Т. 90, № 1 ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯНВАРЬ — ФЕВРАЛЬ 2023
V. 90, N 1 JOURNAL OF APPLIED SPECTROSCOPY JANUARY — FEBRUARY 2023

ПРЯМЫЕ МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПЕРАТОРА ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПИН–ЧУЖАЯ ОРБИТА В КОНФИГУРАЦИЯХ С *p*- и *h*-ЭЛЕКТРОНАМИ НА ВНЕШНИХ ОБОЛОЧКАХ

Г. П. Анисимова[1], **О. А. Долматова** [2*], **И. Р. Крылов** [1*], **Г. А. Цыганкова** [1]

УДК 539.182

https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-1-5-12

[1] *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Петергоф, Россия; e-mail: i.r.krylov@gmail.com*
[2] *Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М. А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: olgadolmatova@gmail.com*

(Поступила 12 октября 2022)

Определены прямые матричные элементы оператора энергии взаимодействия спин–чужая орбита конфигураций npn'h и np5n'h. Прямые матричные элементы в совокупности с обменными предназначены для дальнейшего численного расчета параметров тонкой структуры и других характеристик атомов, в частности гиромагнитных отношений. Расчет коэффициентов при радиальных интегралах выполнен в одноконфигурационном приближении, в формализме неприводимых тензорных операторов и в двух представлениях: LSJM и представлении несвязанных моментов. Выведена формула для расчета прямых матричных элементов рассматриваемых конфигураций в представлении несвязанных моментов и проверена на матрицах небольших рангов с M = ±7 (1-го ранга) и M = ±6 (4-го ранга). Расчет остальных прямых матричных элементов выполнен для матрицы с M = 0 (12-го ранга). Полученные величины переведены в LSJM-представление с помощью матрицы коэффициентов Клебша—Гордана и проведено их сравнение с независимым расчетом в LSJM-представлении. Полное согласие прямых матричных элементов рассматриваемого взаимодействия в двух разных схемах расчета свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Ключевые слова: *матрица оператора энергии, взаимодействие спин–чужая орбита, LSJM-представление, представление несвязанных моментов.*

The direct matrix elements of the energy operator for the npn'h and np5n'h configurations are determined taking into account the spin–other-orbit interaction. Direct matrix elements, together with exchange ones, are intended for further numerical calculation of fine structure parameters and other characteristics of atoms, such as gyromagnetic ratios. The coefficients for radial integrals are calculated in the single-configuration approximation, in the formalism of irreducible tensor operators, and in two representations: LSJM and the representation of unrelated moments. A formula has been derived for calculating the direct matrix elements of the considered configurations in the representation of unrelated moments. It has been carefully tested on small rank matrices with M = ±7 (1 rank) and M = ±6 (4 rank). The calculation of all other direct matrix elements has been performed for a matrix with M = 0 (12 rank). The values obtained have been transformed into the LSJM-representation using the matrix of Clebsch–Gordan coefficients and compared with an independent calculation in the LSJM-representation. The complete agreement of direct matrix elements of the interaction considered in two different calculation schemes indicates the reliability of the results obtained.

Keywords: *energy operator matrix, spin–other-orbit interaction, LSJM-representation, unrelated moment representation.*

DIRECT MATRIX ELEMENTS OF SPIN–OTHER-ORBIT INTERACTION IN CONFIGURATIONS WITH *p* and *h* ELECTRONS IN OUTER SHELLS

G. P. Anisimova[1], **O. A. Dolmatova** [2*], **I. R. Krylov** [1*], **G. A. Tsygankova** [1] ([1] *St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia; e-mail: i.r.krylov@gmail.com;* [2] *M. A. Bonch-Bruevich St. Petersburg State University of Telecommunication, St. Petersburg, Russia; e-mail: olgadolmatova@gmail.com*)

[*] Автор, с которым следует вести переписку.

Введение. Современные методы теоретической атомной спектроскопии позволяют проводить расчеты атомных систем, необходимые для решения практических задача в различных разделах физики. При расчетах атомных систем наряду с *ab initio* методами используют различные варианты полуэмпирического расчета, который позволяет вычислить энергии уровней тонкой структуры в пределах экспериментальной ошибки измерения. Для этого важен учет в матрице оператора энергии [1, 2] малых магнитных взаимодействий, таких как спин–чужая орбита.

Высоковозбужденные конфигурации с p- и h-электронами на внешних оболочках мало исследованы, однако появляются экспериментальные энергии уровней тонкой структуры как наиболее точно измеряемые величины у некоторых элементов. В продолжение [3] построению матрицы оператора энергии конфигураций $npn'h$ и $np5n'h$ посвящена настоящая работа.

