

01

Применение релятивистской функции локализации электронов для изучения электронной структуры сверхтяжелых элементов

© И.И. Тупицын, М.Ю. Кайгородов, Д.А. Глазов, А.М. Рыжков, Д.П. Усов, В.М. Шабаев

Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: i.tupitsyn@spbu.ru

Поступила в редакцию 16.03.2022 г.

В окончательной редакции 30.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Получена формула для вычисления релятивистской функции локализации электронов (relativistic electron localization function, RELF) в рамках метода Дирака-Фока. Применен подход, аналогичный использованному ранее в работе [A.D. Becke and K.E. Edgecombe, *The Journal of Chemical Physics* **92**, 5397 (1990)] при выводе выражения для нерелятивистской функции локализации электронов (electron localization function, ELF). Продемонстрировано, что выражение для RELF отличается от выражения для ELF с заменой нерелятивистской электронной плотности на ее релятивистский аналог. Выполнены релятивистские расчеты ELF и RELF для ряда сверхтяжелых элементов, проведено сравнение полученных результатов. На нескольких примерах показано, что значение ELF, равное 0.5, не обязательно соответствует плотности распределения однородного электронного газа.

Ключевые слова: релятивистская функция локализации электронов, метод Дирака-Фока, сверхтяжелые элементы, электронный газ.

DOI: 10.21883/OS.2022.07.52721.3459-22

1. Введение

Изучение физических и химических свойств сверхтяжелых элементов (СТЭ) с зарядом ядра $Z \geq 104$ является важной и актуальной задачей. В настоящее время используются различные теоретические методы для определения электронных конфигураций основных состояний СТЭ, а также для расчетов физических и химических характеристик этих элементов, таких как потенциалы ионизации, средства к электрону, поляризуемости и т.д. [1–10] Эти данные необходимы для понимания и предсказания различных свойств СТЭ.

Результаты расчетов показывают значительное влияние релятивистских эффектов на структуру атомных валентных оболочек СТЭ, что может привести к свойствам СТЭ, отличным от свойств их более легких гомологов. Например, в работе [3] было показано, что атом оганесона (Og, $Z = 118$) обладает положительным средством к электрону, несмотря на то, что имеет электронную конфигурацию благородного газа. Это означает, что Og в отличие от своих более легких гомологов может образовывать отрицательно заряженный ион.

Другим примером необычных свойств СТЭ является поведение функции локализации электронов (ELF) в атоме Og. Функция локализации электронов была впервые введена в работе [11] для визуализации структуры электронных оболочек в атомах и химических связей в молекулах. В работе [12] изучение электронной структуры проводилось на основе анализа поведения ELF атома Og в валентной области. В результате был сделан вывод о том, что из-за сильных релятивистских

эффектов пространственная структура валентных оболочек размывается, электронные состояния делокализуются и проявляют себя как состояния однородного электронного газа. Однако в работе [13] было показано, что заключение о состояниях валентных оболочек Og как о состояниях однородного электронного газа преждевременно. Эффект размывания пространственной структуры оболочек связан с сильной релятивистской контракцией оболочек $7s$ и $7p_{1/2}$, что приводит к перекрыванию распределений их электронной плотности с плотностью оболочки $6d$. Важно отметить тот факт, что электронные состояния отдельных оболочек не размываются. Результаты расчетов характеристик, которые связаны с пространственным распределением электронной плотности отдельных оболочек, свидетельствуют о том, что заметной делокализации состояний валентных оболочек не происходит.

Исследование свойств локализации электронных состояний в валентной области нейтральных атомов при помощи анализа полной одноэлектронной плотности не дает возможности получить надежную информацию из-за сильного перекрывания волновых функций различных оболочек. Поэтому было предпринято несколько попыток предложить метод, основанный на других характеристиках, в котором свойства локализации валентных состояний проявлялись бы более явно. Один из таких методов основан на анализе ELF. В работах [11,14–17] расчеты ELF были выполнены в рамках нерелятивистских методов Хартри-Фока и функционала плотности. В расчетах ELF сверхтяжелых элементов в работах [12,13] был использован так называемый „полурелятивистский“

подход, согласно которому было использовано нерелятивистское выражение для ELF [11], в котором используется релятивистская одночастичная плотность, полученная релятивистским методом Дирака-Фока.

Главными целями данной работы являются получение полностью релятивистского выражения для ELF и анализ свойств локализации валентных электронов в СТЭ. Статья организована следующим образом. В разд. 2 представлен вывод выражения для релятивистской функции локализации электронов (RELF) общего вида. Полностью релятивистское выражение для RELF в рамках четырехкомпонентного метода Дирака-Фока получено в разд. 3. В разд. 4 приведены результаты расчетов и анализ свойств локализации электронных состояний атома Og и других СТЭ. Основные выводы работы представлены в Заключение, а детали вывода полученных в разд. 3 выражений для RELF приведены в Приложении.

В работе используется атомная система единиц ($\hbar = e = m = 1$), если не оговорено другое.

2. Релятивистская функция локализации электронов

Функция электронной локализации является одним из инструментов для проведения качественного анализа структуры электронных оболочек. Определение нерелятивистской ELF [11] основано на использовании свойства антисимметрии многоэлектронной волновой функции Ψ , что, в частности, приводит к равной нулю плотности вероятности обнаружения двух электронов с параллельными спинами в одной точке пространства. Отсюда следует, что чем более локализовано состояние данного электрона, тем меньше плотность вероятности обнаружить другой электрон с тем же спином в непосредственной близости.

Плотность вероятности обнаружить один электрон в точке \mathbf{r}_1 , а второй — в точке \mathbf{r}_2 определяется выражением

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\tau} \rho_2(\mathbf{r}_1, \tau, \mathbf{r}_2, \tau | \mathbf{r}_1, \tau, \mathbf{r}_2, \tau), \quad (1)$$

где индекс τ нумерует компоненты спинора в нерелятивистском приближении или компоненты биспинора Дирака в релятивистском случае. Величина ρ_2 в выражении (1) является редуцированной матрицей плотности второго порядка

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{r}_1, \tau_1, \mathbf{r}_2, \tau_2 | \mathbf{r}'_1, \tau'_1, \mathbf{r}'_2, \tau'_2) = \\ = \sum_{ijkl} \Gamma_{ij,kl} \varphi_i^*(\mathbf{r}_1, \tau_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2, \tau_2) \varphi_k(\mathbf{r}'_1, \tau'_1) \varphi_l(\mathbf{r}'_2, \tau'_2), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Gamma_{ij,kl}$ — редуцированная матрица плотности второго порядка в базисе одноэлектронных функций $\varphi_i(\mathbf{r}, \tau)$,

$$\Gamma_{ij,kl} = \frac{1}{2} \langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi \rangle. \quad (3)$$

Величины $\Gamma_{ij,kl}$ удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\sum_{i,j} \Gamma_{ij,ij} = \frac{N(N-1)}{2} \quad (4)$$

