

ПОПРАВКИ К ЭНЕРГИИ ИОНА ЗА СЧЕТ ПАРНОГО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО И БРЕЙТОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Д. Н. Кидямкина^{1,2}, *М. А. Вронский*^{1,2}, *Ю. В. Корякина*^{1,2}, *В. М. Повышев*¹

¹ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

²СарФТИ НИЯУ МИФИ, г. Саров Нижегородской обл.

Значительная часть современных моделей высокотемпературной плазмы основана на приближении, при котором многоэлектронный ион рассматривается как система невзаимодействующих электронов в центральном поле. При последующих вычислениях отличие энергии иона от более точных приближений учитывается как возмущение. Основной целью настоящей работы является получение расчетных формул для поправки к средней энергии иона за счет электростатического и брейтовского взаимодействий электронов и их программная реализация. Одноэлектронные состояния считаем собственными для оператора Дирака в заданном центральном поле.

Напомним кратко основные положения многочастичной теории возмущений (см., например, [1, 2]). Приближение невзаимодействующих электронов соответствует замене оператора энергии многоэлектронной системы на

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h(i),$$

здесь h – одноэлектронные операторы энергии, действующие в пространстве состояний электрона $L^2(\Xi, \nu)$, Ξ – конфигурационное пространство электрона, H_0 действует на пространстве антисимметричных функций от аргументов (ξ_1, \dots, ξ_n) , $\xi_i \in \Xi$, $i=1, \dots, N$, аргумент i у h обозначает номер группы переменных, на которую действует соответствующий оператор. Пусть $\psi_q(\xi)$, $q \in Q$ – система ортонормированных одноэлектронных орбиталей

$$h\psi_q = \epsilon_q \psi_q.$$

Рассмотрим слэтеровский детерминант – N -электронную волновую функцию, заданную подмножеством $S' = \{q_1, \dots, q_N\} \subset Q$

$$\begin{aligned} |S'| &= |q_1, \dots, q_N| = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_{q_1}(\xi_1) & \psi_{q_2}(\xi_1) & \dots & \psi_{q_N}(\xi_1) \\ \psi_{q_1}(\xi_2) & \psi_{q_2}(\xi_2) & \dots & \psi_{q_N}(\xi_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{q_1}(\xi_N) & \psi_{q_2}(\xi_N) & \dots & \psi_{q_N}(\xi_N) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

(удобно индексировать состояние именно подмножеством Q). Эта функция является собственной для H_0 с собственным значением $\epsilon_{q_1} + \dots + \epsilon_{q_N}$.

Пусть множество одноэлектронных состояний разделено на оболочки

$$Q = \bigsqcup_{k=1}^{\infty} S_k, |S_k| = g_k.$$

(здесь и далее используем обозначение $|A|$ для числа элементов конечного множества A , символом \bigsqcup обозначаем объединение непересекающихся множеств).

Обозначим $\Gamma_{N_1, N_2, \dots, N_K}$ – набор всевозможных подмножеств Q из N элементов, таких, что N_1 из этих элементов лежит в S_1 , N_2 – в S_2 , ..., N_K – в S_K . Этим подмножествам соответствуют всевозможные состояния иона с заданными числами заполнения оболочек. Если $\gamma \in \Gamma_{N_1, \dots, N_K}$, то

$$\gamma = \bigsqcup_{k=1}^K S'_k; S'_k \subset S_k, |S'_k| = N_k, k=1, \dots, K. \quad (1)$$

Общее число множеств в Γ_{N_1, \dots, N_K} равно $\prod_{k=1}^K C_{g_k}^{N_k}$.

Обычно оболочки выбираются так, чтобы $\epsilon_q = \epsilon_k$ при $q \in S_k$. В этом случае все состояния (1) будут соответствовать одному собственному значению H_0 , равному $\sum_{k=1}^K N_k \epsilon_k$. Для более точного определения структуры спектра иона требуется задать возмущение δH . Одной из простейших и часто используемых характеристик является среднее значение энергии по всем состояниям (1)

$$\begin{aligned} E_{N_1, N_2, \dots, N_K} &= \\ &= \frac{1}{|\Gamma_{N_1, N_2, \dots, N_K}|} \sum_{\gamma \in \Gamma_{N_1, N_2, \dots, N_K}} \langle \gamma | H_0 + \delta H | \gamma \rangle. \quad (2) \end{aligned}$$

Наиболее широко данный подход используется для нерелятивистских электронов (см., например, [1, 2, 3]). В этом случае $h = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - V(r)$, здесь \mathbf{p} – оператор импульса, V – абсолютное значение центрального потенциала притяжения (который считается экранированным кулоновским). $\Xi = \mathbf{R}^3 \times \{-1/2, 1/2\}$