Взаимодействие спин–орбита (своя и чужая), как и взаимодействие спин–спин, является магнитным, так как соответствующие операторы энергии содержат спиновые переменные. Эти взаимодействия ответственны за расщепление уровней. Оператор энергии взаимодействия спин–орбита для двухатомных электронов имеет вид [1, 2]:

$$H^{SO} = \frac{e^2\hbar}{2m^2c^2}\left\{\frac{Z}{r_1^3}[\mathbf{r}_1\mathbf{p}_1] - \frac{1}{r_{12}^3}[\mathbf{r}_{12}\mathbf{p}_1] + \frac{2}{r_{12}^3}[\mathbf{r}_{12}\mathbf{p}_2]\right\}\mathbf{s}_1 + \frac{e^2\hbar}{2m^2c^2}\left\{\frac{Z}{r_2^3}[\mathbf{r}_2\mathbf{p}_2] - \frac{1}{r_{12}^3}[\mathbf{r}_{21}\mathbf{p}_2] + \frac{2}{r_{12}^3}[\mathbf{r}_{21}\mathbf{p}_1]\right\}\mathbf{s}_2 . \quad (1)$$

Формулу (1) можно представить в следующем виде: $H^{SO} = \xi(r_1)\left(l_1^{(1)}s_1^{(1)}\right) + \xi(r_2)\left(l_2^{(1)}s_2^{(1)}\right)$ [2], где первые слагаемые в каждой фигурной скобке — одноэлектронные двухпространственные операторы, относятся к взаимодействию спин–своя орбита. Остальные слагаемые в (1) относятся к взаимодействию спин–чужая орбита. Соответствующие операторы являются операторами момента количества движения первого электрона относительно второго и второго электрона относительно первого.

Расчет матричных элементов оператора энергии взаимодействия спин–своя орбита не представляет трудностей как в представлении несвязанных моментов, так и в *LSJM*-представлении. Кроме того, в Приложении II [2] представлена таблица коэффициентов при радиальных интегралах в матричных элементах оператора энергии спин–своя орбита для конфигураций pl с произвольным значением орбитального момента l второго электрона. Таблица проверена по формулам из [2] в двух представлениях и в конфигурациях $npn'p$ и $npn'd$, поэтому основное внимание в настоящей работе, как и в [3], уделено взаимодействию спин–чужая орбита как наиболее сложному.

Взаимодействие спин–чужая орбита — физическое взаимодействие, которое вносит вклад в энергию уровней тонкой структуры, хотя и значительно меньший по сравнению со взаимодействием спин–своя орбита. Тем не менее его необходимо учитывать в полной матрице оператора энергии для того, чтобы уменьшить невязки между расчетными и экспериментальными энергиями в численном эксперименте по определению параметров тонкой структуры полуэмпирическим методом. У многих конфигураций есть примесные уровни других конфигураций той же четности. В частности, у конфигурации $3p7h$ атома кремния примесными являются уровни конфигурации $3p7f$. В многочисленных исследованиях (см., например, [4, 5]) показано, что учет в матрице оператора энергии взаимодействия спин–чужая орбита, а также взаимодействий спин–спин и орбита–орбита позволяет получить нулевые невязки по энергиям уже в одноконфигурационном приближении, что значительно упрощает расчет параметров тонкой структуры.

В [3] рассмотрены обменные матричные элементы оператора энергии взаимодействия спин–чужая орбита конфигураций с p и h электронами на внешних оболочках. Настоящая работа посвящена прямым матричным элементам указанного взаимодействия. Как и в [3], расчет выполнен в формализме неприводимых тензорных операторов в одноконфигурационном приближении и в двух представлениях: *LSJM* и несвязанных моментов.

В *LSJM*-представлении (приближении *LS*-связи) для конфигурации $npn'h$ имеем следующие уровни тонкой структуры: $^3I_{765}$, $^1I_6$; $^3H_{654}$, $^1H_5$; $^3G_{543}$, $^1G_4$, т. е. три группы уровней с L = 6, 5, 4, по три триплетных и одному синглетному уровню для каждого значения L. В этом приближении, как и в других типах векторной связи, матрица оператора энергии разделяется по квантовому числу J (J — полный электронный момент атома). Следовательно, для рассматриваемой конфигурации имеем одну матрицу 4-го ранга (J = 5), две матрицы 3-го ранга (J = 6 и J = 4) и две матрицы 1-го ранга (J = 7 и J = 3). Невысокий ранг субматриц оператора энергии очень удобен при параметризации энергетических спектров, поскольку число уравнений для определения параметров тонкой структуры полуэмпирическим методом значительно сокращается. Также упрощается процедура численной диагонализации матриц.

