01

Промежуточная связь в релятивистских расчетах атомов: Центр тяжести конфигурации и нерелятивистский предел

© И.И. Тупицын [1], А.Р. Саетгараев [1], Д.П. Усов [1], И.М. Савельев [1], А.В. Малышев [1,2], В.М. Шабаев [1,2]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Национальный исследовательский центр „Курчатовский Институт“ Петербургский институт ядерной физики,
Гатчина, Ленинградская область, Россия

e-mail: i.tupitsyn@spbu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2025 г.
В окончательной редакции 04.12.2025 г.
Принята к публикации 09.12.2025 г.

Представлены результаты релятивистских расчетов атомов методом Дирака-Фока в различных типах связи. Приведены замкнутые выражения для энергий атома в приближении центров тяжести конфигурации в jj- и LS-связях. На примере элементов 13-й и 14-й групп таблицы Менделеева (групп бора и углерода соответственно) показано путем сравнения с результатами расчетов в промежуточном типе связи, что структура термов этих атомов 14-й группы неправильно передается в jj-связи вплоть до Sn (Z=50) и с хорошей степенью точности воспроизводится в сверхтяжелом элементе Fl (Z=114). Продемонстрировано, что центр тяжести конфигурации в LS-связи в отличие от jj-связи имеет правильный нерелятивистский предел. Кроме того, показано, что для атомов с незамкнутыми оболочками энергии LS-термов, полученные методом Дирака-Фока в промежуточном типе связи в нерелятивистском пределе, могут незначительно отличаться от энергии этих термов, рассчитанных нерелятивистским методом Хартри-Фока. Этот эффект сопровождается понижением симметрии одноэлектронных волновых функций центрального поля.

Ключевые слова: методы Хартри-Фока и Дирака-Фока, центр тяжести конфигурации, jj-связь, LS-связь.

DOI: 10.61011/OS.2026.01.62606.8854-25

1. Введение

Расчеты энергий атомных термов с использованием базиса одноэлектронных функций Хартри-Фока (ХФ, HF, Hartree-Fock) или Дирака-Фока (ДФ, DF, Dirac-Fock), как правило, проводятся в рамках LS- или jj-схем связи. В LS-связи на первом этапе обычно выполняется расчет атома нерелятивистским одноконфигурационным методом ХФ с последующим учетом корреляционных эффектов [1]. В LS-связи релятивистские эффекты, в частности спин-орбитальное расщепление, учитываются на втором этапе методами теории возмущений. Такой подход оправдан для валентных электронов легких атомов, где малые релятивистские поправки можно рассматривать как возмущение.

В jj-связи для определения одноэлектронных волновых функций обычно используется релятивистский четырехкомпонентный метод ДФ с гамильтонианами Дирака–Кулона или Дирака–Кулона–Брейта [2,3] или их двухкомпонентные аналоги. Однако для валентных электронов в чистом виде jj-связь реализуется только в тяжелых и сверхтяжелых атомах. Это связано с тем, что несколько близких по энергии релятивистских конфигураций (в дальнейшем jj-конфигураций), соответствующих одной нерелятивистской конфигурации (в дальнейшем LS-конфигурации), сильно перемешиваются при учете конфигурационного взаимодействия. В результате расчеты атомов с открытыми оболочками в чистой jj-связи могут неправильно предсказывать порядок расположения и структуру атомных термов. Кроме того, необходимо отметить, что в общем случае jj-связь не переходит в LS-связь в нерелятивистском пределе. Для получения корректных результатов и правильного нерелятивистского предела в релятивистских расчетах атомов необходимо использовать многоконфигурационные методы, которые позволяют перемешивать различные jj-конфигурации, соответствующие одной LS-конфигурации, иными словами использовать промежуточный тип связи (IC-связь, IC-intermediate coupling).

В тех случаях когда метод ХФ или ДФ используется для определения одноэлектронных волновых функций, которые в дальнейшем играют роль одноэлектронного базиса в многоконфигурационных расчетах, обычно используется приближение центра тяжести конфигурации (ЦТК). Это приближение позволяет построить единый одноэлектронный базис для всех термов одной конфигурации. Основная идея приближения ЦТК состоит в том, что в силу сохранения следа матрицы при ее диагонализации одноконфигурационное выражение для полной энергии, полученное усреднением энергии всех термов одной конфигурации с учетом их кратности, совпадает со средним значением всех диагональных матричных элементов полного гамильтониана атома в базисе детерминантов Слэтера одной конфигурации. В результате можно получить явное выражение для полной энергии атома в терминах интегралов Слэтера–Кондона F_k и

G_k [4], варьирование которого приводит к системе интегро-дифференциальных уравнений для определения радиальных волновых функций. Отметим, что ЦТК не является дополнительным приближением для конфигураций, содержащих только один терм, т.е. для конфигураций с замкнутыми оболочками и конфигураций, содержащих один электрон или одну дырку вне замкнутых оболочек. В случае нерелятивистского метода ХФ приближение ЦТК подробно описано в работе [4]. Отметим, что в приближении ЦТК имеет место теорема Купманса [5] для атомов с любым числом незамкнутых оболочек [6].