и

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij,kl} = -\Gamma_{ji,kl} = -\Gamma_{ij,lk} = \Gamma_{ji,kl} = \Gamma_{kl,ij} \\ = \Gamma_{lk,ji} = -\Gamma_{kl,ji} = -\Gamma_{lk,ij}. \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, для плотности вероятности совместного распределения для двух электронов $P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ получим

$$\begin{aligned} P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\tau} \\ \times \sum_{ijkl} \Gamma_{ij,kl} \varphi_i^*(\mathbf{r}_1, \tau) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2, \tau) \varphi_k(\mathbf{r}_1, \tau) \varphi_l(\mathbf{r}_2, \tau). \end{aligned} \quad (6)$$

Из соотношений антисимметрии (5) следует, что $P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ обращается в ноль при $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$,

$$P_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = 0. \quad (7)$$

Определим условную плотность вероятности $P_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Она соответствует вероятности обнаружить второй электрон в точке \mathbf{r}_2 при условии, что первый электрон находится в \mathbf{r}_1 ,

$$P_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho(\mathbf{r}_1)}. \quad (8)$$

Здесь $\rho(\mathbf{r})$ — одночастичная пространственная плотность,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\tau} \rho_1(\mathbf{r}, \tau | \mathbf{r}, \tau), \quad (9)$$

где ρ_1 — редуцированная матрица плотности первого порядка. Следуя работе [11], введём функцию $D(\mathbf{r})$ следующим образом. Разложим в ряд Тейлора по \mathbf{s} величину $P_c(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{s})$, выполним усреднение по углам и ограничимся первым отличным от нуля членом. В результате получим

$$\langle P_c(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{s}) \rangle_{\theta_s, \phi_s} \simeq \frac{1}{3!} s^2 D(\mathbf{r}), \quad (10)$$

где

$$D(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \Delta_1 P_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) |_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}} = \frac{1}{2\rho(\mathbf{r})} \Delta_1 P_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) |_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}}. \quad (11)$$

Подставим выражение (6) для функции $P_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$ в уравнение (11),

$$\begin{aligned} D(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\rho(\mathbf{r})} \sum_{\tau} \sum_{ijkl} \Gamma_{ij,kl} \varphi_i^*(\mathbf{r}, \tau) \varphi_k(\mathbf{r}, \tau) \\ \times \Delta_1 [\varphi_j^*(\mathbf{r}_1, \tau) \varphi_l(\mathbf{r}_1, \tau)] \Big|_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (12)$$

Воспользовавшись свойствами антисимметрии (5), выражение (12) можно переписать в виде

$$D(\mathbf{r}) = \frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \sum_{\tau} \sum_{ijkl} \Gamma_{ij,kl} \varphi_i^*(\mathbf{r}, \tau) \varphi_k(\mathbf{r}, \tau) \times \nabla \varphi_j^*(\mathbf{r}, \tau) \cdot \nabla \varphi_l(\mathbf{r}, \tau). \quad (13)$$

Функция локализации электронов ELF определяется следующим выражением [11]:

$$\eta(\mathbf{r}) = \left(1 + \left[\frac{D(\mathbf{r})}{D_0(\mathbf{r})} \right]^2 \right)^{-1}, \quad (14)$$

где $D_0(\mathbf{r})$ представляет собой функцию $D(\mathbf{r})$ для однородного электронного газа. Из определения (14) нетрудно видеть, что ELF принимает значения в промежутке от нуля до единицы, причем большим значениям $\eta(\mathbf{r})$ соответствует более локализованная в данной области волновая функция и наоборот. Однородному распределению электронного газа соответствует значение $\eta(\mathbf{r}) = 0.5$.

3. Атомная релятивистская функция локализации электронов в приближении Дирака-Фока

3.1. Приближение Дирака-Фока

Для однопредельной многоэлектронной волновой функции имеет место равенство

$$\Gamma_{ij,kl} = \frac{1}{2} (\delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}). \quad (15)$$

Тогда выражение (13) можно переписать в виде

$$D(\mathbf{r}) = \frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \sum_{\tau} \left[\rho_{\tau}(\mathbf{r}) \sum_j |\nabla \varphi_j(\mathbf{r}, \tau)|^2 - \frac{1}{4} |\nabla \rho_{\tau}(\mathbf{r})|^2 \right], \quad (16)$$

где

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\tau} \rho_{\tau}(\mathbf{r}), \quad \rho_{\tau}(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i^*(\mathbf{r}, \tau)|^2. \quad (17)$$

В нерелятивистском пределе функция $D(\mathbf{r})$ имеет вид

$$D^{(nr)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_j |\nabla \varphi_j^{(nr)}(\mathbf{r}, \tau)|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho^{(nr)}(\mathbf{r})|^2}{\rho^{(nr)}(\mathbf{r})}, \quad (18)$$

где $\varphi_j^{(nr)}(\mathbf{r}, \tau)$ и $\rho^{(nr)}(\mathbf{r})$ — нерелятивистские орбитали Хартри-Фока и одноэлектронная плотность соответственно. Следуя работе [14], будем называть функцию $D^{(nr)}(\mathbf{r})$ нерелятивистской плотностью кинетической энергии Паули. Можно также определить полурелятивистскую (semirelativistic) функцию $D^{(sr)}(\mathbf{r})$, при вычислении которой используется нерелятивистское выражение для плотности кинетической энергии Паули,

где вместо одноэлектронных функций $\varphi_j^{(nr)}(\mathbf{r}, \tau)$ и плотности $\rho^{(nr)}(\mathbf{r})$ используются их релятивистские аналоги соответственно,

$$D^{(sr)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_j |\nabla \varphi_j(\mathbf{r}, \tau)|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}. \quad (19)$$

3.2. Приближение центрального поля

В приближении центрального поля заменим индекс i , который нумерует орбитали Дирака-Фока $\varphi_i(\mathbf{r}, \tau)$ на пару индексов a и μ_a , где a нумерует релятивистские атомные оболочки, а μ_a — проекция углового момента. Релятивистская оболочка a в центральном поле определяется набором квантовых чисел n_a, l_a, j_a или n_a, κ_a , где n_a — главное квантовое число, l_a — орбитальное квантовое число, j_a — полный угловой момент, а $\kappa_a = (-1)^{j_a + l_a + 1/2}$ — релятивистское угловое квантовое число. Тогда в приближении центра тяжести конфигурации одночастичная плотность $\rho_{\tau}(\mathbf{r})$ может быть записана в виде

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}) = \sum_{a, \mu_a} \frac{q_a}{2j_a + 1} |\varphi_{a\mu_a}(\mathbf{r}, \tau)|^2, \quad (20)$$

где q_a — число электронов на оболочке a .