Расчет прямых приведенных матричных элементов оператора энергии взаимодействия спин–чужая орбита выполнен по формуле, полученной из выражений в [2]:

$$\begin{aligned}\left\|H^{so}\right\|_{\text{пр}} = &\left[Ba'(k-1,l_1,l_1)\cdot\left(l_1\left\|C^{k-1}\right\|l_1\right)\cdot\left(l_2\left\|C^{k-1}\right\|l_2\right)\cdot\begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & k-1 \\ L & L' & 1\end{Bmatrix}+\right.\\ &\left.+(-1)^{S+S'}Ba'(k+1,l_2,l_2)\cdot\left(l_1\left\|C^{k+1}\right\|l_1\right)\cdot\left(l_2\left\|C^{k+1}\right\|l_2\right)\cdot\begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & k+1 \\ l_2 & l_2 & k \\ L & L' & 1\end{Bmatrix}\right]S_1+\\ &+\left[(-1)^{S+S'}Ba'(k-1,l_2,l_2)\cdot\left(l_1\left\|C^{k-1}\right\|l_1\right)\cdot\left(l_2\left\|C^{k-1}\right\|l_2\right)\cdot\begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & k-1 \\ l_2 & l_2 & k \\ L & L' & 1\end{Bmatrix}+\right.\\ &\left.+Ba'(k+1,l_1,l_1)\cdot\left(l_1\left\|C^{k+1}\right\|l_1\right)\cdot\left(l_2\left\|C^{k+1}\right\|l_2\right)\cdot\begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & k+1 \\ L & L' & 1\end{Bmatrix}\right]S_2.\end{aligned} \qquad (2)$$

Здесь основной параметр суммирования k принимает значения $k = 1$ и $k = 3$; S_1 — радиальный интеграл спиновых взаимодействий Марвина M_{k-1} $(nl,\ n'l')$ при $k = 1$; S_2 — интеграл Марвина M_{k-1} $(n'l',\ nl)$, $k = 1$. Для неэквивалентных электронов $M_{k-1}(nl,\ n'l') \neq M_{k-1}(n'l',\ nl)$, S_1 и S_2 — разные радиальные интегралы. Причем во второй квадратной скобке (2) остается только первое слагаемое, второе обращается в нуль из-за равенства нулю приведенного матричного элемента оператора сферической функции $(l_1C^{k+1}l_1)$. Выражения для множителей B и a' приведены в [3]. Значения приведенных матричных элементов оператора сферической функции заимствованы из Приложения 1 [2]; $9j$-символы рассчитаны по разным формулам из [6]. Прямые приведенные матричные элементы оператора энергии взаимодействия спин–чужая орбита для конфигурации $npn'h$ представлены в табл. 1 в виде коэффициентов при радиальных интегралах S_1, S_2 и S_2'. Квадратный корень в последнем столбце — общий множитель для всех элементов строки. Связь полного матричного элемента с приведенным (зависимость от квантового числа J) задается выражением (15) из [3].

Таблица 1. Прямые приведенные матричные элементы оператора энергии взаимодействия спин–чужая орбита конфигураций *npn'h*

Матричный элемент	S_1 $(k = 1)$	S_2 $(k = 1)$	S_2' $(k = 3)$	$\sqrt{\ }$
$^3I\,^3I$	0	180/13	36/13	$\sqrt{91}$
$^3H\,^3H$	198/25	18	-252/25	$\sqrt{55}$
$^3G\,^3G$	–198/25	24	252/25	$\sqrt{30}$
$^3I\,^3H$	–9/5	–27/13	–252/65	$\sqrt{65}$
$^3H\,^3G$	729/25	–9	504/25	$\sqrt{5}$
$^3H\,^1I$	13/10	17/26	42/65	$\sqrt{130}$
$^3I\,^1H$	–13/10	–17/26	–42/65	$\sqrt{130}$
$^3H\,^1G$	63/50	–21/10	84/25	$\sqrt{10}$
$^3G\,^1H$	–63/50	21/10	–84/25	$\sqrt{10}$
$^3I\,^1I$	–1	35/13	6/13	$\sqrt{182}$
$^3H\,^1H$	28/25	14/5	–42/25	$\sqrt{110}$
$^3G\,^1G$	–6/25	32/5	84/25	$\sqrt{15}$

Примечание. Невыписанные матричные элементы равны нулю.

