РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ПОПРАВКИ К МАССОВОМУ ИЗОТОПИЧЕСКОМУ СДВИГУ (24 сентября 2005 — 19 сентября 2008 г.)

М. Г. Козлов

1. Теория

Релятивистская теория массового изотопического сдвига развивалась Шабаевым с соавторами [1, 2, 3, 4]. Как я понимаю, в основе этой теории лежит уравнение Бете-Салпитера [5]. Попробую хотябы частично воспроизвести логику вывода из общих соображений.

Поскольку не существует многочастичного релятивистского аналога уравнения Дирака, мы не можем поступить также, как в нерелятивизме: записать такое уравнение и перейти в систему центра инерции (СЦИ). Тем не менее, часть этого пути проделать можно. Хотя мы и не знаем правильного релятивистского гамильтониана в СЦИ, он должен включать в себя кинетическую энергию ядра:

$$T_{\mathrm{nuc}} = \left\langle \frac{P_{\mathrm{nuc}}^2}{2M} \right\rangle . \tag{1}$$

Поскольку полный импульс атома в СЦИ равен нулю, $\boldsymbol{P}_{\mathrm{nuc}} + \sum_i \boldsymbol{p}_i = 0$, уравнение (1) можно переписать так:

$$T_{\mathrm{nuc}} = \frac{1}{2M} \left\langle \left(\sum_i \boldsymbol{p}_i \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{2M} \left(\sum_i \langle p_i^2 \rangle + 2 \sum_{i<k} \langle \boldsymbol{p}_i \cdot \boldsymbol{p}_k \rangle \right) . \tag{2}$$

Важно, что пока что нерелятивистское приближение использовано только для ядра. Первый член в (2) называется нормальным массовым сдвигом (НМС), а второй специфическим массовым сдвигом (СМС). Нерелятивистское приближение для электронов позволяет переписать НМС через полную энергию атома E:

$$\frac{1}{2M} \sum_i \langle p_i^2 \rangle = \frac{m}{M} \sum_i \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{m}{M} \sum_i \langle T_i \rangle = -\frac{m}{M} E . \tag{3}$$

Здесь нерелятивистское приближение использовано дважды: при переходе к кинетической энергии и при переходе к полной энергии, поскольку теорема вириала верна только для кулоновского взаимодействия.

Таким образом, мы заключаем, что для релятивистского атома НМС не сводится к пропорциональному сдвигу всех частот, как это следует из (3). Как отмечалось выше, в релятивистской теории эффект отдачи не сводится к учету кинетической энергии ядра. Поэтому выражение (2) более правильное, чем (3), но не дает полный массовый сдвиг.

Согласно работе [4] нерелятивистский оператор массового сдвига имеет вид:

$$H_{\mathrm{MS}} = H_{\mathrm{NMS}} + H_{\mathrm{SMS}} = \frac{1}{2M}\sum_i \boldsymbol{p}_i^2 + \frac{1}{M}\sum_{i<k}\boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{p}_k, \tag{4}$$

что согласуется с (2). Релятивистские поправки меняют вершину $\boldsymbol{p}$ следующим образом [4]

$$\boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p} - \frac{e^2 Z}{cr}\left[\boldsymbol{\alpha} + (\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{r}})\hat{\boldsymbol{r}}\right]. \tag{5}$$

Этот оператор имеет одинаковый вид в атомных единицах и в единицах $\hbar = c = 1$, где $e^2 = \alpha$:

$$\boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p} - \frac{\alpha Z}{r}\left[\boldsymbol{\alpha} + (\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{r}})\hat{\boldsymbol{r}}\right]. \tag{6}$$

В работе [4] поправка добавляется только к одной из вершин. При добавлении поправки к обеим вершинам в (5) и (6) возникает дополнительная половинка. При этом оператор (4) остается симметричным. Это позволяет учитывать его добавляя поправку к кулоновским радиальным интегралам. В этом случае оператор (4) преобразуется к виду:

$$H_{\mathrm{MS}} = \frac{1}{2M}\sum_{i,k}\left(\boldsymbol{p} - \frac{\alpha Z}{2r}\left[\boldsymbol{\alpha} + (\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{r}})\hat{\boldsymbol{r}}\right]\right)_i \cdot \left(\boldsymbol{p} - \frac{\alpha Z}{2r}\left[\boldsymbol{\alpha} + (\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{r}})\hat{\boldsymbol{r}}\right]\right)_k. \tag{7}$$