Индекс τ , который нумерует компоненты биспинора Дирака, также заменим на пару индексов λ и σ . Индекс λ соответствует большой $\phi_{a\mu_a}^{(L)}$ ($\lambda = 1$) и малой $\phi_{a\mu_a}^{(S)}$ ($\lambda = 2$) компонентам биспинора, а $\sigma = \pm 1/2$ — спиновая переменная. Тогда дираковскую одноэлектронную функцию $\varphi_{a\mu_a}(\mathbf{r}, \tau)$ можно записать следующим образом:

$$\varphi_{a\mu_a}^{\lambda}(\mathbf{r}, \sigma) = \begin{cases} \phi_{a\mu_a}^{(L)}(\mathbf{r}, \sigma), & \lambda = 1, \\ \phi_{a\mu_a}^{(S)}(\mathbf{r}, \sigma), & \lambda = 2. \end{cases} \quad (21)$$

В приближении центрального поля имеем

$$\begin{aligned} \phi_{a\mu_a}^{(L)}(\mathbf{r}, \sigma) &= \frac{P_a(r)}{r} \Omega_{\kappa_a \mu_a}(\mathbf{r}, \sigma), \\ \phi_{a\mu_a}^{(S)}(\mathbf{r}, \sigma) &= i \frac{Q_a(r)}{r} \Omega_{-\kappa_a \mu_a}(\mathbf{r}, \sigma). \end{aligned} \quad (22)$$

Здесь $\Omega_{\kappa_a \mu_a}(\mathbf{r}, \sigma)$ — двухкомпонентный сферический спинор (спинор Паули),

$$\Omega_{\kappa \mu}(\mathbf{r}, \sigma) = \Omega_{l j \mu}(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{m, m_s} C_{lm, \frac{1}{2} m_s}^{j \mu} Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_{m_s}(\sigma), \quad (23)$$

где $\chi_{m_s}(\sigma)$ — спиновая функция. В приближении центрального поля для плотности $\rho_{\tau}(\mathbf{r})$ получим

$$\begin{aligned} \rho_{\tau}(\mathbf{r}) = \rho_{\sigma}^{\lambda}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{r^2} \sum_a \frac{q_a}{2j_a + 1} \\ &\times \begin{cases} P_a^2(r) \sum_{\mu} |\Omega_{\kappa \mu}(\mathbf{r}, \sigma)|^2, & \lambda = 1, \\ Q_a^2(r) \sum_{\mu} |\Omega_{-\kappa \mu}(\mathbf{r}, \sigma)|^2, & \lambda = 2. \end{cases} \end{aligned} \quad (24)$$

Для сферических гармоник имеет место теорема сложения [18]. Аналогичное соотношение имеет место и для сферических спиноров (Приложение А),

$$\sum_{\mu} |\Omega_{l_a j_a \mu_a}(\mathbf{r}, \sigma)|^2 = \frac{1}{2} \frac{2j_a + 1}{4\pi}. \quad (25)$$

Отсюда следует, что $\rho_{\sigma}^{\lambda}(\mathbf{r})$ не зависит от σ и от углов,

$$\rho_{\sigma}^{\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \rho^{\lambda}(r), \quad (26)$$

где

$$\rho^{\lambda}(r) = \frac{4\pi}{r^2} \sum_a q_a \begin{cases} P_a^2(r), & \lambda = 1, \\ Q_a^2(r), & \lambda = 2. \end{cases} \quad (27)$$

Для полной сферически симметричной одночастичной плотности получим

$$\rho(r) = \sum_{\lambda=1,2} \rho^{\lambda}(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_a q_a [P_a^2(r) + Q_a^2(r)]. \quad (28)$$

В приближении центрального поля выражение (16) можно переписать в виде

$$D(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1,2} \left[W^{\lambda}(r) T^{\lambda}(\mathbf{r}) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho^{\lambda}(r)|^2}{\rho(r)} \right], \quad (29)$$

где $W^{\lambda}(r)$ — весовая функция, которая имеет вид

$$W^{\lambda}(r) = \frac{\rho^{\lambda}(r)}{\rho(r)}. \quad (30)$$

Величина $T^{\lambda}(\mathbf{r})$ в формуле (29) определяется выражением

$$T^{\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_a q_a t_a^{\lambda}(\mathbf{r}), \quad (31)$$

где

$$t_a^{\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \frac{1}{2j_a + 1} \sum_{\mu_a, \sigma} |\nabla \phi_{\mu_a}^{\lambda}(\mathbf{r}, \sigma)|^2. \quad (32)$$

Отметим, что в нерелятивистском приближении $T^{(L)}(\mathbf{r})$ имеет смысл плотности кинетической энергии.

В этих обозначениях релятивистское выражение (29) для функции $D(\mathbf{r})$ можно переписать в виде

$$D(\mathbf{r}) = \sum_a q_a t_a(\mathbf{r}) - \frac{1}{8} \sum_{\lambda=1,2} W^{\lambda}(r) \frac{|\nabla \rho^{\lambda}(r)|^2}{\rho(r)}, \quad (33)$$

где

$$t_a(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1,2} W^{\lambda}(r) t_a^{\lambda}(\mathbf{r}). \quad (34)$$

Для случая $\lambda = 1$ суммирование по μ_a и σ в формуле (32) дает (Приложение В)

$$\begin{aligned} t_a^{(L)}(r) &= \frac{1}{8\pi} \sum_{l=l_a \pm 1} (C_{l_a 0, l}^{l_0})^2 F_{a,l}^2(r) \\ &= \frac{1}{8\pi} \frac{1}{2l_a + 1} [l_a F_{a,l_a-1}^2(r) + (l_a + 1) F_{a,l_a+1}^2(r)], \end{aligned} \quad (35)$$

где

$$F_{a,l}(r) = \frac{1}{r} \left[\frac{d}{dr} + \frac{l_a(l_a + 1) - l(l + 1)}{2r} \right] P_a(r). \quad (36)$$

После этого суммирования функции $t_a^{\lambda}(\mathbf{r})$ и, следовательно, функция $D(\mathbf{r})$ больше не зависит от угловых переменных. Выражение для $t_a^{(S)}(r)$ можно получить из уравнения (32), заменив большую радиальную компоненту $P(r)$ на $Q(r)$ и квантовое число l на \bar{l} , где

$$\bar{l} = 2j - l = \begin{cases} l + 1, & \chi < 0, \\ l - 1, & \chi > 0. \end{cases} \quad (37)$$

В нерелятивистском пределе вклад малой компоненты ($\lambda = 2$) в выражении (29) для функции $D(r)$ обращается в ноль. В результате получим

$$D^{(nr)}(r) = \sum_a q_a t_a^{(nr)}(r) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho^{(nr)}(r)|^2}{\rho(r)}, \quad (38)$$

где $t_a^{(nr)}(r)$ является нерелятивистским пределом ($c \rightarrow \infty$) выражения (35) для $t_a^{(L)}(r)$, а $\rho^{(nr)}(r)$ — нерелятивистская одночастичная плотность.