В представлении несвязанных моментов (термин из [2]) состояния двухэлектронного атома зависят только от индивидуальных квантовых чисел отдельных электронов. Поэтому отсутствует необходимость вводить дополнительные квантовые числа, являющиеся результатом сложения моментов количества движения. В этом представлении матрица оператора энергии разделяется по магнитному квантовому числу M. Таких матриц много от 1-го до 12-го ранга. Не обязательно рассматривать все матрицы. Достаточно ограничиться самой удобной матрицей с $M = 0$ (12-го ранга), из которой можно получить матричные элементы всех 12 уровней конфигурации. В представлении несвязанных моментов волновая функция задается следующим набором квантовых чисел $\psi(l_1,l_2,s_1,s_2,m_{l1},m_{l2},m_{S1},m_{S2})$. В одноконфигурационном приближении волновые функции различаются четверкой квантовых чисел — орбитальных и спиновых проекций электронов. Выпишем их для матрицы с $M = 0$:

$$\begin{array}{rrrrr}
 & m_{l_1} & m_{l_2} & m_{s_1} & m_{s_2} \\
1. & 1 & 0 & -1/2 & -1/2 \\
2. & 0 & 0 & -1/2 & 1/2 \\
3. & -1 & 0 & 1/2 & 1/2 \\
4. & 0 & 0 & 1/2 & -1/2 \\
5. & 0 & 1 & -1/2 & -1/2 \\
6. & 1 & -1 & -1/2 & 1/2 \\
7. & 0 & -1 & 1/2 & 1/2 \\
8. & 1 & -1 & 1/2 & -1/2 \\
9. & -1 & 2 & -1/2 & -1/2 \\
10. & -1 & 1 & -1/2 & 1/2 \\
11. & 1 & -2 & 1/2 & 1/2 \\
12. & -1 & 1 & 1/2 & -1/2.
\end{array} \tag{3}$$

Здесь волновые функции пронумерованы в соответствии с нумерацией столбцов в табл. 1 из [3]. Аналогами (противоположный знак всех проекций) являются волновые функции: 1–3, 2–4, 5–7, 6–12, 8–10, 9–11. Матричные элементы, рассчитанные с этими волновыми функциями, одинаковы, поэтому количество вычислений матричных элементов оператора энергии с $M = 0$ сокращается вдвое. Это преимущество матрицы с $M = 0$ по сравнению с остальными матрицами представления несвязанных моментов. Для дырочных конфигураций p^5h (почти заполненная p-оболочка и h-электрон) в (3) необходимо изменить знак орбитальных и спиновых проекций p-электрона (m_{l1},m_{S1}). Расчет прямых матричных элементов оператора энергии взаимодействия спин–чужая орбита с волновыми функциями (3) выполнен по формуле [2]:

$$\begin{gathered}
H^{so}_{\text{пр}} = 2\sqrt{2}\left(s\left\|s^1\right\|s\right)\cdot\sum_{kK}\left[\left(2K+1\right)/\left(K+k+1\right)\right]^{1/2}\times \\
\times\left\{a\left(K,l_1,l_1\right)\cdot\left(l_1\left\|C^K\right\|l_1\right)\cdot\left(l_2\left\|C^K\right\|l_2\right)\cdot t^{kK1}_{12}\cdot\left(z^1_1+2z^1_2\right)\cdot M'_K\left(n_1l_1,n_2l_2\right)+\right. \\
\left.+a\left(K,l_2,l_2\right)\cdot\left(l_1\left\|C^K\right\|l_1\right)\cdot\left(l_2\left\|C^K\right\|l_2\right)\cdot t^{Kk1}_{12}\cdot\left(2z^1_1+z^1_2\right)\cdot M'_K\left(n_2l_2,n_1l_1\right)\right\}.
\end{gathered} \tag{4}$$

Здесь $\left(s\left\|s^1\right\|s\right)=\sqrt{\dfrac{3}{2}}$ в псевдостандартной системе фаз:

$$M'_K\left(n_1l_1,n_2l_2\right)=\begin{cases}M_{k-1}\left(n_1l_1,n_2l_2\right)\left(K=k-1\right),\\ M_{k-1}\left(n_2l_2,n_1l_1\right)\left(K=k+1\right).\end{cases} \tag{5}$$

Параметр суммирования k принимает значения: $k = 1$ и $k = 3$, параметр суммирования $K = k \pm 1$. Выражение для множителей a приведено в [3]; t_{12} — единичные орбитальные двухэлектронные операторы; z_1 и z_2 — единичные спиновые одноэлектронные операторы.