(иногда вместо всего \mathbf{R}^3 рассматривают конечную сферическую ячейку), меру ν на конфигурационном пространстве электрона считаем лебеговой по пространственному аргументу и считающей – по спиновому. Одноэлектронные собственные функции индексируются наборами $q = (n, l, m, s)$, где $n = 1, 2, \dots$ – главное квантовое число, $0 \leq l < n$ – орбитальное квантовое число, $-l \leq m \leq l$ – магнитное квантовое число, $s = \pm 1/2$ – проекция спина на ось Oz . При этом,

$$\Psi_{nlms}(\mathbf{r}, \tau) = \frac{F_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\mathbf{r}/r) \delta_{s\tau}, \quad \zeta_{nlms} = \varepsilon_{nl},$$

здесь $Y_{lm}(\mathbf{r}/r)$ – сферические гармоники. В качестве оболочек выбираются множества состояний с заданными nl , $g_{nl} = |S_{nl}| = 2(2l+1)$. Возмущение δH обычно включает спин-орбитальное взаимодействие и часть электростатического взаимодействия, не учтенную эффективным потенциалом.

В атомах средних и тяжелых элементов более точное одноэлектронное приближение получается на основе оператора Дирака $h = c(\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{p}) + mc^2\beta - V(r)$, где c – скорость света, матрицы Дирака

$$\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)^T, \quad \alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, 3, \\ \beta = \text{diag}\{1, 1, -1, -1\}.$$

Матрицы Паули (см. [4, формула (22) на с. 43])

$$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)^T, \\ \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

В качестве конфигурационного пространства берется $\Xi = \mathbf{R}^3 \times \{1, 2, 3, 4\}$, меру ν на Ξ считаем лебеговой по пространственному аргументу и считающей – по спиновому. Одноэлектронные собственные функции индексируются наборами $q = (n, \kappa, \mu)$, где $n = 1, 2, \dots$ – главное квантовое число, $-n \leq \kappa < n$, $\kappa \neq 0$, – квантовое число Дирака, $-|\kappa| + 1/2 \leq \mu < |\kappa| - 1/2$ – проекция полного момента на ось Oz . При этом,

$$\begin{pmatrix} \Psi_{n\kappa\mu}(\mathbf{r}, 1) \\ \Psi_{n\kappa\mu}(\mathbf{r}, 2) \\ \Psi_{n\kappa\mu}(\mathbf{r}, 3) \\ \Psi_{n\kappa\mu}(\mathbf{r}, 4) \end{pmatrix} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} iF_{n\kappa}(r)\Omega_{\kappa,\mu}(\mathbf{r}/r) \\ G_{n\kappa}(r)\Omega_{-\kappa,\mu}(\mathbf{r}/r) \end{pmatrix},$$

$$\Omega_{\kappa,\mu}(\mathbf{r}/r) = \begin{pmatrix} -\text{sign}(\kappa) \sqrt{\frac{\kappa+1/2-\mu}{2\kappa+1}} Y_{l,\mu-1/2}(\mathbf{r}/r) \\ \left(\sqrt{\frac{\kappa+1/2+\mu}{2\kappa+1}} Y_{l,\mu+1/2}(\mathbf{r}/r) \right) \end{pmatrix},$$

здесь $\Omega_{\kappa,\mu}(\mathbf{r}/r)$ – шаровые спиноры, см. [4]. В качестве оболочек выбираются множества состояний с заданными $n\kappa$, $g_{n\kappa} = |S_{n\kappa}| = 2|\kappa|$. Рассмотрим возмущения, соответствующие двухэлектронной части электростатического взаимодействия

$$\delta H^{(э.с.)} = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq n} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{ij}|}, \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (3)$$

и статическому брейтовскому взаимодействию

$$\delta H^{(\text{Брейт})} = -\frac{e^2}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq n} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} \times \left((\boldsymbol{\alpha}(i), \boldsymbol{\alpha}(j)) + \frac{(\boldsymbol{\alpha}(i), \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}(j), \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right). \quad (4)$$

Выражение для $\langle \gamma' | \delta H | \gamma \rangle$ с δH из (3), (4) с использованием дираковских одноэлектронных орбиталей были получены в ряде работ (см. например, [2, 5, 6]). Однако, эти выражения оказываются неудобными для вычисления (2).

