

РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ПОПРАВКИ К УРОВНЯМ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ В ПРИБЛИЖЕНИИ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

М. А. Браун, Ю. Ю. Дмитриев и Л. Н. Лабзовский

Получены выражения для релятивистских поправок порядка $\alpha^2 Ry$ и $\alpha^3 Ry$ к уровням многоэлектронных атомов в приближении релятивистского метода самосогласованного поля. Для вычисления выражения, содержащего «логарифм Бете», сформулирован вариационный принцип.

Выражение для сдвига уровней многоэлектронного атома за счет релятивистских эффектов низшего порядка $\alpha^2 Ry$ (α — постоянная тонкой структуры) хорошо известно [1]. В настоящее время этих поправок уже недостаточно для точного сравнения теории с экспериментом. Принципиальная схема вычисления релятивистских поправок высших порядков приведена в [2]. Там же приведены конкретные выражения для сдвига уровней в порядке $\alpha^3 Ry$. Эти выражения приспособлены для вычисления с нерелятивистскими волновыми функциями. В последнее время, однако, для ряда атомов были получены релятивистские волновые функции в приближении самосогласованного поля [3-6]. Целью настоящей работы является получение выражений для релятивистских поправок, удобных для расчетов с такими функциями.

Релятивистские уравнения Хартри—Фока имеют вид

$$h^{X\Phi}(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$h^{X\Phi}(\mathbf{r}) = -i(\alpha \nabla) + \beta m + V^{X\Phi}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

$$V^{X\Phi}(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N \int \psi_n^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \\ \times \psi_n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}) - \sum_{n=1}^N \int \psi_n^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \psi_n(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где α , β — матрицы Дирака.

Полная волновая функция атома образуется в виде детерминанта из функций ψ_n . Расчет поправок с такой функцией принципиально не отличается от расчета с нерелятивистской функцией, поэтому мы приведем здесь окончательный результат, отсылая за подробностями к статье [2]

$$\Delta E(\alpha^2 Ry) = -\frac{\alpha}{4} \sum_n \sum_{n'} [\langle nn' | U_1 | nn' \rangle - \langle nn' | U_1 | n'n \rangle], \quad (4)$$

$$U_1 = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_{12}} + \frac{(\alpha_1 \mathbf{r}_{12})(\alpha_2 \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^3}, \quad (5)$$

$$\Delta E (\alpha^3 \text{ Ry}) = \frac{2}{3} \frac{\alpha}{\pi m^2} \sum_n^N \sum_{n'}^N (\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}) \ln \left| \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}}{m \alpha^2} \right| |\langle n | \alpha | n' \rangle|^2 + \\ + \frac{Z \alpha^2}{m^2} \sum_n^N \langle n | U_2 | n \rangle + \frac{\alpha^2}{2 m^2} \sum_n^N \sum_{n'}^N [\langle n n' | U_3 | n n' \rangle - \langle n n' | U_3 | n' n \rangle], \quad (6)$$

$$U_2 = \left(\frac{38}{45} - \ln 2 \alpha^2 \right) \delta^{(3)}(\mathbf{r}) + \frac{i m}{4 \pi} \beta \frac{\boldsymbol{\alpha} \mathbf{r}}{r}, \quad (7)$$

$$U_3 = \left(\frac{14}{3} \ln \alpha + \frac{43}{5} + \frac{5}{3} \sum_1 \sum_2 \right) \delta^{(3)}(\mathbf{r}_{12}) - \\ - \frac{7}{6 \pi} [r_{12}^{-3}(a) + 4 \pi (\ln(m a \alpha) + C) \delta^{(3)}(\mathbf{r}_{12})]_{a \rightarrow 0}, \quad (8)$$

где $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix}$, $r^{-3}(a) = \Theta(r - a) r^{-3}$, Θ — функция Хевисайда, C — постоянная Эйлера, σ — матрицы Паули, Z — заряд ядра. Предполагается, что $Z \alpha \ll 1$.

При практическом использовании формулы (6) возникает следующая трудность, специфическая для теории Дирака.

Если использовать для вычисления матричного элемента U_2 дираковские функции центрального поля, обладающие сингулярностью при $r=0$, мы получим расходимость. Эту трудность можно обойти, заметив, что сингулярность волновых функций становится заметной лишь на очень малых расстояниях, меньших размеров ядра [1]. Поэтому при вычислении матричных элементов U_2 необходимо учитывать конечный размер ядра. Отметим, что второй член потенциала U_2 учитывает аномальный магнитный момент электрона [7].

Основной проблемой в вычислительном отношении является расчет первого члена формулы (6). Для решения этой проблемы мы используем вариационный метод. Дело сводится к вычислению суммы

$$I_n \equiv \sum_{n'} (\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}) \ln |\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}| \cdot |\langle n | \alpha | n' \rangle|^2 = \\ = \int \psi_n^* \alpha (h^{X\Phi} - \varepsilon_n) \ln (h^{X\Phi} - \varepsilon_n) \alpha \psi_n d\tau. \quad (9)$$

Воспользуемся интегральным представлением

$$\ln (h^{X\Phi} - \varepsilon_n) = \int_0^1 \frac{h^{X\Phi} d\lambda}{\lambda h^{X\Phi} - \varepsilon_n}. \quad (10)$$

Тогда

$$I_n = \int_0^1 I_n(\lambda) d\lambda, \quad (11)$$

$$I_n(\lambda) = \frac{1}{\lambda} \int \psi_n^* \alpha (h^{X\Phi} - \varepsilon_n) \alpha \psi_n d\tau + \frac{\varepsilon_n}{\lambda^2} \int \psi_n^* |\alpha|^2 \psi_n d\tau + \\ + \frac{\varepsilon_n^2 (1 - \lambda)}{\lambda^2} \int \psi_n^* \alpha (\lambda h^{X\Phi} - \varepsilon_n)^{-1} \alpha \psi_n d\tau. \quad (12)$$

Для вычисления последнего члена в (12) сформулируем вариационный принцип

$$J_n[u, \lambda] = \int u^* (\lambda h^{X\Phi} - \varepsilon_n) u d\tau - \int u^* \alpha \psi_n d\tau - \int u (\alpha \psi_n)^* d\tau = St. \quad (13)$$

Нетрудно видеть, что $J_n^{(st)} = I_n(\lambda)$. Пробную функцию выбираем так, чтобы сократились особенности по λ в интеграле (11)

$$\psi = \frac{1}{-\varepsilon_n} \alpha \psi_n + \lambda \varphi, \quad (14)$$

при условии ортогональности

$$\int \varphi^* \alpha \psi_n d\tau = 0. \quad (15)$$

Написанный вариационный принцип делает возможными практические расчеты по формуле (6).

Литература

- [1] Г. Бете, Э. Солпитер. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. ИЛ, М., 1960.
- [2] М. А. Браун, Л. Н. Лабзовский. ЖЭТФ, 53, 1776, 1967.
- [3] S. Cohen. Phys. Rev., 118, 489, 1960.
- [4] I. P. Grant. Proc. Roy. Soc., 262, 555, 1961.
- [5] Yong Ki Kim. Phys. Rev., 154, 17, 1967.
- [6] T. C. Smith, W. R. Johnson. Phys. Rev., 160, 136, 1967.
- [7] А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий. Квантовая электродинамика. М., 1959.

Поступило в Редакцию 17 марта 1969 г.