Для упрощения записи обозначим радиальные интегралы Марвина M_{k-1} в (5) следующим образом: $M_{k-1}(n_1l_1,n_2l_2) = S_1$ при $k = 1$, $M_{k-1}(n_2l_2,n_1l_1) = S_2$, $k = 1$; $M_{k-1}(n_2l_2,n_1l_1) = S_2'$ при $k = 3$. Учитывая вышеизложенное и выполняя все необходимые операции в (4), получаем рабочие формулы для вычисления прямых матричных элементов в представлении несвязанных моментов для $k = 1$ и $k = 3$:

$$
\begin{aligned}
& k=1:(-1)^{l_1+l_2+s_1-m_{l_1}-m_{l_2}-m_{s_1}}\,\delta\left(m_{s_2},m'_{s_1}\right)\left(-6\sqrt{11}\right)z_1^1\times \\
& \times\left(2\sqrt{15}t_{12}^{011}S_2+t_{12}^{101}S_1+\frac{5}{\sqrt{39}}t_{12}^{121}S_2+2\sqrt{15}t_{12}^{211}S_1\right)+ \\
& +(-1)^{l_1+l_2+s_2-m_{l_1}-m_{l_2}-m_{s_2}}\,\delta\left(m_{s_1},m'_{s_1}\right)\left(-6\sqrt{11}\right)z_2^1\times \\
& \times\left(\sqrt{15}t_{12}^{011}S_2+2t_{12}^{101}S_1+\frac{10}{\sqrt{39}}t_{12}^{121}S_2+\sqrt{15}t_{12}^{211}S_1\right), \\
& k=3:(-1)^{l_1+l_2+s_1-m_{l_1}-m_{l_2}-m_{s_1}}\,\delta\left(m_{s_2},m'_{s_2}\right)(-56)\sqrt{\frac{330}{13}}t_{12}^{231}z_1^1S'_2\;+ \\
& +(-1)^{l_1+l_2+s_2-m_{l_1}-m_{l_2}-m_{s_2}}\,\delta\left(m_{s_1},m'_{s_1}\right)(-28)\sqrt{\frac{330}{13}}t_{12}^{231}z_2^1S'_2\;.
\end{aligned}
\tag{6}
$$

Коэффициенты при радиальных интегралах S_1, S_2 и S_2', рассчитанные с волновыми функциями представления несвязанных моментов (3), приведены в табл. 2 для электронной ph и дырочной p^5h конфигураций. Для дырочной конфигурации не требуется пересчитывать тензорные произведения t_{12}. Достаточно изменить знак у слагаемых с нечетным рангом единичного орбитального оператора p-электрона t_1. Для единичных спиновых операторов используются дырочные волновые функции, у которых в (3) необходимо изменить знак спиновых проекций m_{S1}.

Т а б л и ц а 2. Прямые матричные элементы оператора энергии взаимодействия спин–чужая орбита конфигураций ph и p^5h, рассчитанные с волновыми функциями представления несвязанных моментов (3)

Матричный элемент $\lambda_i\lambda_k$	ph			p^5h			$\surd$
	S_1	S_2	S_2'	S_1	S_2	S_2'	
1-1, 3-3	3	10/13	0	-1	-10/39	0	–
5-5, 7-7	6/5	3	168/65	–2/5	–1	–56/65	–
6-6, 12-12	–4/5	–16/13	28/65	12/5	48/13	–84/65	–
8-8, 10-10	4/5	16/13	–28/65	–12/5	–48/13	84/65	–
9-9, 11-11	–21/5	72/13	–138/65	7/5	–24/13	46/65	–
1-2, 3-4	–2	10/39	0	2	–10/39	0	$\sqrt{2}$
1-4, 2-3	–1	5/39	0	–1	5/39	0	$\sqrt{2}$
1-5, 3-7	–9/10	–1/26	–56/65	3/10	1/78	56/195	$\sqrt{15}$
1-6, 3-12	–1/10	–40/39	28/195	–1/10	–38/39	28/195	$\sqrt{30}$
1-8, 3-10	–1/5	–157/78	56/195	1/5	155/78	–56/195	$\sqrt{30}$
1-9, 3-11	0	0	2/13	0	0	–2/39	$\sqrt{210}$
1-10, 3-8	3/5	0	–28/195	3/5	0	–28/195	$\sqrt{30}$
1-12, 3-6	6/5	0	–56/195	–6/5	0	56/195	$\sqrt{30}$
2-5, 4-7	1/5	–1	–56/195	1/5	–1	–56/195	$\sqrt{30}$
2-6, 4-12	–3/10	–1/78	–56/195	9/10	3/78	56/65	$\sqrt{15}$
2-7, 4-5	2/5	–2	–112/195	–2/5	2	112/195	$\sqrt{30}$
2-9, 4-11	0	4/39	4/39	0	–4/39	4/39	$\sqrt{105}$
2-10, 4-8	3/10	1/78	56/195	–9/10	–1/26	–56/65	$\sqrt{15}$
2-11, 4-9	0	2/39	8/39	0	2/39	–8/39	$\sqrt{105}$