Выражение для

$$B_{N_1 N_2 \dots N_K} = \frac{1}{|\Gamma_{N_1 N_2 \dots N_K}|} \sum_{\gamma \in \Gamma_{N_1 N_2 \dots N_K}} \langle \gamma | \delta H | \gamma \rangle \quad (5)$$

удобно преобразовать, пользуясь двухчастичной структурой операторов (3), (4). А именно, для операторов вида $\frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N b(\xi_i, \xi_j)$ хорошо известно (см., например, [2]) представление

$$\left\langle \gamma \left| \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N b(\xi_i, \xi_j) \right| \gamma \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{(q_1, q_2) \subset \gamma} b_{q_1 q_2}, \quad (6)$$

через одноэлектронные матричные элементы

$$b_{q_1 q_2} = \iint_{\Xi \Xi} \Psi_{q_1}^*(\xi_1) \Psi_{q_2}^*(\xi_2) g(\xi_1, \xi_2) \times (\Psi_{q_1}(\xi_1) \Psi_{q_2}(\xi_2) - \Psi_{q_2}(\xi_1) \Psi_{q_1}(\xi_2)) \nu(d\xi_1) \nu(d\xi_2).$$

Подставляя (6) в (5), можно получить, что

$$B_{N_1 N_2 \dots N_K} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^K \frac{N_i(N_i-1)|S_i|}{|S_i|-1} \bar{b}_{S_i S_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^K N_i N_j \bar{b}_{S_i S_j}, \quad \bar{b}_{S_i S_j} = \frac{1}{|S_i||S_j|} \sum_{q_1 \in S_i} \sum_{q_2 \in S_j} b_{q_1 q_2}.$$

Для вычисления \bar{b} , соответствующих поправкам (3), (4), нам будут полезны формулы, являющиеся аналогами хорошо известной теоремы сложения для сферических гармоник

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\mathbf{n}_1) Y_{lm}^*(\mathbf{n}_2) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(u), \quad u = \cos(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2), \quad (7)$$

здесь $P_l(u) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{du^l} (u^2 - 1)^l$ – полиномы Лежандра

ра, $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$ – единичные вектора. Это – две формулы для шаровых спиноров (отсутствующие в [4]):

$$\sum_{\mu=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2} \Omega_{\kappa\mu}(\mathbf{n}_1) \Omega_{\kappa\mu}^*(\mathbf{n}_2) = \frac{\text{sign}(\kappa)}{4\pi} \left(\left(\kappa P_{l(\kappa)}(u) \mathbf{1} + i P'_{l(\kappa)}(u) \right) (\boldsymbol{\sigma}, [\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2]) \right), \quad (8)$$

$$\text{где } \mathbf{1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\sum_{\mu=-|\kappa|+1/2}^{|\kappa|-1/2} \Omega_{\kappa\mu}(\mathbf{n}_1) \Omega_{-\kappa\mu}^*(\mathbf{n}_2) = \frac{-\text{sign}(\kappa)}{4\pi} \left(\boldsymbol{\sigma}, P'_{l(\kappa)}(u) \mathbf{n}_1 - P_{l(\kappa)}(u) \mathbf{n}_2 \right), \quad (9)$$

здесь $l(\kappa) = |\kappa| - \theta(-\kappa)$, θ – функция Хевисайда. С использованием формул (7)–(9) получаем для электростатической поправки выражение