Приближение ЦТК, которое в релятивистских расчетах методом ДФ легко обобщается на случай jj-конфигурации [2], следуя [6], будем называть jj-средним. В случае незамкнутых оболочек jj-среднее, так же как и энергии отдельных термов, может иметь неправильный нерелятивистский предел. Однако, если применить приближение ЦТК в промежуточном типе связи, т.е. усреднить по всем термам LS-конфигурации, то можно получить явное выражение для полной энергии в терминах релятивистских интегралов Слэтера–Кондона F_k и G_k [1,2], которое имеет правильный нерелятивистский предел. Такое приближение, следуя [6], будем называть релятивистским LS-средним по конфигурации. Впервые схема релятивистского LS-среднего по конфигурации была предложена в работах [7,8] и затем последовательно выведена в общем виде в [6]. В работах [9–11] схема релятивистского LS-среднего была использована для того, чтобы переписать выражение для энергии ДФ в виде, аналогичном выражению для нерелятивистской энергии ХФ, путем замены нерелятивистских параметров Кондона-Слэтера F_k и G_k на усредненные релятивистские интегралы F_k и G_k. Однако эти выражения для энергии не были представлены в общем замкнутом виде. В дальнейшем LS-среднее по конфигурации широко использовалось в релятивистских расчетах атомов (см., например, работы [12–14] и др.)

В данной работе во втором разделе мы приводим выражения для энергий в различных вариантах ЦТК, таких как нерелятивистское LS-среднее в рамках метода ХФ, jj-среднее и релятивистское LS-среднее в методе ДФ. Такие выражения, представленные в замкнутом виде и собранные вместе для разных вариантов ЦТК отсутствуют в литературе. В третьем разделе мы приводим результаты расчетов энергий релятивистских термов в jj- и в IC-связях, так же как и jj- и LS-энергий ЦТК, в атомах 13-й и 14-й групп таблицы Менделеева (группы бора и углерода соответственно). Элементы 13-й группы имеют валентную конфигурацию s^2p^1, а элементы 14-й группы — s^2p^2. В данной работе мы также рассматриваем нерелятивистский предел энергий релятивистских термов и энергий ЦТК этих атомов.

В работе использована атомная система единиц ($m_\mathrm{e} = e = \hbar = 1$).

2. Теория

Центр тяжести конфигурации

Выражение для энергии E_av в приближении ЦТК определяется как среднее значение всех термов одной или нескольких конфигураций атома с учетом их кратности, т.е.

$$E_\mathrm{av} = \frac{1}{N_\mathrm{d}} \sum_\Gamma n_\Gamma E_\Gamma, \qquad N_\mathrm{d} = \sum_\Gamma n_\Gamma, \tag{1}$$

где Γ нумерует все термы одной или нескольких конфигураций, а n_Γ – кратность (вырождение) терма Γ. Если энергии термов вычислены в едином базисе всех детерминантов Слэтера размерности N_d, которые принадлежат этим конфигурациям, то из условия сохранения следа матрицы гамильтониана $\hat{H}$ при ее диагонализации следует, что

$$E_\mathrm{av} = \frac{1}{N_\mathrm{d}} \sum_\alpha \langle \alpha | \hat{H} | \alpha \rangle. \tag{2}$$

Здесь α нумерует детерминанты Слэтера.

В дальнейшем мы будем использовать следующие обозначения. Пусть индексы A и B нумеруют оболочки нерелятивистской LS-конфигурации, а индексы a и b — подоболочки релятивистской jj-конфигурации. Число электронов на оболочках LS-конфигурации обозначим через q_A и q_B, а число электронов на подоболочках jj-конфигурации — через q_a и q_b.