Продолжение табл. 2

Матричный элемент $\lambda_i\lambda_k$	*ph*			p^5h			$\sqrt{}$
	S_1	S_2	S_2'	S_1	S_2	S_2'	
5-6, 7-12	0	10/13	0	0	–10/13	0	$\sqrt{2}$
5-8, 7-10	0	5/13	0	0	5/13	0	$\sqrt{2}$
5-9, 7-11	9/10	–3/26	36/65	–3/10	1/26	–12/65	$\sqrt{14}$
5-10, 7-8	–23/10	3/13	28/65	17/10	–3/13	28/65	$\sqrt{2}$
5-12, 6-7	–8/5	3/26	56/65	–2/5	3/26	–56/65	$\sqrt{2}$
6-9, 11-12	0	0	–20/13	0	0	–20/13	$\sqrt{7}$
6-11, 9-12	–2/5	–53/13	24/65	2/5	51/13	–24/65	$\sqrt{7}$
8-9, 10-11	0	0	–40/13	0	0	40/13	$\sqrt{7}$
8-11, 9-10	–1/5	–28/13	12/65	–1/5	–24/13	12/65	$\sqrt{7}$

П р и м е ч а н и е. В графе “матричный элемент” представлены только индексы *i* и *k*, соответствующие нумерации столбцов в табл. 1 из [3]. Невыписанные матричные элементы равны нулю.

Сравнение результатов расчета прямых матричных элементов в двух представлениях. Для сравнения результатов расчета прямых матричных элементов оператора энергии взаимодействия спин–чужая орбита в двух разных схемах матричные элементы представления несвязанных моментов необходимо перевести в *LSJM*-представление (приближение *LS*-связи). Перевод осуществляется с помощью унитарной матрицы коэффициентов Клебша—Гордана, приведенной в табл. 1 [3], и заключается в следующем. В матричном виде: матрица коэффициентов Клебша—Гордана умножается на матрицу представления несвязанных моментов из табл. 2, полученное произведение транспонируется и вновь умножается на матрицу коэффициентов Клебша—Гордана. В ручном варианте: коэффициенты одной строки из табл. 1 [3] попарно умножаются на коэффициенты другой строки из той же таблицы, а затем умножаются на соответствующие элементы матрицы представления несвязанных моментов из табл. 2. Полученные произведения суммируются. Обе версии перевода матричных элементов из представления несвязанных моментов в *LSJM*-представление совпадают. При таком переводе получаются полные матричные элементы. Они представлены в табл. 3 в виде коэффициентов при радиальных интегралах S_1, S_2 и S_2' с аналогичными коэффициентами для матрицы оператора энергии спин–своя орбита. Последние получены из выражений Приложения 2 [2] в приближении *LS*-связи. Видно, что квадратный корень для всех радиальных интегралов одинаковый, что является косвенным доказательством достоверности расчета прямых матричных элементов оператора энергии взаимодействия спин–чужая орбита. Если при независимом расчете в *LSJM*-представлении приведенные матричные элементы из табл. 1 умножим на коэффициенты, учитывающие зависимость от квантового числа *J* (табл. 4 в [3]), то получим в точности те же результаты, что и в табл. 3 для электронной конфигурации *ph*.

Т а б л и ц а 3. Прямые полные матричные элементы оператора энергии взаимодействия спин–чужая орбита конфигураций *ph* и p^5h

Матричный элемент	*ph*					p^5h					$\sqrt{}$
	S_1	S_2	S_2'	ξ_p	ξ_h	S_1	S_2	S_2'	ξ_p	ξ_h	
$^3I_7\,^3I_7$	0	$\frac{-180}{13}$	$\frac{-36}{13}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	0	$\frac{60}{13}$	$\frac{12}{13}$	$\frac{-1}{2}$	$\frac{5}{2}$	–
$^3I_6\,^3I_6$	0	$\frac{30}{13}$	$\frac{6}{13}$	$\frac{-1}{12}$	$\frac{-5}{12}$	0	$\frac{-10}{13}$	$\frac{-2}{13}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{-5}{12}$	–
$^3I_5\,^3I_5$	0	$\frac{210}{13}$	$\frac{42}{13}$	$\frac{-7}{12}$	$\frac{-35}{12}$	0	$\frac{-70}{13}$	$\frac{-14}{13}$	$\frac{7}{12}$	$\frac{-35}{12}$	–