$$\begin{aligned} \bar{b}_{n_1\kappa_1; n_2\kappa_2}^{(\text{э.с.})} &= \frac{1}{32\pi^2 \kappa_1 \kappa_2} \int_{R^3} \int_{R^3} \frac{e^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{r_1^2 r_2^2 |\mathbf{r}_{12}|} \times \\ &\times \left(2\kappa_1 \kappa_2 \left(F_{n_1\kappa_1}^2(r_1) + G_{n_1\kappa_1}^2(r_1) \right) \left(F_{n_2\kappa_2}^2(r_2) + G_{n_2\kappa_2}^2(r_2) \right) - \right. \\ &- X(r_1) X(r_2) \left(\kappa_1 \kappa_2 P_{l(\kappa_2)}(u) P_{l(\kappa_1)}(u) + \frac{1}{2} P'_{l(\kappa_2)}(u) \times \right. \\ &\times P'_{l(\kappa_1)}(u) (1-u^2) \left. \right) - \left(X(r_1) Y(r_2) + Y(r_1) X(r_2) \right) \times \\ &\times \left(P'_{l(\kappa_1)}(u) P'_{l(\kappa_2)}(u) + P'_{l(-\kappa_1)}(u) P'_{l(-\kappa_2)}(u) - \right. \\ &- u \left(P'_{l(\kappa_1)}(u) P'_{l(-\kappa_2)}(u) + P'_{l(-\kappa_1)}(u) P'_{l(\kappa_2)}(u) \right) \left. \right) - \\ &- Y(r_1) Y(r_2) \left(\kappa_1 \kappa_2 P_{l(-\kappa_2)}(u) P_{l(-\kappa_1)}(u) + \right. \\ &\left. \left. + \frac{1}{2} P'_{l(-\kappa_2)}(u) P'_{l(-\kappa_1)}(u) (1-u^2) \right) \right), \quad (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{b}_{n_1\kappa_1; n_2\kappa_2}^{(\text{э.с.})} &= e^2 \int_0^{r_1} \int_0^{r_2} \frac{1}{r_1^2 r_2^2} \left(F_{n_1\kappa_1}^2(r_1) + G_{n_1\kappa_1}^2(r_1) \right) \left(F_{n_2\kappa_2}^2(r_2) + G_{n_2\kappa_2}^2(r_2) \right) dr_1 dr_2 - \left\{ \sum_{s=0}^{l(\kappa_1)+l(\kappa_2)} \left(\left(1 + \frac{l(\kappa_2)(l(\kappa_1)+1)}{2\kappa_1\kappa_2} \right) \times \right. \right. \\ &\times T_{s, l(\kappa_2), l(\kappa_1)}^{000} + \frac{l(\kappa_2)}{2\kappa_1\kappa_2} \left(T_{s, l(\kappa_2)-1, l(\kappa_1)}^{001} - T_{s, l(\kappa_2), l(\kappa_1)+1}^{001} \right) \left. \right) \times \frac{e^2}{4} \int_0^{r_1} \int_0^{r_2} \frac{r_1^s}{r_2^{s+1}} X(r_1) X(r_2) dr_1 dr_2 + \\ &+ \sum_{s=0}^{|\kappa_1|+|\kappa_2|-2} \left(T_{s, l(\kappa_1), l(\kappa_2)}^{011} + T_{s, l(-\kappa_1), l(-\kappa_2)}^{011} - T_{s, l(\kappa_1), l(-\kappa_2)+1}^{011} + (l(-\kappa_2)+1) T_{s, l(-\kappa_2), l(\kappa_1)}^{001} - T_{s, l(-\kappa_1), l(\kappa_2)+1}^{011} \right. \\ &\left. + (l(\kappa_2)+1) T_{s, l(\kappa_2), l(-\kappa_1)}^{001} \right) \times \frac{e^2}{2\kappa_1\kappa_2} \int_0^{r_1} \int_0^{r_2} \frac{r_1^s}{r_2^{s+1}} X(r_1) Y(r_2) dr_1 dr_2 + \sum_{s=0}^{l(-\kappa_1)+l(-\kappa_2)} \left(\left(1 + \frac{l(-\kappa_2)(l(-\kappa_1)+1)}{2\kappa_1\kappa_2} \right) \times \right. \\ &\left. \times T_{s, l(-\kappa_2), l(-\kappa_1)}^{000} + \frac{l(-\kappa_2)}{2\kappa_1\kappa_2} \left(T_{s, l(-\kappa_2)-1, l(-\kappa_1)}^{001} - T_{s, l(-\kappa_2), l(-\kappa_1)+1}^{001} \right) \right) \times \frac{e^2}{4} \int_0^{r_1} \int_0^{r_2} \frac{r_1^s}{r_2^{s+1}} Y(r_1) Y(r_2) dr_1 dr_2 \left. \right\}, \quad (12) \end{aligned}$$

а для брейтовской – выражение

$$\begin{aligned} \bar{b}_{n_1\kappa_1; n_2\kappa_2}^{(\text{Брейт})} &= \frac{1}{16\pi^2 \kappa_1 \kappa_2} \int_{R^3} \int_{R^3} \frac{e^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{r_1^2 r_2^2 |\mathbf{r}_{12}|} \left(\frac{Z(r_1) W(r_2)}{r_{12}^2} \times \right. \\ &\times \left(r_2 P'_{l(-\kappa_2)}(u) - r_1 P'_{l(\kappa_2)}(u) \right) \left(r_1 P'_{l(-\kappa_1)}(u) - r_2 P'_{l(\kappa_1)}(u) \right) \times \\ &\times \left(1 - u^2 \right) + \frac{W(r_1) Z(r_2)}{r_{12}^2} \left(r_2 P'_{l(\kappa_2)}(u) - r_1 P'_{l(-\kappa_2)}(u) \right) \times \\ &\times \left(r_1 P'_{l(\kappa_1)}(u) - r_2 P'_{l(-\kappa_1)}(u) \right) \left(1 - u^2 \right) + Z(r_1) Z(r_2) \times \\ &\times \left(2\kappa_1 \kappa_2 P_{l(-\kappa_2)}(u) P_{l(\kappa_1)}(u) + P'_{l(-\kappa_2)}(u) P'_{l(\kappa_1)}(u) \times \right. \\ &\times \left. \left(1 - u^2 \right) \right) + W(r_1) W(r_2) \left(2\kappa_1 \kappa_2 P_{l(\kappa_2)}(u) P_{l(-\kappa_1)}(u) + \right. \\ &\left. \left. + P'_{l(\kappa_2)}(u) P'_{l(-\kappa_1)}(u) (1-u^2) \right) \right). \quad (11) \end{aligned}$$