Центр тяжести конфигурации в нерелятивистском методе ХФ

Выражение для энергии ЦТК в нерелятивистском методе ХФ можно записать в виде [4,6]

$$\begin{aligned} E_\mathrm{av}^\mathrm{HF} = {} & \sum_A q_A I_A^\mathrm{HF} + \frac{1}{2} \sum_A q_A (q_A - 1) F_0^\mathrm{HF}(A, A) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} q_A q_B F_0^\mathrm{HF}(A, B) \\ & + \sum_A \sum_{k>0} q_A (q_A - 1) f_k^\mathrm{HF}(A, A) F_k^\mathrm{HF}(A, A) \\ & + \sum_{A<B} \sum_k q_A q_B g_k^\mathrm{HF}(A, B) G_k^\mathrm{HF}(A, B), \end{aligned} \tag{3}$$

где коэффициенты $f_k^\mathrm{HF}(A, A)$ и $g_k^\mathrm{HF}(A, B)$ определяются выражениями

$$f_k^\mathrm{HF}(A, A) = -\frac{1}{4} \frac{4l_A + 2}{4l_A + 1} \frac{\left(C^{k0}_{l_A 0, l_A 0}\right)^2}{2k + 1},$$

$$g_k^\mathrm{HF}(A, B) = -\frac{1}{2} \frac{\left(C^{k0}_{l_A 0, l_B 0}\right)^2}{2k + 1}. \tag{4}$$

Здесь и в дальнейшем коэффициенты $C^{j\mu}_{j_1\mu_1, j_2\mu_2}$ — коэффициенты Клебша-Гордана. Коэффициенты $f_k^\mathrm{HF}(A, A)$

отличны от нуля, если k — четное, а коэффициенты $g_k^{\mathrm{HF}}(A,B)$, если l_A+l_B+k – четное. Параметр I_A^{HF} в выражении (3) представляет собой нерелятивистский радиальный матричный элемент одноэлектронной части гамильтониана, а $F_k^{\mathrm{HF}}(A,B)$ и $G_k^{\mathrm{HF}}(A,B)$ — кулоновские и обменные интегралы соответственно:

$$F_k^{\mathrm{HF}}(A,B)=\int\limits_0^\infty dr\int\limits_0^\infty dr'\rho_A(r)\,\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}\,\rho_B(r')\,dr\,dr',$$

$$G_k^{\mathrm{HF}}(A,B)=\int\limits_0^\infty dr\int\limits_0^\infty dr'\rho_{AB}(r)\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}\rho_{AB}(r')dr\,dr', \quad (5)$$

где

$$\rho_A(r)=P_A^2(r),\qquad \rho_{AB}(r)=P_A(r)\,P_B(r). \quad (6)$$

Здесь $P_A(r)$ и $P_B(r)$ — радиальные волновые функции, и $r_<=\min(r,r')$, $r_>=\max(r,r')$.

Центр тяжести jj-конфигурации в релятивистском методе ДФ

Аналогичным образом можно записать выражение для энергии ЦТК в jj-связи в рамках метода ДФ:

$$\begin{aligned}E_{\mathrm{av}}^{\mathrm{DF}}=&\sum_a q_a\,I_A^{\mathrm{DF}}+\frac{1}{2}\sum_a q_a(q_a-1)\,F_0^{\mathrm{DF}}(a,a)\\&+\frac{1}{2}\sum_{a\neq b}q_a\,q_b\,F_0^{\mathrm{DF}}(a,b)+\\&+\sum_a\sum_{k>0}q_a\,(q_a-1)\,f_k^{\mathrm{DF}}(a,a)\,F_k^{\mathrm{DF}}(a,a)\\&+\sum_{a<b}\sum_k q_a\,q_b\,g_k^{\mathrm{DF}}(a,b)\,G_k^{\mathrm{DF}}(a,b)\,,\end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned}f_k^{\mathrm{DF}}(a,a)=&-\frac{(2j_a+1)(2l_a+1)^2}{4j_a(2k+1)}\\&\times\left(C^{k0}_{l_a0,l_a0}\right)^2\left\{\begin{array}{ccc}j_a&j_a&k\\l_a&l_a&\frac12\end{array}\right\}^2,\qquad a=b\end{aligned} \quad (8)$$

и

$$\begin{aligned}g_k^{\mathrm{DF}}(a,b)=&-\frac{(2l_a+1)(2l_b+1)}{2k+1}\\&\times\left(C^{k0}_{l_a0,l_b0}\right)^2\left\{\begin{array}{ccc}j_a&j_b&k\\l_b&l_a&\frac12\end{array}\right\}^2,\qquad a\neq b.\end{aligned} \quad (9)$$

Если в формулах (8) и (9) использовать следующее выражение для $6j$-символа [15]:

$$C^{k0}_{l_a0,l_b0}\left\{\begin{array}{ccc}j_a&j_b&k\\l_b&l_a&\frac12\end{array}\right\}=\frac{1}{\sqrt{(2l_a+1)(2l_b+1)}}\,C^{k0}_{j_a\frac12,j_b-\frac12}\,, \quad (10)$$

то для коэффициентов $f_k^{\mathrm{DF}}(a,a)$ и $g_k^{\mathrm{DF}}(a,b)$ можно получить более простое выражение:

$$f_k^{\mathrm{DF}}(a,a)=-\frac{1}{2}\,\frac{2j_a+1}{2j_a}\,\frac{\left(C^{k0}_{j_a\frac12,j_a-\frac12}\right)^2}{2k+1}\,,$$

$$g_k^{\mathrm{DF}}(a,a)=-\frac{\left(C^{k0}_{j_a\frac12,j_b-\frac12}\right)^2}{2k+1}. \quad (11)$$

Здесь коэффициенты $f_k^{\mathrm{DF}}(a,a)$ также отличны от нуля, если k — четное, а коэффициенты $g_k^{\mathrm{DF}}(a,b)$, если l_a+l_b+k — четное.