Как уже отмечалось ранее, полурелятивистская плотность кинетической энергии Паули $D^{(sr)}(r)$ определяется нерелятивистским выражением, в котором используются релятивистские одноэлектронные функции и релятивистская одночастичная плотность,

$$D^{(sr)}(r) = \sum_a q_a t_a^{(sr)}(r) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)}, \quad (39)$$

где

$$t_a^{(sr)}(r) = \sum_{\lambda=1,2} t_a^{\lambda}(r). \quad (40)$$

3.3. Релятивистская функция D для однородного электронного газа

Функция $D(r)$ для однородного электронного газа, которую мы обозначим как $D_0(r)$, не содержит градиента от полной плотности ρ_0 , поскольку плотность ρ_0 является постоянной. Тогда

$$D_0(r) = \sum_{\lambda=1,2} W^{\lambda}(r) T_0^{\lambda}(r), \quad (41)$$

где

$$T_0^{\lambda}(r) = \frac{1}{2} \sum_{|\mathbf{k}| \leq k_F} \sum_{\sigma, m_s} |\nabla \phi_{\mathbf{k} m_s}^{\lambda}(\mathbf{r}, \sigma)|^2. \quad (42)$$

Здесь $\phi_{\mathbf{k} m_s}^{\lambda}(\mathbf{r}, \sigma)$ — четырехкомпонентные плоские волны Дирака, нормированные на 1 в ящике объема V ,

$$\begin{cases} \phi_{\mathbf{k} m_s}^{(L)}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{N_k}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \delta_{\sigma, m_s}, \\ \phi_{\mathbf{k} m_s}^{(S)}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{N_k}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k})}{E_k + c^2} \delta_{\sigma, m_s}, \end{cases} \quad (43)$$

\mathbf{k} — волновой вектор плоской волны, σ — матрицы Паули и $E_k = \sqrt{c^4 + c^2k^2}$ — релятивистская энергия плоской волны. Нормировочный коэффициент N_k определяется выражением

$$N_k = \frac{1}{\sqrt{V}} \sqrt{\frac{E_k + c^2}{2E_k}}. \quad (44)$$

По аналогии с нерелятивистским случаем волновой вектор Ферми k_F связан с плотностью ρ_0 соотношением

$$k_F = (3\pi^2\rho_0)^{1/3}. \quad (45)$$

Явное выражение для $T_0^{(L)}(r)$ получено в Приложении С посредством суммирования по \mathbf{k} в формуле (42),

$$T_0^{(L)}(r) = \frac{3}{20} (3\pi^2)^{2/3} \rho_0^{5/3} + \frac{c^5}{32\pi^2} \left[\sqrt{1+x^2}(2x^3 - 3x) + 3 \ln |x + \sqrt{1+x^2}| \right], \quad (46)$$

где

$$x = \frac{k_F}{c}. \quad (47)$$

Для вклада малой компоненты имеем

$$T_0^{(S)}(r) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho_0^{5/3} - T_0^{(L)}(r). \quad (48)$$

При переходе от однородного электронного газа к расчету атомной RELF в приближении Дирака-Фока следует заменить постоянную плотность ρ_0 на одночастичную плотность $\rho(r)$.

В нерелятивистском приближении величина $D_0^{(nr)}(r)$ имеет смысл плотности кинетической энергии,

$$D_0^{(nr)}(r) = T_0^{(nr)}(r) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} [\rho^{(nr)}(r)]^{5/3}. \quad (49)$$

Полурелятивистская формула для вычисления функции $D_0^{(sr)}(r)$ представляет собой выражение, аналогичное уравнению (49), в котором используется релятивистская одночастичная плотность,

$$D_0^{(sr)}(r) = T_0^{(sr)}(r) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} [\rho(r)]^{5/3}. \quad (50)$$

4. Результаты и обсуждение

На рис. 1 в логарифмическом масштабе изображены релятивистская (сплошная черная кривая) и нерелятивистская (штриховая красная кривая) радиальные одночастичные плотности для атома Og, нормированные на число электронов. Конфигурация основного состояния оганесона имеет вид: $[\text{Rn}] 5f^{14}6d^{10}7s^27p^6$, где $[\text{Rn}]$ обозначает конфигурацию основного состояния атома рения. Как видно из рисунка, в обоих случаях никакой заметной разницы в структуре оболочек с квантовыми

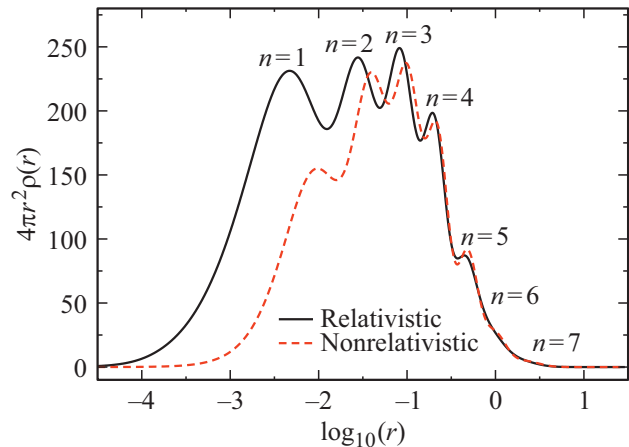


Рис. 1. Радиальная одночастичная плотность атома Og.

числами $n = 6$ и $n = 7$ не наблюдается. Это подтверждает тот факт, что анализ одночастичной плотности не дает возможности судить о степени локализации валентных электронов в тяжелых и сверхтяжелых атомах.

В данной работе мы использовали три варианта вычисления ELF. В полностью релятивистском варианте функции $D(r)$ и $D_0(r)$ вычислялись по релятивистским формулам (33) и (41) соответственно, в которых использовались релятивистские одноэлектронные функции и релятивистская одночастичная плотность, а $\eta(r)$ вычислялась по формуле (14). В полурелятивистском (semirelativistic) варианте использовались нерелятивистские выражения (39) для $D^{(sr)}(r)$ и (50) для $D_0^{(sr)}(r)$, релятивистские одноэлектронные функции и релятивистская одночастичная плотность. Соответствующая функция $\eta^{(sr)}(r)$ вычисляется по формуле

$$\eta^{(sr)}(r) = \left(1 + \left[\frac{D^{(sr)}(r)}{D_0^{(sr)}(r)} \right]^2 \right)^{-1}. \quad (51)$$

Полностью нерелятивистская функция $\eta^{(nr)}(r)$ рассчитывалась с использованием нерелятивистских выражений (38) и (49),

$$\eta^{(nr)}(r) = \left(1 + \left[\frac{D^{(nr)}(r)}{D_0^{(nr)}(r)} \right]^2 \right)^{-1}. \quad (52)$$

Впервые расчеты ELF для атома Og были выполнены в работе [12]. Полученная в этой работе кривая в точности совпадает с результатом более поздней работы [13] с учетом замены логарифмической шкалы $\log_{10}(r)$ на $\ln(r)$. В обеих работах расчеты ELF были выполнены в полурелятивистском и нерелятивистском вариантах.

На рис. 2 в логарифмическом масштабе изображены полурелятивистская $\eta^{(sr)}(r)$ и нерелятивистская $\eta^{(nr)}(r)$ функции ELF для атома Og, рассчитанные в данной работе. Здесь в отличие от графика $\rho(r)$ на рис. 1 на-

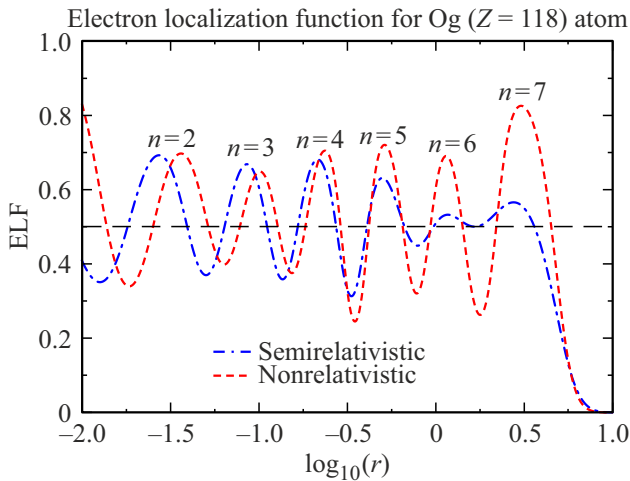


Рис. 2. Полу релятивистская $\eta^{(sr)}(r)$ (синяя штрихпунктирная линия) и нерелятивистская $\eta^{(nr)}(r)$ (штриховая красная линия) функции локализации электронов (ELF) для атома Og. Конфигурация основного состояния: [Rn] $5f^{14}6d^{10}7s^27p^6$.