В формулах (10), (11) мы обозначили

$$X(r) = F_{n_1\kappa_1}(r) F_{n_2\kappa_2}(r), \quad Y(r) = G_{n_1\kappa_1}(r) G_{n_2\kappa_2}(r), \\ Z(r) = F_{n_1\kappa_1}(r) G_{n_2\kappa_2}(r), \quad W(r) = F_{n_2\kappa_2}(r) G_{n_1\kappa_1}(r).$$

Используя известное равенство (см. [4])

$$\frac{1}{(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 u)^{1/2}} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{r_1^s}{r_2^{s+1}} P_s(u),$$

а также легко получаемое из него дифференцированием по u

$$\frac{1}{(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 u)^{3/2}} = \frac{1}{r_1 r_2} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{r_1^s}{r_2^{s+1}} P'_s(u),$$

где $r_> = \max\{r_1, r_2\}$, $r_< = \min\{r_1, r_2\}$, получим итоговые формулы для расчета электростатической поправки

и брейтовской поправки

$$\begin{aligned}
\bar{b}_{n_1 \kappa_1; n_2 \kappa_2}^{(\text{Брейт})} = & \frac{e^2}{2\kappa_1 \kappa_2} \left(2 \left(\sum_{s=0}^{|\kappa_1|+|\kappa_2|-1} \left(3_{s,l(-\kappa_1),l(-\kappa_2)} + 3_{s,l(\kappa_1),l(\kappa_2)} \right) \int_0^{r_1} \int_0^{r_2} \frac{r_1^s}{r_2^{s+1}} Z(r_1) W(r_2) dr_1 dr_2 - \right. \right. \\
& - 3_{s,l(\kappa_1),l(-\kappa_2)} \int_0^{r_1} \int_0^{r_2} \frac{r_1^s}{r_2^{s+1}} \frac{r_2}{r_1} Z(r_1) W(r_2) dr_1 dr_2 - 3_{s,l(-\kappa_1),l(\kappa_2)} \int_0^{r_1} \int_0^{r_2} \frac{r_1^s}{r_2^{s+1}} \frac{r_1}{r_2} Z(r_1) W(r_2) dr_1 dr_2 \left. \right) + \\
& + \sum_{s=0}^{l(\kappa_1)+l(-\kappa_2)} \left((2\kappa_1 \kappa_2 + l(-\kappa_2)(l(\kappa_1)+1)) T_{s,l(-\kappa_2),l(\kappa_1)+1}^{001} + l(-\kappa_2) T_{s,l(-\kappa_2)-1,l(\kappa_1)}^{001} - \right. \\
& - l(-\kappa_2) T_{s,l(-\kappa_2),l(\kappa_1)+1}^{001} \int_0^{r_1} \int_0^{r_2} \frac{r_1^s}{r_2^{s+1}} Z(r_1) Z(r_2) dr_1 dr_2 + \sum_{s=0}^{l(-\kappa_1)+l(\kappa_2)} \left((2\kappa_1 \kappa_2 + l(\kappa_2)(l(-\kappa_1)+1)) T_{s,l(\kappa_2),l(-\kappa_1)}^{000} + \right. \\
& \left. \left. + l(\kappa_2) T_{s,l(\kappa_2)-1,l(-\kappa_1)}^{001} - l(\kappa_2) T_{s,l(\kappa_2),l(-\kappa_1)+1}^{001} \int_0^{r_1} \int_0^{r_2} \frac{r_1^s}{r_2^{s+1}} W(r_1) W(r_2) dr_1 dr_2 \right). \quad (13)
\end{aligned}$$

Мы ввели коэффициенты

$$\begin{aligned}
T_{a,b,c}^{000} & := \int_{-1}^1 P_a(u) P_b(u) P_c(u) du, & T_{a,b,c}^{001} & := \int_{-1}^1 P_a(u) P_b(u) P'_c(u) du, \\
T_{a,b,c}^{011} & := \int_{-1}^1 P_a(u) P'_b(u) P'_c(u) du, & 3_{a,b,c} & := \int_{-1}^1 P'_a(u) P'_b(u) P'_c(u) (1-u^2) du.
\end{aligned} \quad (14)$$

В силу громоздкости выражений для электростатических $\bar{b}^{(\text{э.с.})}$ и брейтовских $\bar{b}^{(\text{Брейт})}$ поправок для проверки корректности проведенных преобразований проводилось два независимых расчета: прямое трехмерное интегрирование по формулам (10), (11) методом Кленшоу ([7, с. 118–120]) с помощью разложения подынтегральной функции по полиномам Чебышева, и интегрирование по формулам (12), (13). Для расчета поправок вторым способом необходимо вычисление величин (14), которое производилось с использованием известной формулы ([8, с. 99])

$$\begin{aligned}
T_{a,b,c}^{000} & = \int_{-1}^1 P_a(u) P_b(u) P_c(u) du = \\
& = 2 \frac{C_{2(g-a)}^{g-a} C_{2(g-b)}^{g-b} C_{2(g-c)}^{g-c}}{(2g+1) C_{2g}^g} \times \\
& \times \begin{cases} 1, & \text{если } a+b+c = 2g \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases}, \quad g \in \mathbf{Z},
\end{aligned}$$