Релятивистские кулоновские и обменные интегралы определяются выражением, аналогичным (5), где

$$\rho_a^{\mathrm{DF}}(r)=P_a^2(r)+Q_a^2(r)\,,$$

$$\rho_{ab}^{\mathrm{DF}}(r)=P_a(r)\,P_b(r)+Q_a(r)\,Q_b(r). \quad (12)$$

Здесь $P_a(r)$, $P_b(r)$ и $Q_a(r)$, $Q_b(r)$ — большие и малые компоненты радиальной волновой функции Дирака соответственно.

Центр тяжести LS-конфигурации в релятивистском методе ДФ

Выражение LS-среднего для энергии ДФ в промежуточном типе связи $E_{\mathrm{av}}^{\mathrm{IC}}$ можно получить, усреднив все диагональные матричные элементы (1) в базисе детерминантов Слэтера для всех jj-конфигураций, принадлежащих одной нерелятивистской LS-конфигурации. Это эквивалентно усреднению выражений jj-средних энергий (7) по всем jj-конфигурациям одной LS-конфигурации [6]:

$$\begin{aligned}E_{\mathrm{av}}^{\mathrm{IC}}=&\sum_a\widetilde{q}_a\,I_a^{\mathrm{DF}}+\frac{1}{2}\sum_a\widetilde{q}_a(\widetilde{q}_a-w_a)F_0^{\mathrm{DF}}(a,a)\\&+\sum_{a<b}\widetilde{q}_a\widetilde{q}_b\,\omega_{AB}\,F_0^{\mathrm{DF}}(a,b)\\&+\sum_a\sum_{k>0}\widetilde{q}_a(\widetilde{q}_a-w_a)\,f_k^{\mathrm{DF}}(a,a)\,F_k^{\mathrm{DF}}(a,a)\\&+\sum_{a<b}\sum_k\widetilde{q}_a\,\widetilde{q}_b\,\omega_{AB}\,g_k^{\mathrm{DF}}(a,b)\,G_k^{\mathrm{DF}}(a,b)\,,\end{aligned} \quad (13)$$

где

$$\widetilde{q}_a=\frac{2j_a+1}{4l_A+2}\,q_A\,,\qquad w_a=\frac{q_A-\widetilde{q}_a+2j_a}{4l_A+1},$$

$$\omega_{AB}=\begin{cases}\frac{4l_a+2}{4l_a+1}\,\frac{q_A-1}{q_A} & A=B.\\ 1 & A\neq B.\end{cases} \quad (14)$$

Выражение для релятивистского LS-среднего (13) можно переписать в виде, аналогичном выражению (3) для ЦТК в нерелятивистском методе ХФ. С этой целью выразим релятивистские коэффициенты $f_k^{\mathrm{DF}}(a,a)$ и

$g_k^{DF}(a,b)$ (8), (9) через нерелятивистские — $f_k^{HF}(a,a)$ и $g_k^{HF}(a,b)$ (4):

$$f_k^{DF}(a,a) = \frac{(2j_a+1)(2l_a+1)(4l_a+1)}{2j_a} \times \left\{ \begin{array}{ccc} j_a & j_a & k \\ l_a & l_a & \frac{1}{2} \end{array} \right\}^2 f_k^{HF}(A,A), \quad (15)$$

и

$$g_k^{DF}(a,b) = \frac{1}{2}(2l_a+1)(2l_b+1) \times \left\{ \begin{array}{ccc} j_a & j_b & k \\ l_b & l_a & \frac{1}{2} \end{array} \right\}^2 g_k^{HF}(A,B). \quad (16)$$

Подставив выражения (15) и (16) для коэффициентов $f_k^{DF}(a,a)$ и $g_k^{DF}(a,b)$ в (13), получим выражение для релятивистского LS-среднего, аналогичное нерелятивистской формуле (3):

$$E_{av}^{IC} = \sum_A q_A I_A^{IC} + \frac{1}{2}\sum_A q_A(q_A-1) F_0^{IC}(A,A) + \frac{1}{2}\sum_{A\neq B} q_A q_B F_0^{IC}(A,B) + \sum_A \sum_{k>0} q_A(q_A-1) f_k^{HF}(A,A) F_k^{IC}(A,A) + \sum_{A<B}\sum_k q_A q_B g_k^{HF}(A,B) G_k^{IC}(A,B), \quad (17)$$