Отметим, что диагональная часть $i = k$:

$$H_{\mathrm{NMS}} = \frac{1}{2M}\sum_i \left(\boldsymbol{p} - \frac{\alpha Z}{2r}\left[\boldsymbol{\alpha} + (\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{r}})\hat{\boldsymbol{r}}\right]\right)_i^2 \tag{8a}$$

$$= \frac{1}{2M}\sum_i \left(\boldsymbol{p}_i^2 - \frac{\alpha Z}{r_i}\left[\boldsymbol{\alpha} + (\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{r}})\hat{\boldsymbol{r}}\right]_i\cdot\boldsymbol{p}_i\right) + O(\alpha^2 Z^2), \tag{8b}$$

отличается от выражения в работе [4] только членами порядка $\alpha^2 Z^2$, поскольку $\left[\boldsymbol{p}, \frac{\alpha Z}{r}\left(\boldsymbol{\alpha} + (\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{r}})\hat{\boldsymbol{r}}\right)\right] = 0$.

Недиагональная часть $i \neq k$ обоих операторов (4) и (7) имеет вид, аналогичный кулоновскому взаимодействию мультипольности 1. Отделение угловых частей для всех трех членов в (6) проведено в записке `"16.09.05"`. Отметим, что кулоновское взаимодействие тоже имеет вид $\frac{1}{2}\sum_{i\neq k} = \sum_{i<k}$, поэтому когда мы добавляем оператор (4) матричные элементы изменяются так:

$$R_{ab,cd} \to R_{ab,cd} + \frac{1}{M}\mathcal{P}_{a,c}\mathcal{P}_{b,d}. \tag{9}$$

В нерелятивистском приближении вершины $\mathcal{P}_{i,k}$ соответствуют оператору $\boldsymbol{p}$:

$$\boldsymbol{p} = -i\boldsymbol{n}\partial_r - \frac{\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{l}}{r}, \tag{10}$$

$$\mathcal{P}_{a,b} = \int dr P_b \left(\partial_r - \frac{g_{a,b}}{r}\right) P_a, \tag{11a}$$

$$g_{ab} \equiv (l_a - l_b)(l_a + l_b + 1)/2 = \pm \max(l_a, l_b), \tag{11b}$$

$$\psi = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P & \Omega \\ -iQ & \tilde{\Omega} \end{pmatrix}. \tag{11c}$$

Если учесть и нижнюю компоненту функции (11c), то

$$\mathcal{P}_{ba} = \int dr \left[P_b \left(\partial_r + \frac{g_{ab}}{r}\right) P_a + Q_b \left(\partial_r + \frac{\tilde{g}_{ab}}{r}\right) Q_a \right]. \tag{11d}$$

НМС, который дается диагональной частью оператора (4), сводится к оператору:

$$\boldsymbol{p}^2 = -\Delta = -\frac{1}{r^2}\partial_r r^2 \partial_r + \frac{\hat{\boldsymbol{l}}^2}{r^2}. \tag{12}$$

Если для краткости оставить только большую компоненту волновой функции (11c), то оператор (12) действует так:

$$p^2 \frac{1}{r} P\Omega = \frac{\Omega}{r} \left(-\partial_r^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) P. \tag{13}$$

Отделение угловых частей для релятивистской поправки к оператору НМС проведено в записке `25.10.05`. Окончательные (симметричные) выражения для НМС имеют вид

$$\begin{aligned} \langle b | H^{\mathrm{nr}}_{\mathrm{nms}} | a \rangle = \frac{1}{2M} \langle b | \boldsymbol{p}^2 | a \rangle = \frac{\langle \Omega_b | \Omega_a \rangle}{2M} \\ \times \int dr \left[\partial_r P_b \partial_r P_a + \partial_r Q_b \partial_r Q_a + \frac{l_a(l_a+1) P_b P_a + \tilde{l}_a(\tilde{l}_a+1) Q_b Q_a}{r^2} \right]. \end{aligned} \tag{14a}$$

$$\begin{aligned} \langle b | H^{\mathrm{rel}}_{\mathrm{nms}} | a \rangle &= -\frac{\alpha Z}{2M} \langle b | \left[\frac{\boldsymbol{\alpha}}{r} + \frac{(\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\boldsymbol{r}})\hat{\boldsymbol{r}}}{r} \right] \cdot \boldsymbol{p} | a \rangle \\ &= \frac{\alpha Z \langle \Omega_b | \Omega_a \rangle}{2M} \int dr \left[2 \frac{\partial_r P_b Q_a + Q_b \partial_r P_a}{r} + C_{j_a l_a} \frac{P_b Q_a + Q_b P_a}{r^2} \right], \end{aligned} \tag{14b}$$