а также соотношений для полиномов Лежандра [9]

$$\begin{aligned}
P'_l(u) & = \sum_{i=0}^{[(l-1)/2]} (2l-4i-1) P_{l-2i-1}(u), \\
(1-u^2) P'_l(u) & = (l+1)(u P_l(u) - P_{l+1}(u)),
\end{aligned}$$

из которых несложно вывести

$$\begin{aligned}
T_{a,b,c}^{001} & = \int_{-1}^1 P_a(u) P_b(u) P'_c(u) du = \\
& = \sum_{j=0}^{[(c-1)/2]} (2c-4j-1) T_{a,b,c-2j-1}^{000}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_{a,b,c}^{011} & = \int_{-1}^1 P_a(u) P'_b(u) P'_c(u) du = \\
& = \sum_{i=0}^{[(b-1)/2]} \sum_{j=0}^{[(c-1)/2]} (2b-4i-1)(2c-4j-1) T_{a,b-2i-1,c-2j-1}^{000} \\
3_{a,b,c} & = \int_{-1}^1 P'_a(u) P'_b(u) P'_c(u) (1-u^2) du = \\
& = a \left(T_{a-1,b,c}^{011} - T_{a,b+1,c}^{011} + (b+1) T_{a,b,c}^{001} \right).
\end{aligned}$$

В качестве радиальных волновых функций $F_{m\kappa}(r)$, $G_{m\kappa}(r)$ брались водородоподобные дираковские орбитали (см., например, [2, с. 59]).

В табл. 1, 2 представлены результаты расчетов электростатических и брейтовских поправок для пар состояний для Ge, полученных по (12), (13) с дираковскими водородоподобными орбиталями. Эти же данные представлены на рис. 1. Видно, что электростатические поправки имеют величины 30–300 эВ, а наиболее существенные брейтовские поправки 0.3–12 эВ. В целом можно ожидать за счет учета брейтовских поправок коррекцию положения уровней до нескольких эВ. В табл. 1, 2 и на рис. 1 использованы стандартные в спектроскопии обозначения, при которых $l(\kappa) = |\kappa| - \theta(-\kappa)$, $j(\kappa) = |\kappa| - 1/2$, то есть $\kappa = -1$ соответствует $s_{1/2}$, $\kappa = 1$ — $p_{1/2}$ и т. д.

На рис. 2, 3 представлены соответственно: отношения $\bar{b}^{(\text{э.с.})}$ по формуле (12) и полученных прямым интегрированием (10), отношения $\bar{b}^{(\text{Брейт})}$ по (13) и полученных прямым интегрированием (11). По

оси абсцис берутся значения $\bar{b}^{(\text{э.с.})}$ по формуле (12)

и $\bar{b}^{(\text{Брейт})}$ по (13) соответственно. В целом видно хорошее согласие результатов, заметные отличия

возникают только при вычислении малых по абсолютной величине значений. Это происходит из-за накопления ошибки интегрирования. Отметим, что общее время расчета прямым интегрированием примерно на два порядка больше.

Таблица 1

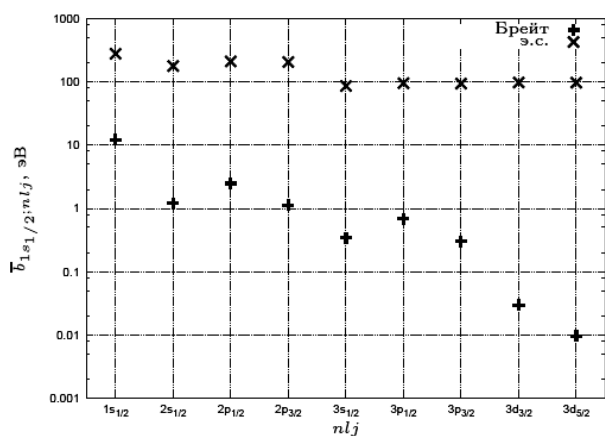
Электростатические поправки для пар состояний, полученных по (12) с дираковскими водородоподобными орбиталями, эВ