где

$$I_A^{IC} = \sum_{a\in A} \frac{2j_a+1}{4l_a+2} I_A^{DF}. \quad (18)$$

Кулоновские $F_0^{IC}(A,B)$ и обменные $G_k^{IC}(A,B)$ интегралы, которые входят в выражение (17) имеют смысл параметров Слэтера-Кондона в промежуточном типе связи и определяются следующим образом:

$$F_0^{IC}(A,B) = \begin{cases} \sum\limits_{a\in A}\sum\limits_{b\in A} \frac{(2j_a+1-\delta_{j_a,j_b})(2j_b+1)}{(4l_A+2)(4l_A+1)} F_0^{DF}(a,b) & A=B, \\ \sum\limits_{a\in A}\sum\limits_{b\in B} \frac{(2j_a+1)(2j_b+1)}{(4l_a+2)(4l_b+2)} F_0^{DF}(a,b) & A\neq B, \end{cases} \quad (19)$$

и

$$G_k^{IC}(A,B) = \frac{1}{2}\sum_{a\in A}\sum_{b\in B}(2j_a+1)(2j_b+1) \times \left\{ \begin{array}{ccc} j_a & j_b & k \\ l_b & l_a & \frac{1}{2} \end{array} \right\}^2 G_k^{DF}(a,b),$$
$$F_k^{IC}(A,A) = G_k^{IC}(A,A). \quad (20)$$

Нерелятивистский предел центра тяжести LS-конфигурации в методе ДФ

Предположим, что в нерелятивистском пределе ($c\to\infty$) большие радиальные компоненты $P_a(r)$ и $P_b(r)$ не зависят от квантового числа j, т.е. одинаковы для всех $a\in A$ и $b\in B$ соответственно, а малые компоненты $Q_a(r)$ и $Q_b(r)$ стремятся к нулю. Тогда при $c\to\infty$ интегралы $F_k^{DF}(a,b)$ и $G_k^{DF}(a,b)$ зависят только от индексов A и B и стремятся к нерелятивистским интегралам $F_k^{HF}(A,B)$ и $G_k^{HF}(A,B)$ (5). В этом случае радиальные интегралы можно вынести за знаки сумм в выражениях (19) и (20). Используя равенства

$$\sum_{a\in A}(2j_a+1) = 4l_a+2, \qquad \sum_{b\in B}(2j_b+1) = 4l_b+2, \quad (21)$$

и соотношение нормировки для $6j$-символов [16]

$$\sum_{j_a}(2j_a+1)\left\{ \begin{array}{ccc} j_a & j_b & k \\ l_b & l_a & \frac{1}{2} \end{array} \right\}^2 = \sum_{j_a}(2j_a+1)\left\{ \begin{array}{ccc} k & j_b & j_a \\ \frac{1}{2} & l_a & l_b \end{array} \right\}^2 = \frac{1}{2l_b+1}, \quad (22)$$

можно получить

$$\sum_{a\in A}\sum_{b\in A}\frac{(2j_a+1-\delta_{j_a,j_b})(2j_b+1)}{(4l_A+2)(4l_A+1)} = 1,$$
$$\sum_{a\in A}\sum_{b\in B}\frac{(2j_a+1)(2j_b+1)}{(4l_a+2)(4l_b+2)} = 1, \quad (23)$$

и

$$\frac{1}{2}\sum_{a\in A}\sum_{b\in B}(2j_a+1)(2j_b+1)\left\{ \begin{array}{ccc} j_a & j_b & k \\ l_b & l_a & \frac{1}{2} \end{array} \right\}^2 = 1. \quad (24)$$

С учетом равенств (23) и (24) в нерелятивистском пределе промежуточной связи получим для интегралов (19) и (20)

$$F_0^{IC}(A,B) = F_0^{HF}(A,B), \qquad G_k^{IC}(A,B) = G_k^{HF}(A,B),$$
$$F_k^{IC}(A,B) = F_k^{HF}(A,B). \quad (25)$$

Таким образом, выражение (17) для энергии ЦТК в промежуточной связи в нерелятивистском пределе совпадает с выражением (3), т.е. имеет правильный нерелятивистский предел.

3. Результаты расчетов

В данной работе расчеты проводились с использованием программы [17], которая была обобщена на случай промежуточного типа связи. В этом подходе в рамках многоконфигурационного метода самосогласованного поля ДФ (МКДФ) в расчет включались все jj-конфигурации, соответствующие одной нерелятивистской LS-конфигурации.

