(n1, 21) \times \\ \times \left[ R_0(n121; 2121) + \frac{a}{25} R_2(n121; 2121) \right], \quad (19)$$

где  $a$  для термов  $^3P, ^1D, ^1S$  соответственно равно  $-5, 1, 10$ . Суммирование в (19) проводится по всему спектру. Результаты для других конфигураций типа  $1s^2 2s^2 2p^2$  получаем из (19) с использованием генеалогических коэффициентов (см. [1]). Приведенные формулы дают возможность рассчитать

$$E_1^{rel} = E_1 + E_{4'} = \frac{\alpha^2}{4} \{ Z^4 (E_1^{(0)} + E_{4'}^{(0)}) + Z^3 (\Delta E_1^{(1)} + \Delta E_{4'}^{(1)}) \}. \quad (20)$$

Рассмотрим теперь двухчастичные матричные элементы. Легко получить из [1], что сдвиг, обусловленный двухчастичными матричными элементами  $V^{4''}, V^{5'}, V^2$  при усреднении по состоянию без взаимодействия электронов, равен

$$(E_2^{rel})^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2} n_{k_1} n_{k_2} (V_{k_1 k_2; k_2 k_1} - V_{k_1 k_2; k_1 k_2}) + \\ + \frac{1}{(n-1)!} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} \sum_{\alpha_1'} C_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}^* C_{\alpha_1' \alpha_2 \dots \alpha_n} \sum_k n_k (V_{\alpha_1' k; k \alpha_1} - V_{\alpha_1' k; \alpha_1 k}) + \\ + \frac{1}{(n-2)!} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} \sum_{\alpha_1' \alpha_2'} C_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \dots \alpha_n}^* C_{\alpha_1' \alpha_2' \alpha_3 \dots \alpha_n} V_{\alpha_1' \alpha_2'; \alpha_2' \alpha_1}. \quad (21)$$

Таблица 1

Коэффициенты при интегралах  $T$ ,  $K$ ,  $M$  для  $E_{4''}^{(0)} + E_{5'}^{(0)} + E_2^{(0)}$ 