Продолжение табл. 3

Матричный элемент	*ph*					p^5h					$\sqrt{\ }$
	S_1	S_2	S_2'	ξ_p	ξ_h	S_1	S_2	S_2'	ξ_p	ξ_h	
$^3H_6\,^3H_6$	$\frac{-33}{5}$	-15	$\frac{42}{5}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{29}{12}$	$\frac{11}{5}$	5	$\frac{-14}{5}$	$\frac{-1}{12}$	$\frac{29}{12}$	–
$^3H_5\,^3H_5$	$\frac{33}{25}$	3	$\frac{-42}{25}$	$\frac{-1}{60}$	$\frac{-29}{60}$	$\frac{-11}{25}$	-1	$\frac{14}{25}$	$\frac{1}{60}$	$\frac{-29}{60}$	–
$^3H_4\,^3H_4$	$\frac{198}{25}$	18	$\frac{-252}{25}$	$\frac{-1}{10}$	$\frac{-29}{10}$	$\frac{-66}{25}$	-6	$\frac{84}{25}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{-29}{10}$	–
$^3G_5\,^3G_5$	$\frac{132}{25}$	-16	$\frac{-168}{25}$	$\frac{-2}{5}$	$\frac{12}{5}$	$\frac{-44}{25}$	$\frac{16}{3}$	$\frac{56}{25}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{12}{5}$	–
$^3G_4\,^3G_4$	$\frac{-33}{25}$	4	$\frac{42}{25}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{-6}{10}$	$\frac{11}{25}$	$\frac{-4}{3}$	$\frac{-14}{25}$	$\frac{-1}{10}$	$\frac{-6}{10}$	–
$^3G_3\,^3G_3$	$\frac{-33}{5}$	20	$\frac{42}{5}$	$\frac{1}{2}$	-3	$\frac{11}{5}$	$\frac{-20}{3}$	$\frac{-14}{5}$	$\frac{-1}{2}$	-3	–
$^3I_6\,^3H_6$	$\frac{-3}{10}$	$\frac{-9}{26}$	$\frac{-42}{65}$	$\frac{-1}{12}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{3}{26}$	$\frac{14}{65}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{12}$	$\sqrt{35}$
$^3I_5\,^3H_5$	$\frac{-3}{22}$	$\frac{-45}{286}$	$\frac{-42}{143}$	$\frac{-5}{132}$	$\frac{5}{132}$	$\frac{1}{22}$	$\frac{15}{286}$	$\frac{14}{143}$	$\frac{5}{132}$	$\frac{5}{132}$	$\sqrt{143}$
$^3H_5\,^3G_5$	$\frac{729}{275}$	$\frac{-9}{11}$	$\frac{504}{275}$	$\frac{-18}{110}$	$\frac{18}{110}$	$\frac{-243}{275}$	$\frac{3}{11}$	$\frac{-168}{275}$	$\frac{18}{110}$	$\frac{18}{110}$	$\sqrt{11}$
$^3H_4\,^3G_4$	$\frac{81}{25}$	-1	$\frac{56}{25}$	$\frac{-1}{5}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{-27}{25}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{-56}{75}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{5}$	$\sqrt{6}$
$^3I_5\,^1H_5$	$\frac{-13}{330}$	$\frac{-17}{858}$	$\frac{-14}{715}$	$\frac{-1}{132}$	$\frac{-1}{132}$	$\frac{13}{110}$	$\frac{17}{286}$	$\frac{42}{715}$	$\frac{1}{132}$	$\frac{-1}{132}$	$\sqrt{130\cdot 33}$
$^3G_5\,^1H_5$	$\frac{-21}{550}$	$\frac{7}{110}$	$\frac{-28}{275}$	$\frac{3}{110}$	$\frac{3}{110}$	$\frac{63}{550}$	$\frac{-21}{110}$	$\frac{84}{275}$	$\frac{-3}{110}$	$\frac{3}{110}$	$\sqrt{330}$
$^3H_6\,^1I_6$	$\frac{13}{30}$	$\frac{17}{78}$	$\frac{14}{65}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{-13}{10}$	$\frac{-17}{26}$	$\frac{-42}{65}$	$\frac{-1}{12}$	$\frac{1}{12}$	$\sqrt{30}$
$^3H_4\,^1G_4$	$\frac{7}{50}$	$\frac{-7}{30}$	$\frac{28}{75}$	$\frac{-1}{10}$	$\frac{-1}{10}$	$\frac{-21}{50}$	$\frac{7}{10}$	$\frac{-28}{25}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{-1}{10}$	$\sqrt{30}$
$^3I_6\,^1I_6$	$\frac{1}{3}$	$\frac{-35}{39}$	$\frac{-2}{13}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{-5}{12}$	-1	$\frac{35}{13}$	$\frac{6}{13}$	$\frac{-1}{12}$	$\frac{-5}{12}$	$\sqrt{42}$
$^3H_5\,^1H_5$	$\frac{-28}{75}$	$\frac{-14}{15}$	$\frac{14}{25}$	$\frac{1}{60}$	$\frac{-29}{60}$	$\frac{28}{25}$	$\frac{14}{5}$	$\frac{-42}{25}$	$\frac{-1}{60}$	$\frac{-29}{60}$	$\sqrt{30}$
$^3G_4\,^1G_4$	$\frac{2}{25}$	$\frac{-32}{15}$	$\frac{-28}{25}$	$\frac{-1}{5}$	$\frac{-6}{5}$	$\frac{-6}{25}$	$\frac{32}{5}$	$\frac{84}{25}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{-6}{5}$	$\sqrt{5}$