В расчетах мы использовали модель Ферми для распределения ядерной плотности [18]. Среднеквадратичные радиусы ядер для наиболее распространенных изотопов были взяты из работы [19]. Среднеквадратичный радиус атома Fl был взят равным 6.2705 fm.

Таблица 1. *LS*-средние значения энергий атомов 14-й группы, рассчитанные методом DF со стандартным и увеличенным значениями скорости света, а также нерелятивистским методом HF

Z		DF *LS*-average $c = 137.0359991$	DF *LS*-average $c \times 10000$	HF $c = \infty$
6	C	-37.67604078	-37.6596946	-37.6596946
14	Si	-289.461336	-288.834437	-288.834437
32	Ge	-2097.47037	-2075.33148	-2075.33148
50	Sn	-6176.13021	-6022.84352	-6022.84352
82	Pb	-20913.7029	-19523.2664	-19523.2664
114	Fl	-49709.5886	-42688.1130	-42688.1130

Таблица 2. *LS*-средние значения энергий атомов 13-й группы, рассчитанные методом DF со стандартным и увеличенным значением скорости света, а также нерелятивистским методом HF

Z		DF *LS*-average $c = 137.0359991$	DF *LS*-average $c \times 10000$	HF $c = \infty$
5	B	-24.5365543	-24.5290592	-24.5290592
13	Al	-242.330751	-241.876580	-241.876580
31	Ga	-1942.56376	-1923.25348	-1923.25348
49	In	-5880.43224	-5740.10506	-5740.10506
81	Tl	-20274.8437	-18961.1412	-18961.1412
113	Nh	-48504.1069	-41806.1514	-41806.1514

В таблицах 1 и 2 представлены результаты расчетов *LS*-средних значений полных энергий атомов 14-й и 13-й групп таблицы Менделеева методами ДФ и ХФ. В третьих колонках этих таблиц приведены данные, полученные со стандартным значением скорости света ($c = 137.0359991$). В четвертых столбцах представлены результаты расчетов методом ДФ с увеличенным в 10000 раз значением скорости света. Как видно из таблиц, эти результаты находятся в очень хорошем согласии с данными, полученными нерелятивистским методом ХФ, приведенными в последних колонках табл. 1 и 2. Это сравнение свидетельствует о том, что *LS*-среднее имеет правильный нерелятивистский предел.

В таблице 3 в третьей и четвертой колонках представлены результаты расчетов энергий термов элементов 14-й группы таблицы Менделеева, рассчитанных методом ДФ в jj- и IC-связях. Валентная конфигурация этих атомов – s^2p^2. Атомными термами в *LS*-связи являются ^3P, ^1D и ^1S. Энергии этих термов отсчитаны от энергий *LS*-среднего по конфигурациям, значения которых приведены в третьем столбце табл. 1. Сравнение данных третьей и четвертой колонок табл. 3 свидетельствует о том, что вплоть до атома Sn (Z=50) включительно результаты расчетов в jj-связи совершенно неправильно передают порядок расположения и структуру атомных термов. Чистая jj-связь с неплохой точностью реализуется только в сверхтяжелом атоме Fl (Z=114).

Таблица 3. Энергии термов элементов 14-й группы, отсчитанные от энергии *LS*-среднего (табл. 1), $q^{jj}_{1/2}$ и $q^{IC}_{1/2}$ — заселенности валентной $p_{1/2}$ оболочки в jj- и IC-связях соответственно (c=137.0359991)

	Терм	DF jj	DF IC	$q^{jj}_{1/2}$	$q^{IC}_{1/2}$
C	$^3P_0$	0.0186224	-0.0290902	2.0	1.33
	$^3P_1$	-0.0290024	-0.0290024	1.0	1.00
	$^3P_2$	-0.0094026	-0.0288277	1.0	0.33
	$^1D_2$	0.0094285	0.0283610	0.0	0.66
	$^1S_0$	0.0654752	0.1100634	0.0	0.66
Si	$^3P_0$	0.0114976	-0.0204919	2.0	1.35
	$^3P_1$	-0.0201031	-0.0201031	1.0	1.00
	$^3P_2$	-0.0058443	-0.0193846	1.0	0.35
	$^1D_2$	0.0061457	0.0194045	0.0	0.65
	$^1S_0$	0.0453865	0.0754959	0.0	0.65
Ge	$^3P_0$	0.0044036	-0.0239556	2.0	1.44
	$^3P_1$	-0.0214924	-0.0214924	1.0	1.00
	$^3P_2$	-0.0023045	-0.0174993	1.0	0.41
	$^1D_2$	0.0043000	0.0192614	0.0	0.59
	$^1S_0$	0.0477715	0.0743313	0.0	0.56
Sn	$^3P_0$	-0.0085912	-0.0298937	2.0	1.59
	$^3P_1$	-0.0227756	-0.0227756	1.0	1.00
	$^3P_2$	0.0006568	-0.0140413	1.0	0.55
	$^1D_2$	0.0495462	0.0189211	0.0	0.44
	$^1S_0$	0.0042913	0.0693715	0.0	0.42
Pb	$^3P_0$	-0.0565372	-0.0682630	2.0	1.86
	$^3P_1$	-0.0348880	-0.0348879	1.0	1.00
	$^3P_2$	-0.0126826	-0.0175138	1.0	0.90
	$^1D_2$	0.0292379	0.0344964	0.0	0.10
	$^1S_0$	0.0721256	0.0823468	0.0	0.15
Fl	$^3P_0$	-0.1965942	-0.2009824	2.0	1.98
	$^3P_1$	-0.0726660	-0.0726661	1.0	1.00
	$^3P_2$	-0.0563699	-0.0570748	1.0	1.00