Конфигурация	Терм	$T(10, 10)$	$T(10, 20)$	$T(10, 21)$	$T(20, 20)$	$T(20, 21)$	$T(21, 21)$	$\frac{8}{15} [K_2(10, 21) - 5K_0(10, 21)]$	$\frac{8}{15} [K_2(20, 21) - 5K_0(20, 21)]$	$M_0(21, 21)$
$1s^2$	$1S$	1						-1		
$1s^2 2s$	$2S$	1	1					-1		
$1s^2 2p$	$2P$	1		1				-2		
$1s^2 2s^2$	$1S$	1	2		1			-2		
$1s^2 2s 2p$	{ $3P$	1	1	1		0		-1	-1	
	$1P$	1	1	1	2			-1	1	
$1s^2 2p^2$	{ $3P$	1		2		0		-2		4
	$1D$	1		2		1.2		-2		-4
	$1S$	1		2	3	3		-2		8
$1s^2 2s^2 2p$	$2P$	1	2	1	1	1		-1	-1	
$1s^2 2s 2p^2$	{ $4P$	1	1	2		0	0	-2	-2	4
	$2D$	1	1	2		1	1.2	-2	-1	-4
	$2S$	1	1	2		1	3	-2	-1	8
	$2P$	1	1	2	3	0	-2		1	4
$1s^2 2p^3$	{ $4S$	1		3		0		-3		12
	$2D$	1		3		1.8		-3		0
	$2P$	1		3		3		-3		8
$1s^2 2s^2 2p^2$	{ $3P$	1	2	2	4	2	0	-2	-2	4
	$1D$	1	2	2	1	2	1.2	-2	-2	-4
	$1S$	1	2	2	1	2	3	-2	-2	8
$1s^2 2s 2p^3$	{ $5S$	1	1	3		0	0	-3	-3	12
	$3D$	1	1	3		1	1.8	-3	-2	0
	$3P$	1	1	3		1	3	-3	-2	8
	$1D$	1	1	3		3	1.8	-3	0	0
	$3S$	1	1	3		4	0	-3	1	12
	$1P$	1	1	3		3	3	-3	0	8
$1s^2 2p^4$	{ $3P$	1		4		3		-4		12
	$1D$	1		4		4.2		-4		4
	$1S$	1		4		6		-4		16
$1s^2 2s^2 2p^3$	{ $4S$	1	2	3	1	3	0	-3	-3	12
	$2D$	1	2	3	1	3	1.8	-3	-3	8
	$2P$	1	2	3	1	3	3	-3	-3	0
$1s^2 2s^2 2p^4$	{ $4P$	1	1	4		1	3	-4	-3	12
	$2D$	1	1	4		2	4.2	-4	-2	4
	$2S$	1	1	4		2	6	-4	-2	16
	$2P$	1	1	4		4	3	-4	0	12
$1s^2 2p^5$	$2P$	1		5		6		-5		16
$1s^2 2s^2 2p^4$	{ $3P$	1	2	4	1	4	3	-4	-4	12
	$1D$	1	2	4	1	4	4.2	-4	-4	4
	$1S$	1	2	4	1	4	6	-4	-4	16
$1s^2 2s 2p^6$	{ $3P$	1	1	5		2	6	-5	-3	16
	$1P$	1	1	5		4	6	-5	-1	16
$1s^2 2p^6$	$1S$	1		6		9		-6		24
$1s^2 2s^2 2p^5$	$2P$	1	2	5	1	5	6	-5	-5	16
$1s^2 2s^2 2p^6$	$2S$	1	1	6		3	9	-6	-3	24
$1s^2 2s^2 2p^6$	$1S$	1	2	6	1	6	9	-6	-6	24

Проводя необходимые расчеты, мы получим для  $(E_2^{rel})^0 = E_{4''}^{(0)} + E_{5'}^{(0)} + E_2^{(0)}$  выражение через радиальные интегралы следующих типов

$$\left. \begin{aligned} T(n_1l_1, n_2l_2) &= \frac{\alpha^2}{4} Z^3 \int_0^\infty dr r^2 R_{n_1l_1}^2(r) R_{n_2l_2}^2(r), \\ M_l(n_1l_1, n_2l_2) &= \frac{\alpha^2}{4} Z^3 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \theta(r_1 - r_2) \frac{r_2^l}{r_1^{l+3}} R_{n_1l_1}^2(r_1) R_{n_2l_2}^2(r_2), \\ K_l(n_1l_1, n_2l_2) &= \frac{\alpha^2}{4} Z^3 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \theta(r_1 - r_2) \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} \times \\ &\quad \times R_{n_2l_2}(r_1) R_{n_2l_2}(r_2) \frac{d^2}{dr_1 dr_2} R_{n_1l_1}(r_1) R_{n_1l_1}(r_2). \end{aligned} \right\} (22)$$

Коэффициенты при радиальных интегралах  $E_{4''}^{(0)}$  легко могут быть получены из коэффициентов, выражающих  $\Delta E_1$  ( поправка первого порядка к нерелятивистской энергии, обусловленной электростатическим взаимодействием электронов) через радиальные интегралы. Как видно из сопоставления формулы (6) настоящей работы и (17) из [1], необходимо сделать лишь следующую замену:

$$R_l(n_1l_1n_2l_2; n_2l_2n_1l_1), R_l(n_1l_1n_2l_2; n_1l_1n_2l_2) \rightarrow -(2l+1) T(n_1l_1, n_2l_2).$$

Далее легко заметить, что  $E_{5'}^{(0)} = -2E_{4''}^{(0)}$  для рассматриваемых состояний. В табл. 1 приведены коэффициенты при радиальных интегралах  $T(n_1l_1, n_2l_2)$  для  $E_{4''}^{(0)} + E_{5'}^{(0)}$ . Расчет  $E_2^{(0)}$  несколько сложнее расчета  $E_{4''}^{(0)}, E_{5'}^{(0)}$ .