блюдаются четкие максимумы ELF в области локализации отдельных оболочек, особенно в нерелятивистском варианте. Однако полу релятивистская ELF в валентной области размывается, и ее значения в отличие от нерелятивистской ELF близки к 0.5, что соответствует однородному электронному газу. На основании этого наблюдения в работе [12] был сделан вывод о том, что сильное влияние релятивистских эффектов приводит к тому, что распределение электронной плотности в валентной области атома Og близко к распределению однородного электронного газа. Однако это утверждение представляется нам недостаточно обоснованным: из того, что в какой-то области $\eta(r) = 0.5$, необязательно следует, что плотность распределения соответствует однородному электронному газу. Поэтому вывод о том, что в СТЭ отсутствует выраженная оболочечная структура в распределении валентной электронной плотности, кажется нам преждевременным.

Дополнительную информацию можно получить, анализируя другие данные, характеризующие степень локализации валентных состояний. В табл. 1 приведены релятивистские и нерелятивистские значения среднеквадратичных радиусов (Root-Mean-Square, RMS) и стандартных отклонений (Standard Deviation, STD) отдельных оболочек. Стандартное отклонение представляет собой корень из дисперсии распределения электронной плотности оболочек и характеризует ширины этих распределений. Как видно из сравнения релятивистских и нерелятивистских значений STD, заметной разницы в ширинах распределений нет, хотя согласно выводам работы [12] именно релятивистские эффекты разрушают валентную оболочечную структуру. Из этой же таблицы видно, что имеет место очень большое, порядка 11 eV, спин-орбитальное расщепление оболочек $7p$, и что энергии и среднеквадратичные радиусы

Таблица 1. Сравнение одноэлектронных энергий ϵ (eV), среднеквадратичных радиусов RMS (a.u.) и стандартных отклонений STD (a.u.) для атома Og ($Z = 118$), рассчитанных релятивистским методом Дирака-Фока и нерелятивистским методом Хартри-Фока. Релятивистские значения обозначены нижним индексом „rel“, а нерелятивистские — „nr“

Оболочка	ϵ_{rel}	ϵ_{nr}	RMS _{rel}	RMS _{nr}	STD _{rel}	STD _{nr}
$6s_{1/2}$	-8.966	-5.735	0.813	1.076	0.275	0.335
$6p_{1/2}$	-7.041	-4.369	0.854	1.143	0.294	0.362
$6p_{3/2}$	-4.210	-4.369	1.061	1.143	0.363	0.362
$6d_{3/2}$	-1.763	-2.021	1.266	1.340	0.462	0.446
$6d_{5/2}$	-1.496	-2.021	1.341	1.340	0.491	0.446
$7s_{1/2}$	-1.296	-0.774	1.839	2.560	0.647	0.832
$7p_{1/2}$	-0.736	-0.394	2.079	2.998	0.750	1.016
$7p_{3/2}$	-0.306	-0.394	2.969	2.998	1.139	1.016

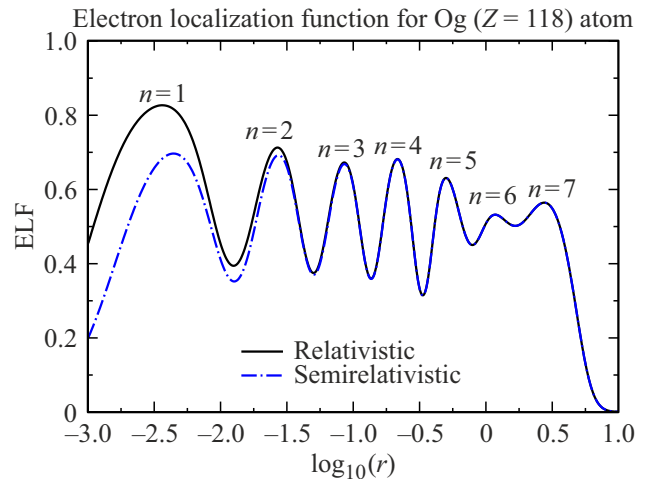


Рис. 3. Релятивистская $\eta(r)$ (сплошная черная линия) и полу релятивистская $\eta^{(sr)}(r)$ (синяя штрихпунктирная линия) функции локализации электронов (ELF) для атома Og.

оболочек $7s_{1/2}$ и $7p_{1/2}$ заметно смещаются в область оболочки $6d$. Таким образом, в релятивистском случае распределения электронных плотностей этих оболочек начинают перекрываться, что и приводит к тому, что ELF в этой области близка к 0.5. Тем не менее, как видно из таблицы, ширины распределений электронной плотности оболочек $7s_{1/2}$ и $7p_{1/2}$ уменьшаются за счет релятивистских эффектов.

На рис. 3 выполнено сравнение ELF, полученных релятивистским и полу релятивистским методами. В полу релятивистском подходе используется нерелятивистское выражение для ELF (51), в которое подставляются релятивистские одноэлектронные функции и релятивистская одноэлектронная плотность. Как видно из рисунка, существенной разницы между этими двумя подходами не наблюдается, особенно в валентной области.

На рис. 4 представлены результаты расчета релятивистской и нерелятивистской ELF для атома с зарядовым номером $Z = 121$. Конфигурация основного

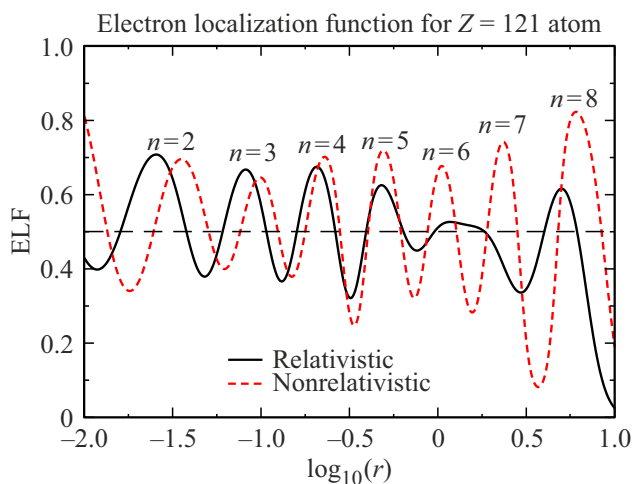


Рис. 4. Релятивистская $\eta(r)$ (сплошная черная линия) и нерелятивистская $\eta^{(nr)}(r)$ (штриховая красная линия) функции локализации электронов (ELF) для СТЭ с $Z = 121$. Конфигурация основного состояния: $[\text{Og}] 8s^2 8p^1$.