$$C_{j_a l_a} = l_a(l_a+1) - j_a(j_a+1) - \frac{5}{4}. \tag{14c}$$

В методе конечного поля, который мы используем в расчетах, множитель $1/M$ в операторах НМС и СМС заменяется на λ, и численное значение выбирается из соображений удобства. Коэффициент массового сдвига k_{ms} определяется так, что $\delta E_{\mathrm{ms}} = k_{\mathrm{ms}}/M$, поэтому

$$k_{\mathrm{ms}} = \frac{E_{+\lambda} - E_{-\lambda}}{2\lambda}. \tag{15}$$

Коэффициент $k_{\rm ms}$ имеет размерность 2Ry$\cdot m$. Если для массы ядра используются атомные единицы массы, amu, то переход от атомных единиц получается умножением на m/amu=1/1822.89. Часто используются и единицы GHz$\cdot$amu, переход к которым дается множителем $6.5797 \cdot 10^6/1822.89 = 3609.5$.

1.1. **Поправка к потенциалу остова.** Взаимодействие (4) приводит к поправке к потенциалу остова:

$$V_{\rm MS}|a\rangle = -\sum_{b=1}^{N_{\rm core}} \langle b|H_{\rm MS}|a,b\rangle = -\frac{1}{M}\sum_{b=1}^{N_{\rm core}} \boldsymbol{p}|b\rangle \cdot \langle b|\boldsymbol{p}|a\rangle. \tag{16}$$

Если снова использовать только большую компонетну волновой функции (11c), то отделяя угловую часть также, как это делалось для брейтовского взаимодействия на стр. 7 в `12.11.99`, получаем:

$$\begin{aligned} V_{\rm MS}|a\rangle = +\frac{1}{M}\sum_{b=1}^{N_{\rm core}} (2j_b+1) \begin{pmatrix} j_a & j_b & 1 \\ \frac12 & -\frac12 & 0 \end{pmatrix} \\ \times |\Omega_a\rangle \mathcal{P}_{ba} \left(\partial_r - \frac{g_{ab}}{r}\right) P_b. \end{aligned} \tag{17}$$

Для двухкомпонентных функций (11c) выражение (1.1) переписывается так:

$$\begin{aligned} V_{\rm MS}|a\rangle = +\frac{1}{M}\sum_{b=1}^{N_{\rm core}} (2j_b+1) \begin{pmatrix} j_a & j_b & 1 \\ \frac12 & -\frac12 & 0 \end{pmatrix} \\ \times \mathcal{P}_{ba} \begin{pmatrix} |\Omega_a\rangle(\partial_r - g_{ab}/r)P_b \\ |\tilde\Omega_a\rangle(\partial_r - \tilde g_{ab}/r)Q_b \end{pmatrix}, \end{aligned} \tag{18}$$

где вершина дается формулой (11d).

При переходе к релятивистскому выражению (7) может оказаться удобнее поправить только вторую вершину убрав из поправки половинку:

$$V_{\rm MS}|a\rangle = -\frac{1}{M}\sum_{b=1}^{N_{\rm core}} \boldsymbol{p}|b\rangle \cdot \langle b|\boldsymbol{p} - \frac{\alpha Z}{r}\left[\boldsymbol{\alpha} + (\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{r}})\hat{\boldsymbol{r}}\right]|a\rangle. \tag{19}$$

Такое представление удобнее для включения потенциала (19) в программу HFD, поскольку требует изменить только матричный элемент (МЭ), не меняя операторной части. В остальных программах, где есть только МЭ и нет операторов, удобнее использовать симметричное представление:

$$\langle c|V_{\rm MS}|a\rangle = -\frac{1}{M}\sum_{b=1}^{N_{\rm core}} \langle c|\boldsymbol{p} - \frac{\alpha Z}{2r}\left[\boldsymbol{\alpha} + (\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{r}})\hat{\boldsymbol{r}}\right]|b\rangle \cdot \langle b|\boldsymbol{p} - \frac{\alpha Z}{2r}\left[\boldsymbol{\alpha} + (\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{r}})\hat{\boldsymbol{r}}\right]|a\rangle. \tag{20}$$

1.2. **Программы.** Старая версия программы HFD позволяет учитывать только взаимодействие с остовом в форме (16). Ключ `Klow=0,1` позволяет не учитывать (0) или учитывать (1) нижнюю компоненту биспиноров. Сейчас добавлен вариант `Klow=2`, который соответствует формуле (19). Для этого переписана функция P_EFF в файле HFD_IS.INC. Аналогичные изменения внесены в файл PI_PK.INC, который используется программами BASC, SGC, SCRC. При использовании ключа `Klow=2` к оператору НМС (14a) также добавляется релятивистская поправка (14b).