В работах [5, 6] был рассмотрен матричный элемент  $V_{j_1j_2; j_4j_3}^2$ , обусловленный взаимодействием орбита—орбита. Полученная нами формула (8) для  $V_{j_1j_2; j_4j_3}^2$  несколько отличается от формулы в [5]. Конечные результаты для  $E_2^{(0)}$  для конфигураций  $2s2p, 2p^2$  совпадают с приведенными в [5, 6]. В [5] используются несколько другие обозначения для интегралов с производными, так как используются не  $R_{nl}(r)$ , а  $rR_{nl}(r)$ . Окончательные результаты для  $E_2^{(0)}$  приведены в последних трех столбцах табл. 1, при этом мы объединили  $K_0(n0, 21)$  и  $K_2(n0, 21)$  и привели коэффициенты при  $\frac{8}{15}\{K_2(n0, 21) - 5K_0(n0, 21)\}$  для термов конфигураций  $1s^22s^n; 2p^{n_2}$ .

Таким образом, для расчета  $E_2^{(0)}$  необходимо рассчитать лишь пять радиальных интегралов  $K_0(10, 21), K_2(10, 21), K_0(20, 21), K_2(20, 21), M_0(21, 21)$  и определив  $a, b, c$  из табл. 1 ( $E_2^{(0)} = a\frac{8}{15}\{K_2(10, 21) - 5K_0(10, 21)\} + b\frac{8}{15}\{K_2(20, 21) - 5K_0(20, 21)\} + cM_0(21, 21)$ ) можем рассчитать  $E_2^{(0)}$  для рассматриваемых конфигураций.

### Результаты численного расчета $E^{rel}$ для термов конфигураций $1s^22s^{n_1}2p^{n_2}$

В предыдущем разделе были получены коэффициенты при радиальных интегралах для расчета  $E^{rel}$ . В результате мы можем  $E^{rel}$  представить в виде  $E^{rel} = \frac{\alpha^2}{4} \sum_{n=0}^{\infty} Z^{4-n} \Delta E^{(n)}$  и рассчитать первые два члена разложения.

Результаты расчета приведены в табл. 2. В первых двух столбцах приведены результаты разложения  $E_1$  в ряд по  $Z$ , в двух следующих — коэффициенты при  $Z^4$  и  $Z^3$  для  $E_{4''}$ , в пятом и шестом столбцах — коэффициенты при  $Z^3$  для  $E_{4''}^{(0)} + E_{5'}^{(0)} = \frac{\alpha^2}{4} Z^3 (\Delta \varepsilon_{4''} + \Delta \varepsilon_{5'})$  и для  $E_2^{(0)} = \frac{\alpha^2}{4} Z^3 \Delta \varepsilon_2$ .

Таблица 2

Численные значения коэффициентов при  $Z^4$  и  $Z^3$  для  $E^{rel}$ 

$$E^{rel} = \frac{\alpha^2}{4} (E^{(0)} Z^4 + \Delta E^{(1)} Z^3),$$

$$E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_4^{(0)}, \quad \Delta E^{(1)} = \Delta E_1^{(1)} + \Delta E_4^{(1)} + \Delta \varepsilon_{4''} + \Delta \varepsilon_{5'} + \Delta \varepsilon_2$$