состояния этого элемента определена как $[\text{Og}] 8s^2 8p^1$. В случае СТЭ с $Z = 121$, как и для атома Og , из-за сильной контракции релятивистские оболочки $7s_{1/2}$ и $7p_{1/2}$ сдвигаются в сторону остова и начинают заметно перекрываться с областью локализации оболочки $6d$. В результате релятивистская ELF в области локализации оболочек с $n = 6$ и 7 близка к значению $\eta(r) = 0.5$, что, однако, совсем не означает, что распределение электронной плотности в этой области близко к распределению плотности однородного электронного газа. Отметим также, что менее локализованным оболочкам $8s_{1/2}$ и $8p_{1/2}$ соответствует ярко выраженный пик с большим, чем 0.5 , значением ELF.

На рис. 5 представлены графики релятивистской и нерелятивистской ELF для сверхтяжелого элемента с $Z = 164$. Согласно настоящим расчетам, конфигурация основного состояния этого элемента есть $[\text{Og}] 5g^{18} 8s^2 8p^2 6f^{14} 7d^{10}$. Как видно из рисунка, нерелятивистская ELF, включая $n = 1$, имеет восемь четких максимумов, соответствующих восьми значениям главного квантового числа для элементов 8-го периода таблицы Менделеева. Однако в релятивистском случае из-за сильной контракции валентные оболочки $ns_{1/2}$ и $np_{1/2}$ смещаются в область внешнего остова и число максимумов ELF уменьшается. Это означает, что группирование оболочек по главному квантовому числу n нарушается.

Кроме того, из рис. 6, где представлено сравнение релятивистской и полурелятивистской (semirelativistic) ELF, включая область $n = 1$, видно, что распределения электронных плотностей оболочек $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ заметно перекрываются из-за сильного уменьшения RMS радиуса оболочки $2p_{1/2}$. Это приводит к тому, что ELF в этой области принимает значение, близкое к 0.5 . Отсюда, конечно, не следует, что распределение электронной плотности таких сильносвязанных остоновых оболочек

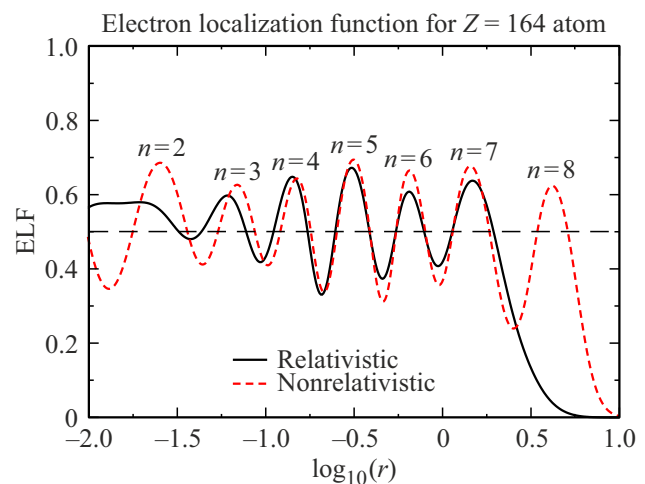


Рис. 5. Релятивистская $\eta(r)$ (сплошная черная линия) и нерелятивистская $\eta^{(nr)}(r)$ (штриховая красная линия) функции локализации электронов (ELF) для сверхтяжелого элемента с $Z = 164$. Конфигурация основного состояния: $[\text{Og}] 5g^{18} 8s^2 8p^2 6f^{14} 7d^{10}$.

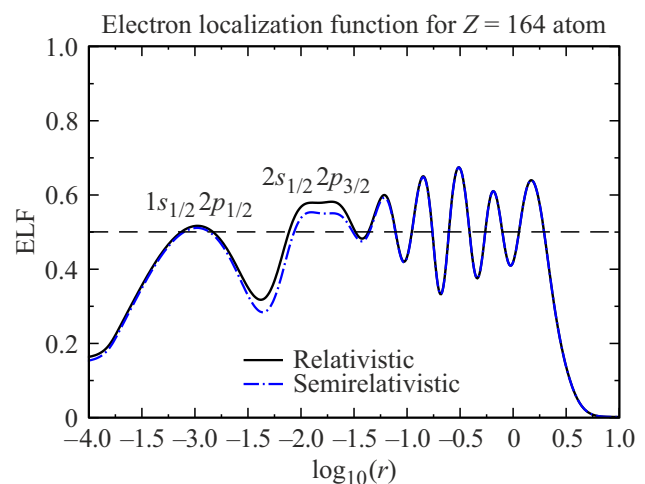


Рис. 6. Релятивистская $\eta(r)$ (сплошная черная линия) и полурелятивистская $\eta^{(sr)}(r)$ (синяя штрихпунктирная линия) функции локализации электронов (ELF) для СТЭ с $Z = 164$. Конфигурация основного состояния: $[\text{Og}] 5g^{18} 8s^2 8p^2 6f^{14} 7d^{10}$.

похоже на распределение плотности однородного электронного газа. Из этого же рисунка видно, что графики релятивистской и полурелятивистской ELF мало отличаются друг от друга, что оправдывает использование полурелятивистского приближения в расчетах ELF для СТЭ.

В табл. 2 приведены значения одноэлектронных энергий ϵ , среднеквадратичных радиусов и ширин одноэлектронных распределений для элемента с $Z = 164$, рассчитанные релятивистским методом Дирака-Фока и нерелятивистским методом Хартри-Фока. Как видно из таблицы, значение одноэлектронной энергии оболочки $2p_{1/2}$ гораздо ниже, чем энергия оболочки $2s_{1/2}$ и

Таблица 2. Сравнение одноэлектронных энергий ε (eV), среднеквадратичных радиусов RMS (a.u.) и стандартных отклонений STD (a.u.) для СТЭ с зарядом ядра $Z = 164$, рассчитанных релятивистским методом Дирака-Фока и нерелятивистским методом Хартри-Фока. Релятивистские значения обозначены нижним индексом „rel“, а нерелятивистские — индексом „nr“

Оболочка	ε_{rel}	ε_{nr}	RMS _{rel}	RMS _{nr}	STD _{rel}	STD _{nr}
$1s_{1/2}$	-770626.72	-333188.07	0.0039	0.0106	0.0028	0.0053
$2s_{1/2}$	-196253.06	-64568.81	0.0152	0.0409	0.0080	0.0156
$2p_{1/2}$	-342974.87	-63434.00	0.0054	0.0348	0.0039	0.0144
$2p_{3/2}$	-66182.23	-63434.00	0.0310	0.0348	0.0137	0.0144
$8s_{1/2}$	-64.384	-10.721	1.446	3.352	0.460	1.125
$8p_{1/2}$	-63.185	-5.991	1.378	4.198	0.447	1.450
$5g_{7/2}$	-268.365	-454.162	0.388	0.355	0.147	0.129
$5g_{9/2}$	-249.662	-454.162	0.398	0.355	0.150	0.129
$6f_{7/2}$	-64.393	-124.259	0.914	0.829	0.327	0.283
$6f_{9/2}$	-52.001	-124.259	0.966	0.829	0.349	0.283
$7d_{3/2}$	-15.957	-28.915	1.801	1.705	0.656	0.574
$7d_{5/2}$	-7.172	-28.915	2.363	1.705	0.968	0.574

гораздо ближе к энергии состояния $1s_{1/2}$. Это связано с тем, что учет распределения ядерной плотности по объему ядра гораздо сильнее влияет на энергии и средние радиусы оболочек ns , чем оболочек $np_{1/2}$. Особенно сильно этот эффект проявляется для элементов с зарядом ядра $Z > 137$, когда оболочки $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ меняются местами.