Степень реализации jj-связи в атомах 14-й группы можно оценить, используя заселенности релятивистских валентных $p_{1/2}$- и $p_{3/2}$-подоболочек. Заселенности $p_{1/2}$-подболочки, обозначенные через $q_{1/2}$, были рассчитаны в jj- и IC-связях. Они приведены в 5-м и 6-м столбцах табл. 3. Заселенность $p_{3/2}$ мы не приводим, поскольку она легко определяется по формуле $q_{3/2} = 2 - q_{1/2}$. Значения заселенностей jj-подоболочек являются целыми числами от нуля до двух. Как видно из сравнения данных 5-й и 6-й колонок табл. 3, в чистом виде jj-связь реализуется только для терма $^3P_1$. Это связано с тем, что полный момент $J = 1$ этого терма отличается от полных моментов всех других термов этой конфигурации, и поэтому не перемешивается с ними межэлектронным взаимодействием. Кроме того, как отмечалось ранее, jj-связь реализуется в сверхтяжелом атоме Fl.

В наших расчетах полных энергий элементов 13-й и 14-й групп наблюдается небольшой эффект пониже-

Таблица 4. Нерелятивитский предел. Энергии термов элементов 13-й группы, отсчитанные от энергии *LS*-среднего (табл. 1)

	Терм	DF DF $c = 137.0359991$	DF DF $c \times 10000$	HF ХФ
B	$^2P_{1/2}$	-0.0000620	0.0000000	0.0
	$^2P_{3/2}$	0.0000310	0.0000000	0.0
Al	$^2P_{1/2}$	-0.0003687	-0.0000113	0.0
	$^2P_{3/2}$	0.0001759	-0.0000027	0.0
Ga	$^2P_{1/2}$	-0.0024558	-0.0000440	0.0
	$^2P_{3/2}$	0.0011907	-0.0000109	0.0
In	$^3P_{1/2}$	-0.0065473	-0.0000584	0.0
	$^3P_{3/2}$	0.0032122	-0.0000145	0.0
Tl	$^3P_{1/2}$	-0.0234708	-0.0000183	0.0
	$^3P_{3/2}$	0.0115394	-0.0000735	0.0
Nh	$^3P_{1/2}$	-0.0780977	-0.0000695	0.0
	$^3P_{3/2}$	0.0378175	-0.0000171	0.0

ния энергий *LS*-термов, рассчитанных методом ДФ в нерелятивистском пределе, по сравнению с энергиями, полученными нерелятивистским методом ХФ. Это связано с тем, что пространство варьируемых функций в релятивистском методе ДФ больше, чем в методе ХФ. Даже в нерелятивистском пределе в методе ДФ функции $P_{nlj}(r)$ для разных $j = l \pm 1/2$ варьируются независимо, тогда как в методе ХФ им соответствует одна варьируемая функция $P_{nl}(r)$, одинаковая для разных j. Это обстоятельство может приводить к небольшому понижению энергии термов (за счет понижения симметрии) для атомов с незамкнутыми оболочками. Эффект понижения энергии и нарушения симметрии можно также объяснить тем, что электроны разных jj-подоболочек одной валентной оболочки по-разному поляризуют остов.

В таблице 4 приведены результаты расчетов полных энергий *LS*-термов элементов 13-й группы таблицы Менделеева. Эти энергии отсчитаны от энергий *LS*-средних, рассчитанных тем же методом и приведенных в табл. 2. Несмотря на то, что для одного электрона вне замкнутой оболочки jj-связь полностью эквивалентна IC-связи, энергии, рассчитанные методом ДФ в нерелятивистском пределе и представленные в 5-м столбце табл. 4, систематически ниже, чем равные нулю в данном случае энергии ХФ. Как отмечалось выше, это связано с различной поляризацией остова электронами $p_{1/2}$- и $p_{3/2}$-оболочек. Исключением является атом B (Z=4), который не содержит остовных p-оболочек.