Конфигурация	Терм	$E_1^{(0)}$	$\Delta E_1^{(1)}$	$E_4^{(0)}$	$\Delta E_4^{(1)}$	$\Delta \varepsilon_{4''} + \Delta \varepsilon_{5'}$	$\Delta \varepsilon_2$	$E^{(0)}$	$\Delta E^{(1)}$
$1s^2$	$1S$	-5	4.0898	4	-2.6698	0.5	0	-1	1.9200
$1s^2 2s$	$2S$	-5.40625	5.7566	4.25	-3.5854	0.5494	0	-1.15625	2.7206
$1s^2 2p$	$2P$	-5.072917	4.8654	4	-2.9058	0.5165	0.0975	-1.072917	2.5736
$1s^2 2s^2$	$1S$	-5.8125	7.9626	4.5	-4.8062	0.6085	0	-1.3125	3.7669
$1s^2 2s 2p$	$3P$	-5.479167	7.0946	4.25	-4.4336	0.5658	0.0985	-1.229167	3.6233
	$1P$	-	6.8026	-	-3.9224	0.5776	0.0936	-	3.5514
$1s^2 2p^2$	$3P$	-	5.7977	-	-3.1418	0.5329	0.2123	-	3.4004
	$1D$	-5.145834	5.8110	4	-3.1418	0.5446	0.1759	-1.145834	3.3897
	$1S$	-	5.8314	-	-3.1418	0.5622	0.2306	-	3.4824
$1s^2 2s 2p^2$	$2P$	-5.885417	9.4248	4.5	-5.3496	0.6309	0.0985	-1.385417	4.8046
	$4P$	-	8.0050	-	-4.2592	0.5823	0.2204	-	4.5482
$1s^2 2s 2p^2$	$2D$	-	8.1646	-	-4.3649	0.5999	0.1798	-	4.5796
	$2S$	-5.552084	8.1850	4.25	-4.3649	0.6175	0.2345	-1.302084	4.6721
	$2P$	-	8.4430	-	-4.4562	0.5999	0.2064	-	4.7931
$1s^2 2p^3$	$4S$	-	6.8860	-	-3.3778	0.5494	0.3656	-	4.4242
	$2D$	-5.218751	6.9064	4	-3.3778	0.5670	0.2926	-1.218751	4.3982
	$2P$	-	6.9200	-	-3.3778	0.5787	0.3291	-	4.4480
$1s^2 2s 22p^2$	$3P$	-	11.0434	-	-5.8931	0.6532	0.2201	-	6.0236
	$1D$	-5.958333	11.0570	4.5	-5.8931	0.6649	0.1837	-1.458333	6.0125
	$1S$	-	11.0774	-	-5.8931	0.6825	0.2384	-	6.1052
$1s^2 2s 2p^3$	$5S$	-	9.3638	-	-4.5961	0.5988	0.3773	-	5.7438
	$3D$	-	9.5302	-	-4.7018	0.6261	0.3005	-	5.7550
	$3P$	-	9.5438	-	-4.7018	0.6339	0.3369	-	5.8128
	$1D$	-5.625	9.8222	4.25	-4.9131	0.6339	0.2926	-1.375	5.8356
	$3S$	-	9.9478	-	-5.0187	0.6222	0.3616	-	5.9111
	$1P$	-	9.8358	-	-4.9131	0.6456	0.3291	-	5.8974
$1s^2 2p^4$	$3P$	-	8.1650	-	-3.6138	0.5951	0.4449	-	5.5912
	$1D$	-5.291667	8.1784	4	-3.6138	0.6069	0.4084	-1.291667	5.5793
	$1S$	-	8.1988	-	-3.6138	0.6244	0.4631	-	5.6725
$1s^2 2s 22p^3$	$4S$	-	12.8186	-	-6.4365	0.6755	0.3773	-	7.4349
	$2D$	-6.03125	12.8390	4.5	-6.4365	0.6931	0.3408	-1.53125	7.4364
	$2P$	-	12.8526	-	-6.4365	0.7048	0.3044	-	7.4253
$1s^2 2s 2p^4$	$4P$	-	11.0590	-	-5.0386	0.6504	0.4566	-	7.1274
	$2D$	-	11.2186	-	-5.1442	0.6680	0.4162	-	7.1586
	$2S$	-5.697917	11.2390	4.25	-5.1442	0.6855	0.4709	-1.447917	7.2510
	$2P$	-	11.4970	-	-5.3555	0.6680	0.4449	-	7.2544
$1s^2 2p^5$	$2P$	-5.364584	9.6002	4	-3.8496	0.6409	0.5606	-1.364584	6.9521
$1s^2 2s 22p^4$	$3P$	-	14.7842	-	-6.9799	0.7271	0.4605	-	8.9919
	$1D$	-6.104166	14.7976	4.5	-6.9799	0.7388	0.4240	-1.604166	8.9805
	$1S$	-	14.8180	-	-6.9799	0.7564	0.4787	-	9.0732
$1s^2 2s 2p^5$	$3P$	-5.770833	13.2026	4.25	-5.6924	0.7020	0.5724	-1.520833	8.7846
	$1P$	-	12.9108	-	-5.4091	0.7137	0.5616	-	8.7770
$1s^2 2p^6$	$1S$	-5.4375	11.4920	4	-4.0856	0.6867	0.7311	-1.4375	8.5242
$1s^2 2s 2p^5$	$2P$	-6.177083	16.9060	4.5	-7.5233	0.7787	0.5752	-1.677083	10.7366
$1s^2 2s 2p^6$	$2S$	-5.84375	14.9188	4.25	-5.9236	0.7536	0.7428	-1.59375	10.4916
$1s^2 2s 2p^6$	$1S$	-6.25	19.1844	4.5	-8.0868	0.8303	0.7546	-1.75	12.7025