5. Заключение

Выполнено сравнение функций электронной локализации ELF, полученных релятивистским и полурелятивистским методами на примере СТЭ с $Z = 118$ (Og), $Z = 121$ и $Z = 164$. В полурелятивистском методе используется нерелятивистское выражение для ELF, в которое подставляются релятивистские одноэлектронные функции и релятивистская одноэлектронная плотность. Сравнение показывает, что существенной разницы между этими двумя подходами не наблюдается, особенно в валентной области.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что для СТЭ из-за сильных релятивистских эффектов привычная структура оболочек нарушается. Из-за сильной контракции оболочек s и p и большой величины спин-орбитального расщепления p -оболочек локализация состояний с одинаковым главным квантовым числом в одной области пространства уже может не иметь места. Это может приводить к различному числу максимумов в ELF и заметному смещению их положений в релятивистском и нерелятивистском случаях, что непосредственно может повлиять на физические и химические свойства СТЭ. Однако анализ ширины распределений электронной плотности отдельных оболочек свидетельствует о том, что делокализации отдельных электронных состояний не происходит.

Отметим также, что из того факта, что для однородного электронного газа значение ELF равно 0.5, не

следует обратное, т.е., если значение ELF близко к 0.5, то в этой области распределение электронной плотности не обязательно должно быть похожим на распределение плотности однородного электронного газа. В частности, для СТЭ с порядковым номером $Z = 164$ основные состояния $1s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ начинают заметно перекрываться, что приводит к тому, что в этой области ELF принимает значение, близкое к 0.5. Однако распределение сильносвязанных остовных электронов никак не может походить на распределение однородного электронного газа.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке РФФИ и госкорпорации „Росатом“ в рамках проекта 20-21-00098.

Приложение

A. Теорема сложения для сферических спиноров

Рассмотрим сумму сферических спиноров

$$\sum_{\mu} \Omega_{l_j \mu}^*(\mathbf{r}, \sigma) \Omega_{l_j \mu}(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{m_a, m_s a} C_{l m_a, \frac{1}{2} m_s a}^{j \mu} \times \sum_{m_b, m_s b} C_{l m_b, \frac{1}{2} m_s b}^{j \mu} Y_{l m_a}^*(\mathbf{r}) \chi_{m_s a}(\sigma) Y_{l m_b}(\mathbf{r}) \chi_{m_s b}(\sigma). \quad (A1)$$

Для произведения сферических гармоник имеет место следующее соотношение [18]:

$$Y_{l_a m_a}^*(\mathbf{r}) Y_{l_b m_b}(\mathbf{r}) = \sum_{L, M} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \times \sqrt{\frac{2l_b+1}{2l_a+1}} C_{l_b 0, L 0}^{l_a 0} C_{l_b m_b, L M}^{l_a m_a} Y_{L M}^*(\mathbf{r}), \quad (A2)$$

где ненулевой вклад дают слагаемые с четным $l_a + l_b + L$.

Учитывая соотношение ортонормированности спиновых функций,

$$\chi_{m_{s_a}}(\sigma)\chi_{m_{s_b}}(\sigma) = \sum_{m_{s_a}, m_{s_b}} \delta_{m_{s_a}\sigma} \delta_{m_{s_b}\sigma}, \quad (A3)$$

можно получить следующее равенство,

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} \Omega_{l_a j \mu}^*(\mathbf{r}, \sigma) \Omega_{l_b j \mu}(\mathbf{r}, \sigma) &= \\ &= \sqrt{\frac{2l_b + 1}{2l_a + 1}} \sum_{L, M} \sqrt{\frac{2L + 1}{4\pi}} C_{l_b 0, L 0}^{l_a 0} \\ &\times \sum_{m_a, m_b, \mu} C_{l_a m_a, \frac{1}{2}\sigma}^{j \mu} C_{l_b m_b, \frac{1}{2}\sigma}^{j \mu} C_{l_b m_b, LM}^{l_a m_a} Y_{LM}^*(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (A4)$$

Суммирование по проекциям моментов дает [18]

$$\begin{aligned} \sum_{m_a, m_b, \mu} C_{l_a m_a, \frac{1}{2}\sigma}^{j \mu} C_{l_b m_b, \frac{1}{2}\sigma}^{j \mu} C_{l_b m_b, LM}^{l_a m_a} &= (-1)^{l_b + L + j + 1/2} \\ &\times (2j + 1) \sqrt{\frac{2l_a + 1}{2}} C_{LM, \frac{1}{2}\sigma}^{\frac{1}{2}\sigma} \left\{ \begin{matrix} l_a & l_b & L \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & j \end{matrix} \right\}. \end{aligned} \quad (A5)$$

Из соотношения треугольника для коэффициентов Клебша-Гордана в правой части равенства (A5) следует, что $L = 0, 1$. В нашем случае $l_a = l_b = l$ и $L + 2l$ является четным, поэтому только $L = 0$ удовлетворяет правилу четности. Учитывая, что

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} l_a & l_b & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & j \end{matrix} \right\} &= (-1)^{l_a + j + 1/2} \frac{\delta_{l_a l_b}}{\sqrt{2(2l_a + 1)}}, \\ C_{00, \frac{1}{2}m_{s_a}}^{\frac{1}{2}m_{s_b}} &= \delta_{m_{s_a} m_{s_b}}, \end{aligned} \quad (A6)$$

можно получить

$$\sum_{\mu} \Omega_{l j \mu}^*(\mathbf{r}, \sigma) \Omega_{l j \mu}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{2} \frac{2j + 1}{4\pi}. \quad (A7)$$

Суммирование по σ приводит к теореме сложения для сферических тензоров [18],

$$\sum_{\mu, \sigma} \Omega_{l j \mu}^*(\mathbf{r}, \sigma) \Omega_{l j \mu}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{2j + 1}{4\pi}. \quad (A8)$$

В. Плотность кинетической энергии

Рассмотрим вклад $t_a^{(L)}$ большой компоненты в плотность кинетической энергии оболочки a ,

$$t_a^{(L)}(r) = \frac{1}{2} \frac{1}{2j_a + 1} \sum_{\mu_a, \sigma} |\nabla \phi_{a\mu_a}(\mathbf{r}, \sigma)|^2. \quad (B1)$$

Градиент волновой функции $\phi_{a\mu_a}(\mathbf{r}, \sigma)$ определяется выражением

$$\begin{aligned} \nabla \phi_{a\mu_a}(\mathbf{r}, \sigma) &= \nabla_q \frac{P_a(r)}{r} \Omega_{\mu_a \mu_a}(\mathbf{r}, \sigma) \\ &= \sum_{l=l_a \pm 1} \sum_{j, \mu} \sqrt{(2l_a + 1)(2j_a + 1)} (-1)^{\frac{1}{2} + j_a - l_a} \\ &\times C_{l_a 0, 10}^{l 0} C_{j_a \mu_a, 1q}^{j \mu} \left\{ \begin{matrix} j & l & \frac{1}{2} \\ l_a & j_a & 1 \end{matrix} \right\} F_{a,l}(r) \Omega_{l j \mu}(\mathbf{r}, \sigma), \end{aligned} \quad (B2)$$