	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$
$1s_{1/2}$	277,78	177,490	210,333	205,598	85,847	95,071	93,656	97,439	96,867
$2s_{1/2}$	177,49	66,8549	131,451	130,281	71,181	78,609	77,956	87,969	87,588
$2p_{1/2}$	210,33	131,451	105,275	140,920	75,562	80,106	81,140	89,357	90,963
$2p_{3/2}$	205,59	130,281	140,920	121,383	75,317	81,602	79,970	90,935	89,493
$3s_{1/2}$	85,847	71,1813	75,5621	75,3172	29,359	54,664	54,338	62,446	62,338
$3p_{1/2}$	95,071	78,6096	80,1062	81,6027	54,664	41,331	55,426	63,834	65,494
$3p_{3/2}$	93,656	77,9566	81,1402	79,9701	54,338	55,426	47,998	65,059	64,052
$3d_{3/2}$	97,439	87,9699	89,3576	90,9358	62,446	63,834	65,059	60,297	69,712
$3d_{5/2}$	96,867	87,5889	90,9630	89,4936	62,338	65,494	64,052	69,712	63,208

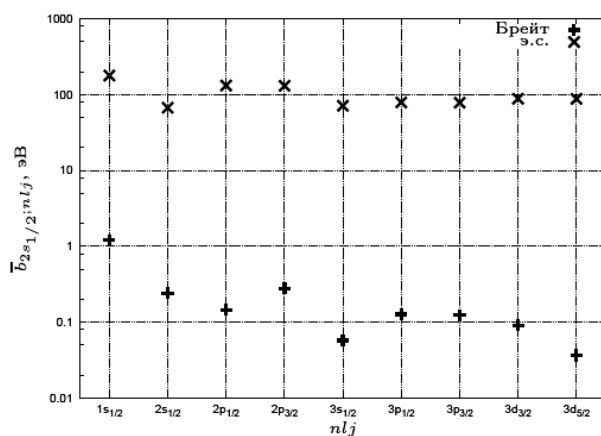
Таблица 2

Брейтовские поправки для пар состояний, полученных по (13) с дираковскими водородоподобными орбиталями, эВ

	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$
$1s_{1/2}$	12,0676	1,20159	2,48536	1,11779	0,34257	0,68188	0,29931	0,02982	0,00967
$2s_{1/2}$	1,20159	0,24288	0,14582	0,27917	0,05752	0,12761	0,12427	0,09077	0,03676
$2p_{1/2}$	2,48536	0,14582	0,5461	0,19578	0,04658	0,0979	0,05706	0,265	0,01152
$2p_{3/2}$	1,11779	0,27917	0,19578	0,5227	0,06419	0,0446	0,09855	0,09333	0,12781
$3s_{1/2}$	0,34257	0,05752	0,04658	0,06419	0,02385	0,01512	0,03224	0,01631	0,02406
$3p_{1/2}$	0,68188	0,12761	0,0979	0,0446	0,01512	0,04735	0,01758	0,03529	0,01916
$3p_{3/2}$	0,29931	0,12427	0,05706	0,09855	0,03224	0,01758	0,04593	0,0135	0,03635
$3d_{3/2}$	0,02982	0,09077	0,265	0,09333	0,01631	0,03529	0,0135	0,08141	0,02171
$3d_{5/2}$	0,00967	0,03679	0,01152	0,12781	0,02406	0,01916	0,03635	0,02171	0,08062



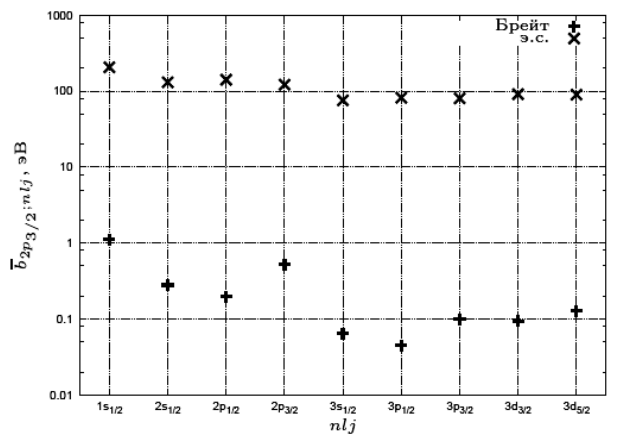
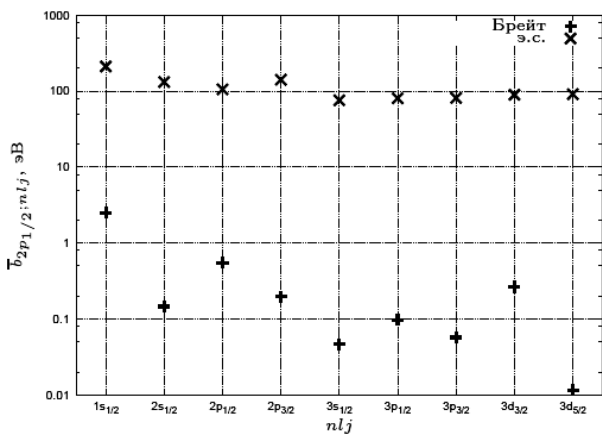
а