Наконец, в последних двух столбцах приведены суммарные результаты по всем поправкам, причем  $E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_{4'}^{(0)}$ ,  $\Delta E^{(1)} = \Delta E_1^{(1)} + \Delta E_{4'}^{(1)} + \Delta \varepsilon_{4''} + \Delta \varepsilon_5 + \Delta \varepsilon_2$

$$E^{rel} = \frac{\alpha^2}{4} (E^{(0)} Z^4 + \Delta E^{(1)} Z^3). \quad (23)$$

Как видно из табл. 2, основной вклад в сдвиг дают операторы  $H_1$  и  $H_{4'}$ , причем вклады от них идут с противоположными знаками и сумма этих двух вкладов значительно меньше самих вкладов. Вклады, обусловленные двухчастичными операторами  $H_{4''} + H_5$ , и  $H_2$  вносят довольно незначительную поправку в  $\Delta E^{(1)}$ . По порядку величины вклад для  $E_{4''}^{(0)} + E_5^{(0)}$  для состояний с 2—4 электронами больше вклада  $E_2^{(0)}$ , с увеличением числа электронов вклад  $E_2^{(0)}$  растет быстрее, и уже для 8—10 электронов вклады  $E_4^{(0)} + E_5^{(0)}$  и  $E_2^{(0)}$  становятся равными.

Следует заметить, что  $E^{rel}$  очень мало меняется от терма к терму в водной конфигурации. В основном происходит сдвиг всех термов конфигурации при учете релятивистских эффектов.

Расчету релятивистских поправок к термам посвящено довольно большое число работ [4, 7–10]. В работах [4, 7] приведены результаты расчета для состояний Не; в [4] рассчитаны  $E^{(0)}$  и  $\Delta E^{(1)}$  для двухэлектронной системы (конфигурация  $1s2s$  термы  $1^1S, 3^3S$ ). В [10] приведены  $E^{(0)}$  и  $\Delta E^{(1)}$  для термов конфигураций  $1s^2, 1s2s, 1s2^3s$ . В работе [8] рассчитаны  $E_1^{(0)}, E_{4'}^{(0)}, \Delta E_1^{(1)}, \Delta E_{4'}^{(1)}$  для конфигураций  $1s^22s, 1s^22p$ . Наконец, в [9] даны результаты расчета  $\langle H_1 + H_{4'} + H_{4''} + H_5 \rangle$  в хартри-фоковском приближении для нескольких состояний с полностью заполненными  $nl$ .