Файл PI_PK.INC включает функции P_EFF и SMS_CORE. Первая функция вычисляет МЭ вершины (6) (способ вычисления зависит от ключа `Klow`). Эта функция отличается от используемой в HFD наличием половинки. Вторая функция вычисляет МЭ (20) используя функцию P_EFF.

Программы CONF, SGC, SCRC формируют двухэлектронные радиальные интегралы для взаимодействия (7) используя одноэлектронные МЭ вершин. Теперь во все программы добавлена возможность вычислять НМС с тремя ключами `klow=0,1,2`.

2. Тестовые расчеты

В работе [1] вычислен массовый сдвиг для $2p_{1/2} \to 2s_{1/2}$ перехода в Li-подобных ионах и преведены формулы расчета массового сдвига на водородоподобных функциях. Эти формулы можно использовать для проверки программы HFD, BASC и др.

Результаты расчета по формулам из работы [1] и моими программами приведены в таблице 1. В таблице отдельно приведены вклады НМС и СМС. Для каждого из них, в свою очередь, вычислены нерелятивистское приближение и релятивистская поправка. Под первым тут понимается использование нерелятивистского оператора, но обеих компонент дираковской функции (11c). У меня такому приближению соответствует ключ `klow=1`.

Программа HFD не считает СМС в случае, когда число остовных электронов равно нулю. Поэтому расчеты СМС проводились с помощью программ BASC и CONF. НМС рассчитывался двумя способами. Видно, что для HFD согласие несколько хуже. Это может быть связано с тем, что она включает поправку в самосогласование. Тем самым появляется нелинейность, которая составляет доли процента.

Список литературы

[1] V. M. Shabaev and A. N. Artemyev, J. Phys. B **27**, 1307 (1994).
[2] A. N. Artemyev, V. M. Shabaev, and V. A. Yerokhin, Phys. Rev. A **52**, 1884 (1995).
[3] V. M. Shabaev, Phys. Rev. A **57**, 59 (1998).
[4] I. I. Tupitsyn et al., Phys. Rev. A **68**, 022511 (2003).
[5] . Бете and . Салпитер, *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами* (Физматгиз, Москва, 1960).

ПИЯФ, Гатчина, Россия
E-mail address: mgk@sp.ru

Таблица 1. Различные вклады в массовый сдвиг δE_{ms} для H-подобных Fe и Se. CMC вычислен для трехэлектронных состояний $1s^2_{1/2}2p_j$.

	$\delta E_{\mathrm{ms}} \times M$ (au)				
	$\mathrm{HMC_{nr}}$	$\mathrm{HMC_{rel}}$	$\mathrm{CMC_{nr}}$	$\mathrm{CMC_{rel}}$	
		$Z = 26$			
$1s_{1/2}$	363.7191	−25.7191			[1]
	363.4507	−25.4947			HFD
$2s_{1/2}$	90.1412	−4.8667			[1]
	90.1061	−4.8377			HFD
$2p_{1/2}$	87.9417	−2.6673	−55.1525	3.3232	[1]
	87.9414	−2.6671	−55.2474	3.4278	HFD,CONF
$2p_{3/2}$	85.5247	−1.0247	−53.2642	1.1869	[1]
	85.5246	−1.0247	−53.2645	1.1960	HFD,CONF
		$Z = 34$			
$1s_{1/2}$	656.3589	−78.3589			[1]
	655.0629	−77.2530			HFD
	656.1461	−78.2838			BASC
$2s_{1/2}$	161.7222	−14.9272			[1]
	161.5500	−14.7810			HFD
	161.6940	−14.9172			BASC
$2p_{1/2}$	154.8938	−8.0988	−97.2278	9.7182	[1]
	154.8916	−8.0969			HFD
	154.8934	−8.1004	−97.7150	10.2546	BASC,CONF
$2p_{3/2}$	147.5192	−3.0193	−91.7057	3.4708	[1]
	147.5191	−3.0193			HFD
	147.5193	−3.0193	−91.7069	3.5164	BASC,CONF