б

Рис. 1. Значения $\bar{b}_{n_1 l_1 j_1; n_2 l_2 j_2}^{(\text{э.с.})}$, $\bar{b}_{n_1 l_1 j_1; n_2 l_2 j_2}^{(\text{Брейт})}$ для Ge, полученных по (12), (13) в зависимости от nij для: а - $n_1 l_1 j_1 = 1s_{1/2}$;

б - $n_1 l_1 j_1 = 2s_{1/2}$; в - $n_1 l_1 j_1 = 2p_{1/2}$; г - $n_1 l_1 j_1 = 2p_{3/2}$ (см. также с. 90)



В

Г

Рис. 1. Окончание

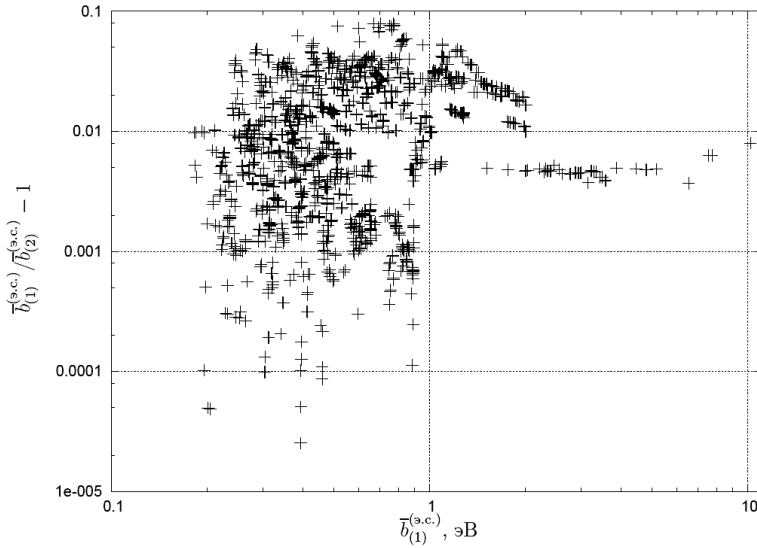


Рис. 2. Отношения значений $\bar{b}^{(э.с.)}$ для Ge (с водородоподобными орбиталями), полученных по формулам (12) и (10) в зависимости от $\bar{b}^{(э.с.)}$ по (12)

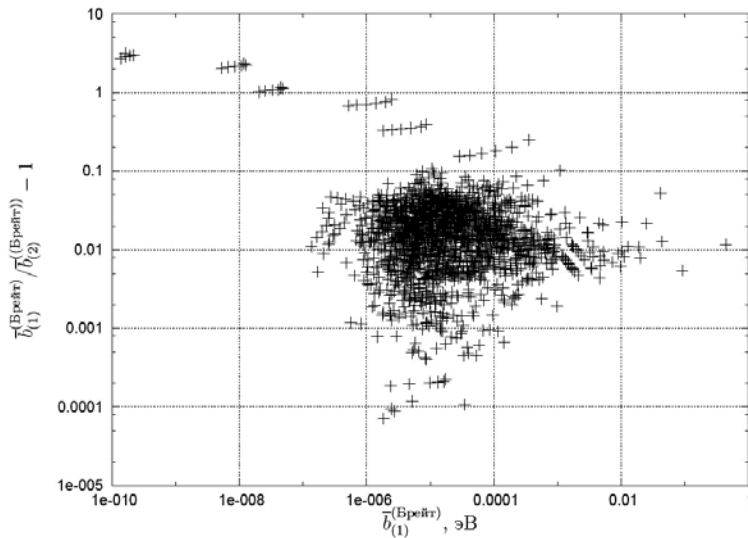


Рис. 3. Отношения значений $\bar{b}^{(Брейт)}$ для Ge (с водородоподобными орбиталями), полученных по формулам (13) и (11) в зависимости от $\bar{b}^{(Брейт)}$ по (13)

Литература

1. Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. М.: Издательство иностранной литературы, 1949.
2. Johnson W. R. Atomic Structure Theory. Lectures on Atomic Physics. Springer Berlin Heidelberg New York. 2007.
3. Никифоров А. Ф., Новиков В. Г., Уваров В. Б. Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы. Методы расчета росселандовых пробегов и уравнений состояния. М.: Физматлит, 2000.
4. Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975.
5. Mann J. B., Johnson W. R. Breit interaction in multielectron atoms // Phys. Rev. A. 1971. Vol. 4. No. 1.
6. Grant I. P., Pyper N. C. Breit interaction in multi-configuration relativistic atomic calculations // J. Phys. B. 1976. Vol. 9. No. 5.
7. Clenshaw C. A note on the summation of Chebyshev series // Math. Tabl. Aids. Comput. 1955. Vol. 9.
8. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров М.: Физматгиз, 1963.
9. Никифоров А. Ф., Уваров В. Б. Специальные функции математической физики. Долгопрудный: Интеллект, 2007.