Интересно провести сравнение результатов [9] с формулой (23), чтобы установить вклад неучтенных членов  $Z^2, Z$  и т. д. Результаты сравнения даны в табл. 3. В скобках приведены результаты, полученные по формуле (23) и табл. 2. Верхние значения соответствуют значениям в [9]. Как видно из таблиц, очень плохо согласуются результаты для атомов ( $Z=N$ ). Для ионов с увеличением  $Z$  числа все меньше различаются. Для  $Z=30$  отличие результатов по формуле (23) от приведенных в [9] составляет соответственно 0.2, 0.7, 4% для двухэлектронной, четырехэлектронной и десятиэлектронной систем. Результаты для атомов ( $Z=N$ ) можно получить значительно лучше совпадающими с [9], если, следя [8], ввести экранирующий множитель или, другими словами, переписать (23) в виде  $(Z-\alpha)^n$ . Исходя из данных табл. 2 для двухэлектронной системы, для  $E^{rel}$  можем написать

$$E^{rel} = \frac{\alpha^2}{4} \{ -5(Z-0.2045)^4 + 4Z(Z-0.2225)^3 + 0.5(Z-0.2135)^3 \}. \quad (24)$$

В результате для  $Z=2$  для  $E^{rel}$  получим  $-0.000056$  ат. ед., что уже значительно лучше согласуется с результатом из [9]. Аналогично получим и для других состояний.

Таблица 3  
Релятивистские поправки к термам (ат. ед.)

Конфигурация	Терм	$Z=2$	$Z=4$	$Z=10$	$Z=15$	$Z=20$	$Z=30$
$1s^2$	$1S \left\{ \begin{array}{l} -0.000071 \\ (-0.0000085) \end{array} \right.$	$-0.002090$	$-0.109890$	$-0.592741$	$-1.934638$	$-10.11733$	
$1s^22s^2$	$1S \left\{ \begin{array}{l} -0.00220 \\ 0.00126 \end{array} \right.$	$-0.132001$	$-0.733382$	$-2.427211$	$-12.89752$		
$1s^22s^22p^6$	$1S \left\{ \begin{array}{l} -0.131293 \\ (-0.0739) \end{array} \right.$	$-0.786226$	$-2.728086$	$-15.23880$			

Примечание. Верхние значения из работы [9], нижние — уравнение (23).

## Литература

- [1] У. И. Сафронова, А. Н. Иванова, В. В. Толмачев. Лит. физ. сб., 7, 303, 1967.
- [2] Г. Бете, Э. Солпитер. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. Физматгиз, М., 1960.
- [3] В. В. Толмачев. Полевая форма теории возмущений для многоэлектронной проблемы в атомах и молекулах. Ротапринт ТГУ, 1963.
- [4] A. L. Stewart. Proc. Phys. Soc., 88, 311, 1966.
- [5] Р. С. Дагис, З. Б. Рудзикас, Р. В. Катилюс, А. П. Юцис. Лит. физ. сб., 3, 365, 1963.
- [6] Р. С. Дагис, З. В. Рудзикас, Я. И. Визбарайте, А. П. Юцис. Лит. физ. сб., 3, 159, 1963.
- [7] R. E. Knight, C. W. Scherff. Rev. Mod. Phys., 35, 431, 1963.
- [8] M. Cohen, A. Dalgarno. Proc. Roy. Soc., 275, 492, 1963.
- [9] H. Hartmann, E. Clementi. Phys. Rev., 133, A1295, 1964.
- [10] D. Layzer, J. Bahcall. Ann. Phys., 17, 177, 1962.

Поступило в Редакцию 6 марта 1969 г.