где функция $F_{a,l}(r)$ определяется выражением

$$F_{a,l}(r) = \left[\frac{d}{dr} + \frac{l_a(l_a + 1) - l(l + 1)}{2r} \right] P_a(r). \quad (B3)$$

Подставим выражение (B2) в (B1) и учтем, что

$$\sum_{\mu_a, q} C_{j_a \mu_a, 1q}^{j \mu} C_{j_a \mu_a, 1q}^{j' \mu'} = \delta_{j j'} \delta_{\mu \mu'}. \quad (B4)$$

В результате получим

$$\begin{aligned} t_a^{(L)}(r) &= \frac{1}{2} (2l_a + 1) \sum_{\sigma} \sum_{l, l' = l_a \pm 1} \sum_{j, \mu} C_{l_a 0, 10}^{l 0} C_{l_a 0, 10}^{l' 0} \\ &\times \left\{ \begin{matrix} j & l & \frac{1}{2} \\ l_a & j_a & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j & l' & \frac{1}{2} \\ l_a & j_a & 1 \end{matrix} \right\} \\ &\times F_{a,l}(r) \Omega_{l j \mu}(\mathbf{r}, \sigma) F_{a,l'}(r) \Omega_{l' j \mu}(\mathbf{r}, \sigma). \end{aligned} \quad (B5)$$

Индексы l и l' принимают значения $l_a \pm 1$, а $j = j'$. Отсюда следует, что $l = l'$.

Тогда с учетом теоремы сложения для сферических спиноров (A8) получим

$$\begin{aligned} t_a^{(L)}(r) &= \frac{1}{8\pi} (2l_a + 1) \sum_{l=l_a \pm 1} [C_{l_a 0, 10}^{l 0}]^2 \\ &\times F_{a,l}^2(r) \sum_j (2j + 1) \left\{ \begin{matrix} j & l & \frac{1}{2} \\ l_a & j_a & 1 \end{matrix} \right\}^2. \end{aligned} \quad (B6)$$

Сумма по j в правой части равенства (B6) равна [18]

$$\sum_j (2j + 1) \left\{ \begin{matrix} j & l & \frac{1}{2} \\ l_a & j_a & k \end{matrix} \right\}^2 = \frac{1}{2l_a + 1}, \quad (B7)$$

что дает окончательно

$$t_a^{(L)}(r) = \frac{1}{8\pi} \sum_{l=l_a \pm 1} [C_{l_a 0, 10}^{l 0}]^2 F_{a,l}^2(r). \quad (B8)$$

С. Релятивистская функция $D_0(r)$

Релятивистская функция $D_0(r)$ для однородного электронного газа определяется выражением

$$D_0(r) = \sum_{\lambda=1, 2} w^\lambda(r) T_0^\lambda(r), \quad (C1)$$

где

$$T_0^\lambda(r) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \leq k_F} \sum_{m_s} |\nabla \phi_{\mathbf{k}m_s}^\lambda(\mathbf{r}, \sigma)|^2$$

$$= \frac{\Omega}{2(2\pi)^3} \sum_{m_s} \int_{k \leq k_f} d^3k |\nabla \phi_{\mathbf{k}m_s}^\lambda(\mathbf{r}, \sigma)|^2. \quad (C2)$$

Для вклада большой компоненты ($\lambda = 1$) имеем

$$T_0^{(L)}(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} d^3k k^2 N_k^2$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} dk k^4 \frac{E_k + c^2}{2E_k} = \frac{k_F^5}{20\pi^2} + \frac{c}{2\pi^2} \int_0^{k_F} dk \frac{k^4}{2\sqrt{c^2 + k^2}}.$$

(C3)

Интеграл по k вычисляется явно [19],

$$\int_0^{k_F} dk \frac{k^4}{\sqrt{c^2 + k^2}} = \frac{c^4}{8}$$

$$\times \left[\sqrt{1+x^2}(2x^3 - 3x) + 3 \ln|x + \sqrt{1+x^2}| \right], \quad (C4)$$

где

$$x = \frac{k_F}{c}. \quad (C5)$$

Окончательно получаем

$$T_0^{(L)}(r) = \frac{k_F^5}{20\pi^2} + \frac{c^5}{32\pi^2}$$

$$\times \left[\sqrt{1+x^2}(2x^3 - 3x) + 3 \ln|x + \sqrt{1+x^2}| \right]. \quad (C6)$$

Список литературы

- [1] E. Eliav, S. Fritzsche, U. Kaldor. Nuclear Physics A, **944**, 518 (2015).
- [2] V. Pershina. Nuclear Physics A, **944**, 578 (2015).
- [3] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, P. Pyykkö. Phys. Rev. Lett., **77**, 5350 (1996).
- [4] V. Pershina, A. Borschevsky, E. Eliav, U. Kaldor J. Chem. Phys. **129**, 144106 (2008).
- [5] V.A. Dzuba. Phys. Rev. A, **93**, 032519 (2016).
- [6] J.S.M. Ginges, V.A. Dzuba. Phys. Rev. A, **91**, 042505 (2015).
- [7] P. Schwerdtfeger, L.F. Pašteka, A. Punnett, P.O. Bowman. Nucl. Phys. A, **944**, 551 (2015).
- [8] B.G.C. Lackenby, V.A. Dzuba, V.V. Flambaum. Phys. Rev. A, **98**, 042512 (2018).
- [9] E. Eliav, A. Borschevsky, U. Kaldor. Nucl. Phys. News, **29**, 16 (2019).
- [10] V.I. Nefedov, M.B. Trzhaskovskaya, V.G. Yarzhevskii. Dokl. Phys. Chem., **408**, 149 (2006).
- [11] A.D. Becke, K.E. Edgecombe. J. Chem. Phys., **92**, 5397 (1990).
- [12] P. Jerabek, B. Schuettrumpf, P. Schwerdtfeger, W. Nazarewicz. Phys. Rev. Lett., **120**, 053001 (2018).
- [13] M.Y. Kaygorodov, Y.S. Kozhedub, I.I. Tupitsyn, V.M. Shabaev. Proceedings of Science, **353**, 36 (2019).
- [14] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O.K. Andersen, H. Preuss, H.G. von Schnering. Angewandte Chemie International Edition in English, **31**, 187 (1992).
- [15] M. Kohout, A. Savin. Int. J. Quant. Chem., **60**, 875 (1996).
- [16] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T.F. Fässler. Angewandte Chemie International Edition in English, **36**, 1808 (1997).
- [17] A. Savin. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, **727**, 127 (2005).
- [18] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, V.K. Khersonskii. *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific Publishing, Singapore, 1988) p. 514.
- [19] H.B. Dwight. *Tables of Integrals and Other Mathematical Data* (Macmillan Co., 3rd ed. 1957) p. 288.