П р и м е ч а н и е. Невыписанные матричные элементы равны нулю.

Как отмечено выше, дырочные конфигурации в независимом *LSJM*-представлении получить нельзя. Для них остается только результат перевода из представления несвязанных моментов в *LSJM*-представление. Однако здесь есть свои критерии проверки достоверности результатов. Как показали наши многочисленные исследования предыдущих конфигураций *pl*, матричные элементы триплет-триплет в дырочных конфигурациях в три раза меньше по сравнению с электронными, а триплет-синглет в три раза больше — все с противоположным знаком, как видно из табл. 3. Таким образом, достоверность матричных элементов табл. 3 полностью доказана.

Заключение. Определены прямые матричные элементы оператора энергии взаимодействия спин–чужая орбита. Расчет коэффициентов при радиальных интегралах выполнен в одноконфигурационном приближении, в формализме неприводимых тензорных операторов и в двух представлениях: *LSJM* и несвязанных моментов. Выведена формула для расчета рассматриваемых матричных элементов в представлении несвязанных моментов, которая тщательно проверена на матрицах небольших рангов: $M = \pm 7$ (1-й ранг) и $M = \pm 6$ (4-й ранг). По формуле рассчитаны все прямые матричные элементы указанного взаимодействия в представлении несвязанных моментов для матрицы с $M = 0$. Осуществлен перевод полученных результатов в *LSJM*-представление с помощью матрицы коэффициентов Клебша—Гордана. Для электронной конфигурации *ph* проведено сравнение с независимым расчетом в *LSJM*-представлении и доказана достоверность прямых матричных элементов оператора энергии взаимодействия спин–чужая орбита. Взаимодействие спин–орбита представлено самым большим числом радиальных интегралов: два относятся к взаимодействию спин–своя орбита (ξ_p и ξ_h), три — к прямой части рассматриваемого оператора энергии (S_1, S_2 и S_2'), три — к обменной части (S_3, S_4 и S_4').

[1] **И. И. Собельман.** Введение в теорию атомных спектров, Москва, изд-во физ.-мат. лит. (1963)

[2] **А. П. Юцис, А. Ю. Савукинас.** Математические основы теории атома, Вильнюс (1973)

[3] **Г. П. Анисимова, А. П. Горбенко, О. А. Долматова, И. Р. Крылов, Г. А. Цыганкова.** Опт. и спектр., **125**, № 4 (2018) 437—444 [**G. P. Anisimova, A. P. Gorbenko, O. A. Dolmatova, I. R. Krylov, G. A. Tsygankova.** Opt. and Spectr., **125**, N 4 (2018) 455—463]

[4] **Г. П. Анисимова, Ю. И. Анисимов, А. П. Горбенко, О. А. Долматова, И. Р. Крылов, И. Ч. Машек, Г. А. Цыганкова, М. Чоффо.** Опт. и спектр., **122**, № 4 (2017) 531—542 [**G. P. Anisimova, Yu. I. Anisimov, A. P. Gorbenko, O. A. Dolmatova, I. R. Krylov, G. A. Tsygankova, M. Tchoffo.** Opt. and Spectr., **122**, N 4 (2017) 511—522]

[5] **Г. П. Анисимова, А. П. Горбенко, О. А. Долматова, И. Р. Крылов, И. Ч. Машек, Г. А. Цыганкова, М. Чоффо.** Опт. и спектр., **123**, № 4 (2017) 491—502 [**G. P. Anisimova, A. P. Gorbenko, O. A. Dolmatova, I. R. Krylov, I. Ch. Mashek, G. A. Zygankova, M. Tchoffo.** Opt. and Spectr., **123**, N 4 (2017) 509—520]

[6] **Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский.** Квантовая теория углового момента, Ленинград, Наука (1975)