4. Выводы

В данной работе мы привели замкнутые выражения для полных энергий атомов в различных типах связи. Выражение для *LS*-среднего по конфигурации в методе ДФ представлено в виде, аналогичном *LS*-среднему по конфигурации в нерелятивистском методе ХФ. Отличие состоит в том, что нерелятивистские параметры Слэтера-Костера $F_k(A, B)$ и $G_k(A, B)$ заменены на их релятивистские аналоги. Показано, что нерелятивистский предел *LS*-среднего выражения для энергии в методе ДФ совпадет с энергией ЦТК в нерелятивистском методе ХФ. Это не выполняется для *LS*-термов атомов с незамкнутыми оболочками, где в нерелятивистском пределе происходит понижение симметрии и понижение энергии по сравнению с энергией ХФ. Причина состоит в том, что различные jj-подоболочки одной валентной оболочки по-разному поляризуют остов.

В качестве иллюстрации теоретических выводов были выполнены расчеты энергий ЦТК и энергий атомных термов элементов 13-й и 14-й групп таблицы Менделеева в различных типах связи, и также в нерелятивистском пределе. Проведено сравнение с результатами нерелятивистских расчетов методом ХФ.

Финансирование работы

Настоящая работа была финансово поддержана Российским научным фондом, грант No22-62-00004, https://rscf.ru/project/22-62-00004/.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] C. Froese Fischer, T. Brage. *Computational Atomic Structure. An MCHF Approach* (CRC Press, New York, 1997). DOI: 10.1201/9781315139999
[2] I.P. Grant. Adv. Phys., **19** (82), 747 (1970). DOI: 10.1080/00018737000101191
[3] C. Froese Fischer, M. Godefroid, T. Brage, P. Jönsson, G. Gaigalas. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **49** (18), 182004 (2016). DOI: 10.1088/0953-4075/49/18/182004
[4] J.C. Slater. *Quantum Theory of Atomic Structure* (McGraw-Hill, New York, 1960).
[5] T. Koopmans. Physica, **1** (1), 104 (1934). DOI: 10.1016/S0031-8914(34)90011-2
[6] I. Lindgren, A. Rosen. Case Stud. At. Phys., **4** (3), 93 (1974).
[7] D.F. Mayers. Journal de Physique, **31** (C4), 221 (1970). DOI: 10.1051/jphyscol:1970435
[8] J.P. Desclaux, C.M. Moser, G. Verhaegen. J. Phys. B: Atom. Mol. Phys., **4** (3), 296 (1971). DOI: 10.1088/0022-3700/4/3/003
[9] F.P. Larkins. J. Phys. B: Atom. Mol. Phys., **9** (1), 37 (1976). DOI: 10.1088/0022-3700/9/1/005
[10] J. Bauchet, C. Bauche-Arnoult, E. Luc-Koenig, M. Klapisch. J. Phys. B: Atom. Mol. Phys., **15** (15), 2325 (1982). DOI: 10.1088/0022-3700/15/15/009
[11] K.G. Dyall. J. Phys. B: Atom. Mol. Phys., **18** (7), L175 (1985). DOI: 10.1088/0022-3700/18/7/001
[12] J.P. Desclaux. Atom. Data Nucl. Data Tables, **12** (4), 311 (1973). DOI: 10.1016/0092-640X(73)90020-X

[13] M.H. Chen, B. Crasemann, N. Martensson, B. Johansson. Phys. Rev. A, **31** (2), 556 (1985). DOI: 10.1103/PhysRevA.31.556
[14] I.I. Tupitsyn, N.A. Zubova, V.M. Shabaev, G. Plunien, Th. Stöhlker. Phys. Rev. A, **98** (2), 022517 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevA.98.022517
[15] A. de Shalit, I. Talmi. *Nuclear Shell Theory* (Academic Press, New York and London, 1963).
[16] Д.А. Варшалович, А.Н. Москалев, В.К. Херсонский. *Квантовая теория углового момента* (Наука, Ленинград, 1975).
[17] В.Ф. Братцев, Г.Б. Дейнека, И.И. Тупицын. Изв. АН СССР: сер. Физ., **41**, 2655 (1977) [V.F. Bratsev, G.B. Deyneka, I.I. Tupitsyn. Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. **41**, 173 (1977)].
[18] F.A. Parpia, A.K. Mohanty. Phys. Rev. A, **46** (7), 3735 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevA.46.3735
[19] I. Angeli, K.P. Marinova. Atom. Data Nucl. Data Tables, **99** (1), 69 (2013). DOI: 10.1016/j.adt.2011.12.006